

ISSN 2415-7058

Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ
*Основан
в 1997 году*

Серия А
**Естественные
науки**

3-4/2020

Редакционная коллегия журнала «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки»

Главный редактор – д-р физ.-мат. наук, проф. **С.В. Беспалова**.

Зам. главного редактора – д-р биол. наук, проф. **О.С. Горецкий**.

Ответственный секретарь – канд. физ.-мат. наук **М.В. Фоменко**.

Члены редколлегии: д-р хим. наук, проф. **А.С. Алемасова**; д-р экон. наук., проф. **В.Н. Андриенко**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Белоусов**; доктор философии, профессор **С.В. Белый** (Тройский университет, США); д-р физ.-мат. наук, проф. **Б.В. Бондарев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вал.В. Волчков**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вит.В. Волчков**; д-р биол. наук, проф. **А.З. Глухов**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.С. Гольцев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Г.В. Горр**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Данилов**; д-р физ.-мат. наук, проф., акад. НАН Беларуси **С.А. Жданок** (Беларусь); д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р физ.-мат. наук, доц. **С.А. Мельник** (Крымский федеральный университет, РФ); д-р физ.-мат. наук, проф. **А.Г. Милославский**; д-р хим. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р физ.-мат. наук, доц. **И.А. Моисеенко**; д-р техн. наук, проф. **Ф.В. Недопекин**; д-р биол. наук, проф. **В.И. Соболев** (Крымский федеральный университет, РФ); д-р техн. наук, проф. **В.И. Сторожев**; д-р физ.-мат. наук, д-р техн. наук, проф. **В.К. Толстых**; д-р хим. наук, проф. **Т.Г. Тюрина**; д-р биол. наук, проф. **Н.Н. Ярошенко**.

The Editorial Board of the journal “Bulletin of Donetsk National University. Series A: Natural Sciences”

The Editor-in-Chief – Dr. of phys. and math., prof. **S.V. Bepalova**.

The Deputy of the Editor-in-Chief – Dr. of biol., prof. **O.S. Goretskii**.

Executive Secretary – Cand. of phys. and math. **M.V. Fomenko**.

The Members of the Editorial Board: Dr. of chem., prof. **A.S. Alemasova**; Dr. of econ., prof. **V.N. Andrienko**; Dr. of tech., prof. **V.V. Belousov**; Dr. of Philosophy, prof. **S.V. Belyi** (Troy University, USA); Dr. of phys. and math., prof. **B.V. Bondarev**; Dr. of phys. and math., prof. **Val.V. Volchkov**; Dr. of phys. and math., prof. **Vit.V. Volchkov**; Dr. of biol., prof. **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.S. Goltsev**; Dr. of phys. and math., prof. **G.V. Gorr**; Dr. of tech., prof. **V.V. Danilov**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Zhdanok** (Belarus); Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of phys. and math., docent **S.A. Melnik** (Crimean Federal University, Russian Federation); Dr. of phys. and math., prof. **A.G. Miloslavsky**; Dr. of chem., prof. **V.M. Mikhal'chuk**; Dr. of phys. and math., docent **I.A. Moiseyenko**; Dr. of tech., prof. **F.V. Nedopiokin**; Dr. of biol., prof. **V.I. Sobolev** (Crimean Federal University, Russian Federation); Dr. of tech., prof. **V.I. Storozhev**; Dr. of phys. and math., Dr. of tech., prof. **V.K. Tolstykh**; Dr. of chem., prof. **T.G. Tyurina**; Dr. of biol., prof. **N.N. Jaroshenko**.

Адрес редакции: ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
ул. Университетская, 24, г. Донецк, ДНР, 83001

Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92.

E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru **URL:** <http://donnu.ru/vestnikA>

Научный журнал «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» включен в **Перечень** рецензируемых научных изданий, в которых могут быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук (приказы МОН ДНР № 1134 от 01.11.2016 г. и № 1468 от 26.12.2017 г.) по следующим группам научных специальностей: 01.01.00 – Математика; 01.02.00 – Механика; 01.04.00 – Физика; 02.00.00 – Химические науки; 03.02.00 – Общая биология.

Журнал включен в перечень **РИНЦ** (Лицензионный договор № 378-06/2016 от 24.06.2016 г.). Информация о статьях отражается в Реферативном журнале и Базах данных **ВИНИТИ РАН** (договор о сотрудничестве от 11.04.2011 г.).

*Печатается по решению Ученого совета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
Протокол № 10 от 25.12.2020 г.*

СОДЕРЖАНИЕ

Механика

- Занько А.И.* Периодическая задача для изгиба анизотропной плиты с эллиптическими отверстиями или трещинами 3
- Моисеенко И.А.* Об одной форме представления тензоров напряжений Пиола – Кирхгофа для трансверсально-изотропных сред 11
- Стифеев Ф.Ф., Гордеев Г.Г., Фоменко С.А.* Дифференциальные уравнения движения жидкости при пуске вакуумного эрлифта 19

Химические науки

- Котенко А.А., Заречная О.М., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.* Агрегационные и сорбционные свойства дихлорида 1,3-бис-(3'-додецилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана 26
- Ломов Д.А., Абрамянц М.Г.* Дегидрирование некоторых насыщенных гетероциклических систем диметилсульфоксидом 41
- Лыга Р.И., Михальчук В.М., Тюрина Т.Г.* Формирование нанокмполитов на основе эпоксидных смол и тетраэтоксисилана 48
- Одарюк И.Д., Кравченко Е.М.* Соответствие кинетических закономерностей лакказного окисления модели Михаэлиса – Ментен 58
- Покинтелица Е.А.* Особенности кристаллизации *n*-терфенила при охлаждении из расплава 67
- Тюрина Т.Г., Завязкина Т.И.* Получение и свойства гидрогелей на основе поливинилового спирта, поли(N-винилпирролидона) и сополимера малеинового ангидрида с винилацетатом 74
- Хилько С.Л., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Невечеря О.И., Шелест В.С., Хилько А.С.* Особенности реакций этоксилирования гуминовых и ароматических кислот 82
- Щебетовская Н.В.* Плавление и кристаллизация резорцина и гидрохинона 88

Биологические науки

- Кравсун Т.И.* Вегетативные трансформации *Ambrosia artemisiifolia* L. в урбаносистемах Донбасса 96
- Романенко Т.А., Горохова А.А.* Мониторинг генотипов циркулирующих вирусов кори и краснухи в период элиминации этих инфекций 102
- Сафонов А.И.* Тканевая диагностика эмбриональных структур фитоиндикаторов Донбасса 110

Вячеслав Владимирович Белоусов (30.08.1954 – 02.06.2020) 116

Борис Владимирович Бондарев (27.03.1945 – 18.06.2020) 118

Фёдор Викторович Недопёкин (12.03.1949 – 22.10.2020) 120

CONTENTS

Mechanics

- Zan'ko A.I.* The periodic problem for bending an anisotropic plate with elliptic holes or cracks 3
- Moiseyenko I.A.* One form of representation of the Piola – Kirchhoff stress tensors for transversely isotropic media 11
- Stifeev F.F., Gordeev G.G., Fomenko S.A.* Differential equations of motion of liquid when starting a vacuum airlift 19

Chemical sciences

- Kotenko A.A., Zarechnaya O.M., Prokop'eva T.M., Mikhailov V.A.* Aggregation and sorption of 1,3-bis-(3'-dodecylimidazolium'-yl)-2-hydroximinopropane dichloride 26
- Lomov D.A., Abramyan M.G.* Dehydrogenation of certain saturated heterocyclic systems with dimethyl sulfoxide 41
- Lyga R.I., Mikhal'chuk V.M., Tyurina T.G.* Formation of nanocomposites based on epoxy resins and tetraethoxysilane 48
- Odaryuk I.D., Kravchenko E.M.* The suitability the kinetic of laccase oxidation to Michaelis – Menten model 58
- Pokyntelytsia O.A.* Some features of *p*-terphenyl crystallization by cooling from melt 67
- Tyurina T.G., Zavyazkina T.I.* Obtaining and properties of hydrogels based on polyvinyl alcohol, poly(N-vinylpyrrolidone) and poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate) 74
- Khil'ko S.L., Rogatko M.I., Makarova R.A., Semenova R.G., Nevecherya O.I., Shelest V.S., Khil'ko A.S.* Features of reactions of ethoxylation of humic and aromatic acids 82
- Shchebetovskaya N.V.* Melting and crystallization of resorcinol and hydroquinone 88

Biological sciences

- Kravsun T.I.* Vegetative transformations of *Ambrosia artemisiifolia* L. in the urban systems of Donbass 96
- Romanenko T.A., Horokhova A.A.* Monitoring of circulating genotypes of measles and rubella viruses during the period of elimination of these infections 102
- Safonov A.I.* Tissue diagnostics of embryonic structures of phytoindicators of Donbass 110
- Viacheslav Vladimirovich Belousov* (30.08.1954 – 02.06.2020) 116
- Boris Vladimirovich Bondarev* (27.03.1945 – 18.06.2020) 118
- Fedor Viktorovich Nedopekin* (12.03.1949 – 22.10.2020) 120

М Е Х А Н И К А

УДК 539.3

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ ИЗГИБА АНИЗОТРОПНОЙ ПЛИТЫ С ЭЛЛИПТИЧЕСКИМИ ОТВЕРСТИЯМИ ИЛИ ТРЕЩИНАМИ

© 2020. А.И. Занько

С использованием обобщенных комплексных потенциалов теории упругости анизотропного тела решена периодическая задача теории упругости для плиты с эллиптическими отверстиями или трещинами. Разложением голоморфных функций в ряды Лорана получены общие представления соответствующих функций для плиты с конечным числом отверстий, затем удовлетворением условиям периодичности напряженно-деформированного состояния найдены общие представления искомым комплексных потенциалов, что позволило удовлетворять граничным условиям лишь на одном контуре. Эти условия удовлетворяются обобщенным методом наименьших квадратов, что дает возможность с высокой степенью точности удовлетворять граничным условиям даже для весьма близких расстояний между отверстиями и трещинами при их любой ориентации.

Ключевые слова: анизотропная плита; периодическая задача; отверстия; трещины; концентрация изгибающих моментов.

Тонкие анизотропные плиты с отверстиями находят широкое применение в современной инженерной практике. Под действием внешних усилий около отверстий таких плит могут возникать высокие концентрации напряжений, которые весьма велики при наличии большого количества отверстий. Все это нужно учитывать при проектировании конструкций с элементами в виде тонких плит с отверстиями.

В данной статье обобщенным методом наименьших квадратов (ОМНК) решена периодическая задача для плиты с эллиптическими отверстиями или трещинами. Проведены численные исследования распределения моментов и изменения коэффициентов интенсивности моментов (КИМ).

Решение задачи для плиты с конечным числом отверстий. Рассмотрим вначале отнесенную к прямоугольной декартовой системе координат Oxy бесконечную анизотропную плиту, занимающую многосвязную область S (рис. 1), ограниченную контурами произвольно расположенных эллиптических отверстий L_l ($l=1, \mathcal{L}$) с полуосями a_l, b_l , центрами в точках (x_{0l}, y_{0l}) и углами наклонов φ_l полуосей a_l к оси Ox . На контурах отверстий действуют изгибающие моменты или они подкреплены. На бесконечности заданы моменты $M_x^\infty, M_y^\infty, H_{xy}^\infty$.

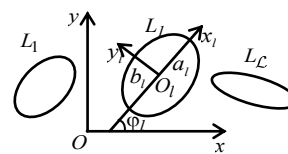


Рис. 1

Определение напряженно-деформированного состояния (НДС) рассматриваемой плиты сводится к нахождению комплексных потенциалов [1–3]

$$W'_k(z_k) = \Gamma_k z_k + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_{kln} a_{kln},$$

где Γ_k – постоянные, определяемые из системы уравнений

$$\begin{aligned} 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \Gamma_k &= C_{11} M_x^\infty + C_{21} M_y^\infty + C_{31} H_{xy}^\infty, \\ 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \mu_k \Gamma_k &= C_{12} M_x^\infty + C_{22} M_y^\infty + C_{32} H_{xy}^\infty, \\ 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \mu_k^2 \Gamma_k &= C_{13} M_x^\infty + C_{23} M_y^\infty + C_{33} H_{xy}^\infty, \quad 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \frac{1}{\mu_k} \Gamma_k = 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{11} &= (2D_{22}D_{66} - 2D_{26}^2) / \Delta_1, \quad C_{21} = (2D_{16}D_{26} - 2D_{12}D_{66}) / \Delta_1, \\ C_{31} &= (2D_{12}D_{26} - 2D_{16}D_{22}) / \Delta_1, \quad C_{12} = (D_{12}D_{26} - D_{16}D_{22}) / \Delta_1, \\ C_{22} &= (D_{12}D_{16} - D_{11}D_{26}) / \Delta_1, \quad C_{32} = (D_{11}D_{22} - D_{12}^2) / \Delta_1, \\ C_{13} &= (2D_{16}D_{26} - 2D_{12}D_{66}) / \Delta_1, \quad C_{23} = (2D_{11}D_{66} - 2D_{16}^2) / \Delta_1, \\ C_{33} &= (2D_{12}D_{16} - 2D_{11}D_{26}) / \Delta_1, \\ \Delta_1 &= \begin{vmatrix} D_{11} & 2D_{16} & D_{12} \\ D_{12} & 2D_{26} & D_{22} \\ D_{16} & 2D_{66} & D_{26} \end{vmatrix}; \end{aligned}$$

μ_k ($k=1, 2$) – корни характеристического уравнения

$$D_{22}\mu^4 + 4D_{26}\mu^3 + 2(D_{12} + 2D_{66})\mu^2 + 4D_{16}\mu + D_{11} = 0;$$

$D_{ij} = b_{ij}D_0$ – жесткости материала, в которых

$$\begin{aligned} b_{11} &= (a_{22}a_{66} - a_{26}^2) / \Delta, \quad b_{12} = (a_{16}a_{26} - a_{12}a_{66}) / \Delta, \\ b_{16} &= (a_{12}a_{26} - a_{16}a_{22}) / \Delta, \quad b_{22} = (a_{11}a_{66} - a_{16}^2) / \Delta, \\ b_{26} &= (a_{12}a_{16} - a_{26}a_{11}) / \Delta, \quad b_{66} = (a_{11}a_{22} - a_{12}^2) / \Delta, \\ \Delta &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{16} \\ a_{12} & a_{22} & a_{26} \\ a_{16} & a_{26} & a_{66} \end{vmatrix}; \end{aligned}$$

$D_0 = 2h^3/3$; h – полутолщина плиты;

$$\varphi_{kln} = 1 / \zeta_{kl}^n; \tag{1}$$

ζ_{kl} – переменные, определяемые из конформных отображений

$$z_k = z_{kl} + R_{kl} \left(\zeta_{kl} + \frac{m_{kl}}{\zeta_{kl}} \right)$$

внешности единичного круга $|\zeta_{kl}| \geq 1$ на внешности контуров L_{kl} , соответствующих контурам L_l при аффинных преобразованиях

$$z_k = x + \mu_k y,$$

причем

$$\begin{aligned} z_{kl} &= x_{0l} + \mu_k y_{0l}, \\ R_{kl} &= \frac{a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) + ib_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)}{2}, \\ m_{kl} &= \frac{a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) - ib_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)}{2R_{kl}}; \end{aligned} \quad (2)$$

a_{kln} – неизвестные коэффициенты рядов Лорана, определяемые из граничных условий на контурах отверстий, которые в случае многосвязных плит удобнее использовать в дифференциальной форме, не содержащей постоянных слагаемых в этих условиях.

Последние условия на контуре L_p ($p = \overline{1, \mathcal{L}}$) имеют вид [1–3]

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 g_{kpi} \delta_{k,s} W_k''(z_k) = \frac{df_{pi}(t)}{ds} \quad (i=1, 2), \quad (3)$$

в котором $\delta_{k,s} = dz_k/ds$, а также

$$g_{kp1} = \frac{p_k}{\mu_k}, \quad g_{kp2} = q_k, \quad \frac{df_{p1}}{ds} = -m_p \frac{dy}{ds} - c_p \frac{dx}{ds}, \quad \frac{df_{p2}}{ds} = -m_p \frac{dx}{ds} + c_p \frac{dy}{ds};$$

$$p_k = D_{11} + 2D_{16}\mu_k + D_{12}\mu_k^2, \quad q_k = D_{12} + 2D_{26}\mu_k + D_{22}\mu_k^2$$

в случае загруженного контура L_p ,

$$g_{kp1} = 1, \quad g_{kp2} = \mu_k, \quad \frac{df_{p1}(t)}{ds} = 0, \quad \frac{df_{p2}(t)}{ds} = 0,$$

если контур L_p жестко защемлен или жестко подкреплён. При этом

$$W_k''(z_k) = \Gamma_k + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kln}(z_k); \quad (4)$$

$$\varphi'_{kln}(z_k) = -\frac{n}{R_{kl} \zeta_{kl}^{n-1} (\zeta_{kl}^2 - m_{kl})}. \quad (5)$$

После определения постоянных a_{kln} функции $W_k'(z_k)$ будут известными и по ним можно вычислять в любой точке плиты основные характеристики изгиба по формулам

$$(M_x, M_y, H_{xy}) = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 (p_k, q_k, r_k) W_k''(z_k); \quad (6)$$

$$r_k = D_{16} + 2D_{66}\mu_k + D_{26}\mu_k^2$$

и моменты

$$M_n = M_x \sin^2 \theta + M_y \cos^2 \theta - 2H_{xy} \sin \theta \cos \theta,$$

$$M_s = M_x \cos^2 \theta + M_y \sin^2 \theta + 2H_{xy} \sin \theta \cos \theta,$$

$$H_{ns} = (M_y - M_x) \sin \theta \cos \theta + H_{xy} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)$$

на произвольных площадках с нормалью n и касательной s . При этом, если некоторый контур отверстия L_l переходит в прямолинейный разрез (трещину или жесткое линейное

включение), то для его концов можно вычислить и коэффициенты интенсивности моментов (КИМ) k_{1M}^{\pm} и k_{2M}^{\pm} по формулам [4]

$$k_{1M}^{\pm} = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left[p_k \sin^2 \varphi_l + q_k \cos^2 \varphi_l - 2r_k \sin \varphi_l \cos \varphi_l \right] M_k ,$$

$$k_{2M}^{\pm} = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left[(q_k - p_k) \cos \varphi_l \sin \varphi_l + r_k \left(\cos^2 \varphi_l - \sin^2 \varphi_l \right) \right] M_k ,$$

в которых

$$M_k = \mp \frac{\sqrt{a_l}}{2R_{kl}} \sum_{n=1}^{\infty} (\pm 1)^n n a_{kln} ,$$

знаки + и – у КИМ в локальной системе координат $O_l x_l y_l$ относятся к правому и левому концам разреза соответственно.

Периодическая задача для плиты с эллиптическими отверстиями или трещинами. Пусть теперь плита имеет бесконечное число одинаковых и одинаково ориентированных эллиптических отверстий с контурами L_l ($l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) с центрами вдоль одной прямой (рис. 2), принимаемой за ось Ox прямоугольной системы координат Oxy с началом в центре отверстия с контуром L_0 , называемого основным. Обозначим полуоси эллипсов через a, b , угол наклона полуоси a к оси Ox – через φ , расстояние между центрами соседних отверстий – через h_x . Контур отверстия одинаково нагружены самоуравновешенными внешними усилиями, на бесконечности плита находится под действием моментов M_x^{∞} , M_y^{∞} , H_{xy}^{∞} .

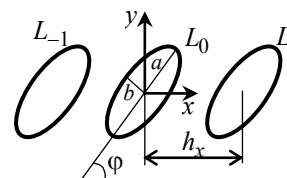


Рис. 2

В этом случае комплексные потенциалы и их производные примут вид

$$W'_k(z_k) = \Gamma_k z_k + \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_{kln} a_{kln} , \quad W''_k(z_k) = \Gamma_k + \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \varphi'_{kln} a_{kln} ,$$

где $\varphi_{kln}(z_k)$ и $\varphi'_{kln}(z_k)$ – функции, вычисляемые по формулам (1) и (5), ζ_{kl} – переменные, определяемые из неявных зависимостей

$$z_k = z_{kl} + R_k \left(\zeta_{kl} + \frac{m_k}{\zeta_{kl}} \right), \quad \varphi'_{kln}(z_k) = - \frac{n}{R_k \zeta_{kl}^{n-1} (\zeta_{kl}^2 - m_k)} , \quad (7)$$

причем $z_{kl} = lh_x$; R_k, m_k – величины, вычисляемые по формулам (2), в которых нужно опускать в индексах номер l .

В силу периодичности напряженного состояния значения моментов в точках z_k и $z_k + h_x$ будут одинаковыми. Тогда из равенств (6) следует, что $W''_k(z_k) = W''_k(z_k + h_x)$, а следовательно, по (4)

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kln}(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kln}(z_k + h_x) \quad (8)$$

Из равенств (7) следует, что

$$\zeta_{kl}(z_k + h_x) = \zeta_{kl+1}(z_k), \quad \varphi'_{kln}(z_k + h_x) = \varphi'_{kl+1,n}(z_k). \quad (9)$$

Подставляя выражения (9) в (8) и переобозначая индексы суммирования, находим

$$\sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kln}(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi'_{kl+1,n}(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kl-1,n} \varphi'_{kln}(z_k).$$

Сравнивая в этом равенстве коэффициенты при одинаковых функциях $\varphi'_{kln}(z_k)$, будем иметь $a_{kln} = a_{kl-1,n} = a_{kn}$. Тогда для комплексных потенциалов и их производных окончательно будем иметь

$$W'_k(z_k) = \Gamma_k z_k + \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn} \psi_{kn}(z_k), \quad W''_k(z_k) = \Gamma_k + \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn} \psi'_{kn}(z_k), \quad (10)$$

где

$$\psi_{kn}(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \varphi_{kln}(z_k), \quad \psi'_{kn}(z_k) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} \varphi'_{kln}(z_k).$$

Теперь для определения неизвестных постоянных a_{kn} нужно удовлетворять граничным условиям (3) лишь на одном из контуров, например, на контуре центрального отверстия L_0 . На остальных контурах в силу периодичности комплексных потенциалов, граничные условия будут удовлетворены автоматически. Граничным условиям (3) будем удовлетворять обобщенным методом наименьших квадратов. Для этого выберем на контуре L_0 систему точек $M_{m0}(x_{m0}, y_{m0})$ ($m = \overline{1, M_0}$), в которых удовлетворим соответствующим граничным условиям, подставив в них функции (10). Тогда для определения неизвестных постоянных a_{kn} получим следующую систему линейных алгебраических уравнений:

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \sum_{n=1}^{\infty} g_{k0i} \delta_{k,s} \psi'_{kn}(t_{km}) a_{kn} = \frac{df_{0i}(t_m)}{ds} - 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 g_{k0i} \delta_{k,s} \Gamma_k \quad (m = \overline{1, M_0}; i = 1, 2) \quad (11)$$

Систему (11) будем решать с использованием сингулярных разложений [5, 6].

Описание результатов численных исследований. Были проведены численные исследования напряженного состояния плиты из изотропного материала алюминий [7] (материал М1) и сильно анизотропного материала (по общепринятой терминологии «степень анизотропии» определяется степенью отличия отношения a_{11}/a_{22} от 1) углепластик HMS/DX209 [8] с мягкими волокнами вдоль оси Ox (материал М3). Технические постоянные этих материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Материал	$E_1 \cdot 10^{-4}$, МПа	$E_2 \cdot 10^{-4}$, МПа	$G_{12} \cdot 10^{-4}$, МПа	ν_{12}	ν_{21}
М1	7,100	7,100	2,840	0,250	0,250
М3	0,600	18,880	0,270	0,010	0,300

При проведении численных исследований количество членов в рядах (10) по n и количество точек M_0 на контуре L_0 , в которых удовлетворялись граничные условия при получении систем уравнений (11), увеличивались до тех пор, пока граничные условия на контуре не удовлетворялись с достаточно высокой степенью точности (модуль абсолютной погрешности не превышал 10^{-2}). Как показали численные исследования, для такого удовлетворения граничным условиям в рассмотренных задачах в зависимости от близости концентраторов напряжений друг к другу достаточно было оставлять от 10 до 50 членов в рядах (10) по n и на контуре L_0 выбирать от 100 до 500 «коллокационных» точек.

В табл. 2 для плиты с периодическим рядом круговых отверстий радиуса a_0 ($b_0 = a_0$) вдоль оси Ox при действии моментов на бесконечности интенсивности m ($M_y^\infty = m$) в зависимости от центрального угла θ , отсчитываемого от положительного направления оси Ox , и от отношения c/a_0 , где c – расстояние между контурами ($c = h_x - 2a_0$), приведены значения нормальных моментов M_s/m вблизи контура L_0 на площадках, перпендикулярных к контуру, а на рис. 3 изображены графики распределения этих моментов. Сплошные и штриховые линии рисунка относятся к плите из материалов М3 и М1 соответственно. Данные для $c/a_0 = \infty$ соответствуют случаю плиты с одним отверстием.

Таблица 2

Материал	θ , рад.	c/a_0						
		∞	10	2	1	0,5	0,1	0,01
М1	0	1,769	1,813	2,330	3,190	5,032	19,277	144,203
	$\pi/12$	1,666	1,675	1,835	2,185	3,000	7,411	11,565
	$\pi/6$	1,385	1,361	1,207	1,126	1,124	1,308	1,002
	$\pi/4$	1,000	0,956	0,644	0,411	0,195	-0,112	-0,212
	$\pi/3$	0,615	0,568	0,255	0,050	-0,119	-0,301	-0,246
	$5\pi/12$	0,334	0,299	0,092	-0,025	-0,107	-0,167	-0,070
	$\pi/2$	0,231	0,223	0,183	0,169	0,167	0,178	0,201
М3	0	3,793	3,834	4,270	4,931	6,370	20,655	188,310
	$\pi/12$	2,818	2,854	3,231	3,798	4,982	11,814	21,872
	$\pi/6$	0,756	0,768	0,894	1,071	1,381	2,265	2,720
	$\pi/4$	0,207	0,209	0,229	0,254	0,292	0,367	0,392
	$\pi/3$	0,134	0,133	0,127	0,123	0,122	0,128	0,132
	$5\pi/12$	0,131	0,129	0,116	0,107	0,102	0,103	0,110
	$\pi/2$	0,133	0,131	0,116	0,107	0,102	0,103	0,111

Из данных табл. 2 и рис. 3 следует, что наибольшая концентрация изгибающих моментов наблюдается вблизи контура отверстия в зоне между контурами. Значения моментов в этой зоне резко растут с приближением контуров друг к другу (с уменьшением отношения c/a_0), особенно в точке, соединяющей линии центров,

соответствующей углу $\theta = 0$. При этом значения моментов вблизи точки, соответствующей углу $\theta = \pi/2$ изменяются незначительно.

Чем выше «степень анизотропии» материала плиты, тем выше уровень концентрации изгибающих моментов. Правда, при сближении отверстий друг с другом это влияние уменьшается, но все время остается большим. При $c/a_0 > 10$ влияние одних отверстий на напряженное состояние около других незначительно, им можно пренебречь и считать плиту ослабленной лишь одним отверстием.

Исследованиями установлено, что при уменьшении отношения b_0/a_0 полуосей эллипсов значения моментов в окрестности конца большой полуоси растут, стремясь к бесконечности. При $b_0/a_0 < 10^{-3}$ эллипсы можно считать трещинами и вычислять для них КИМ.

Как показывают расчеты, при сближении трещин друг с другом в случае изгиба плиты с трещинами расположенными вдоль оси Ox моментами интенсивности m вдоль направления оси Oy значения КИМ k_{1M}^{\pm} ($k_{2M}^{\pm} = 0$) растут. Так, для значений отношения c/a_0 , равных 10; 2; 1; 0,5; 0,1; 0,01, значения k_{1M}^{\pm} получились такими: 1,0114; 1,1222; 1,2611; 1,4814; 2,2982; 3,9104. Эта зависимость изображена графиком на рис. 4. Заметим, что для такого расположения трещин и действия моментов значения КИМ не зависят от анизотропии материала.

Несколько другое положение в случае бесконечного ряда трещин поперек оси Oy параллельных оси Ox . В табл. 3 приведены значения КИМ k_{1M}^{\pm} ($k_{2M}^{\pm} = 0$) для вершин трещин, а на рис. 5 изображены эти значения.

Как видно, с приближением трещин друг к другу значения k_{1M}^{\pm} уменьшаются. На значения k_{1M}^{\pm} значительно влияет

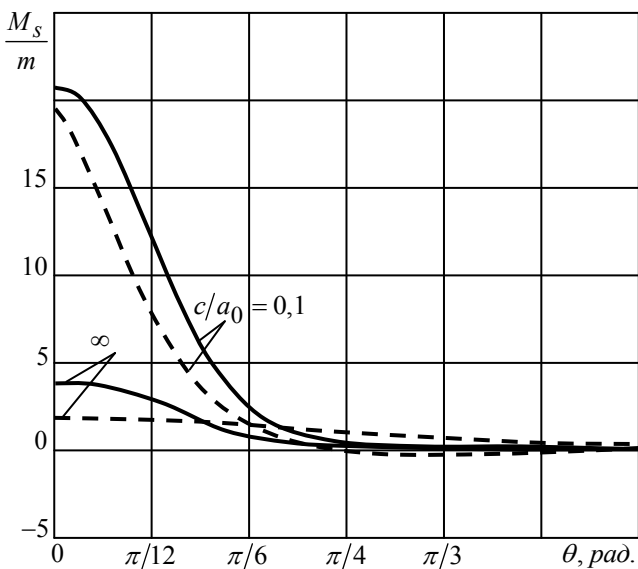


Рис. 3

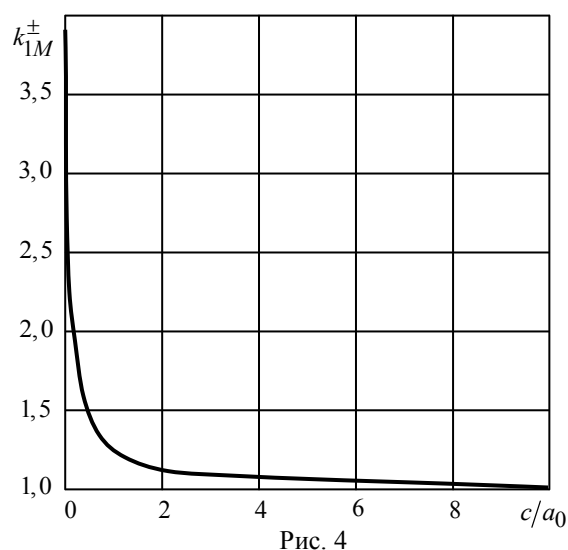


Рис. 4

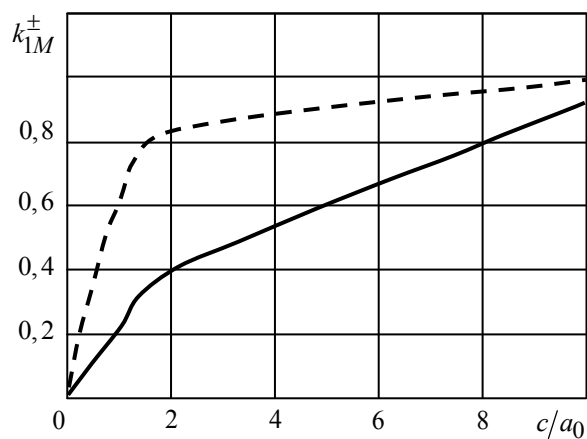


Рис. 5

Таблица 3

Материал	c/a_0						
	∞	10	2	1	0,5	0,1	0,01
М1	1,000	0,991	0,829	0,599	0,360	0,088	0,018
М3	1,000	0,927	0,398	0,217	0,114	0,028	0,011

анизотропия материала, причем чем ближе трещины к друг другу, тем сильнее это влияние, при $c/a_0 > 10$ или $c/a_0 < 0,1$ это влияние незначительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лехницкий С. Г. Анизотропные пластинки / С. Г. Лехницкий. – М.: Гостехиздат, 1957. – 463 с.
2. Меглинский В. В. Некоторые задачи изгиба тонких многосвязных анизотропных плит / В. В. Меглинский // Некоторые задачи теории упругости о концентрации напряжений и деформации упругих тел. – 1967. – № 3. – С. 97–127.
3. Калоеров С. А. Комплексные потенциалы теории изгиба многосвязных анизотропных плит / С. А. Калоеров // Теорет. и прикладная механика. – 2012. – № 4 (50). – С. 115 – 136.
4. Калоеров С. А. Определение коэффициентов интенсивности напряжений, индукции и напряженности для многосвязных электроупругих анизотропных сред / С. А. Калоеров // Прикладная механика. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 56–62.
5. Воеводин В. В. Вычислительные основы линейной алгебры / В. В. Воеводин. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
6. Форсайт Дж. Машинные методы математических вычислений / Дж. Форсайт, М. Малькольм, К. Моулер. – М.: Мир, 1969. – 280 с.
7. Савин Г. Н. Распределение напряжений около отверстий / Г. Н. Савин. – К.: Наук. думка, 1968. – 888 с.
8. Композиционные материалы: Справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др. Под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

Поступила в редакцию 12.08.2020 г.

THE PERIODIC PROBLEM FOR BENDING AN ANISOTROPIC PLATE WITH ELLIPTIC HOLES OR CRACKS

A.I. Zan`ko

Using the theory of generalized complex potentials theory of elasticity for anisotropic body solved periodic problem elasticity of the plate with elliptical holes or cracks. Decomposition holomorphic functions in Laurent series obtained general representation of the corresponding functions of the plate with a finite number of holes, then satisfaction of periodicity conditions the stress-strain state is found general representations of the desired complex potentials that it allowed to satisfy the boundary conditions on only one circuit. These conditions are satisfied by the generalized least squares method, which makes it possible to satisfy the boundary conditions with a high degree of accuracy even for very close distances between holes and cracks in any orientation.

Key words: anisotropic plate, periodic problem, holes, cracks, concentration of bending moments.

Занько Алена Игоревна

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: a.zanko@donnu.ru

Zan`ko Alyona Igorevna

Donetsk National University, Donetsk, DPR.
E-mail: a.zanko@donnu.ru

УДК 539.3:534.1

**ОБ ОДНОЙ ФОРМЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕНЗОРОВ НАПРЯЖЕНИЙ
ПЬОЛА – КИРХГОФА ДЛЯ ТРАНСВЕРСАЛЬНО-ИЗОТРОПНЫХ СРЕД**© 2020. *И.А. Моисеенко*

В статье обсуждается инвариантная формулировка трансверсально-изотропной гиперупругости. Рассматривается модель упругого деформирования трансверсально-изотропных сред, учитывающая факторы физической и геометрической нелинейности. Построены соотношения для первого и второго тензоров напряжений Пьола – Кирхгофа в унифицированной форме для декартовой и цилиндрической систем координат. Соотношения получены на основе предложенной инвариантной формы представления упругого потенциала с квадратичными и кубическими членами по компонентам тензора деформаций. Соотношения записаны с использованием четырнадцати независимых упругих констант второго и третьего порядка трансверсально-изотропного материала.

Ключевые слова: трансверсально-изотропная гиперупругость; нелинейная упругость; цилиндрические координаты; разложения тензоров напряжений Пьола – Кирхгофа.

Введение. Упругие тела цилиндрической геометрии представляют собой важнейший по фундаментальной и прикладной значимости класс объектов математического моделирования в механике деформируемых сред. Наличие актуальных для исследования вопросов механики цилиндрических деформируемых тел связано со сложностями теоретического анализа многих типов ранее сформулированных задач данного класса в неклассической постановке с учетом специфических факторов усложнения физико-механических свойств, в частности таких, как учет определенных типов анизотропии механических свойств материалов, комплексный учет свойств геометрической и физической нелинейности в процессах деформирования рассматриваемых объектов. Учет последних двух факторов в задачах механики изотропных сред имеет большую историю, как теоретических, так и экспериментальных исследований. Здесь следует указать на наиболее применяемые модели, основанные на различных формах представления упругого потенциала через инварианты тензора деформаций. Это такие модели как Джона, Муни, Мурнагана, Сетха, Синьйорини, Хазановича, Трелоара. При переходе к рассмотрению анизотропных сред следует особо выделить поперечно-изотропные материалы, которые характеризуются тем свойством, что имеют одно предпочтительное направление в каждой точке и обладают симметрией вращения относительно предпочтительной оси. Согласно континуальной теории Спенсера для анизотропного твердого тела [1] общий вид функции энергии деформации трансверсально изотропных материалов должен быть функцией пяти инвариантов. Предлагаемые в литературе трансверсально-изотропные функции энергии деформации часто основаны на прямом распространении теории малых деформаций на случай конечных деформаций путем замены тензора линейных деформаций тензором деформаций Грина [2]. Наборы физически мотивированных инвариантов тензора деформации для общего представления упругого потенциала в случае трансверсально-изотропных сред были предложены и исследованы преимущественно с целью решения обратных задач, в частности, указанные подходы представлены в работах [3–8]. В литературе также достаточно широко отражено применение общих инвариантных представлений трансверсально-изотропных функций энергии для моделирования биологических мягких тканей с использованием метода

конечных элементов, например, в работах [9, 10]. Вместе с тем следует отметить, что в литературе не известны примеры конкретных значений упругих констант трансверсально-изотропных материалов порядков выше чем третьего. В этой связи основной целью данной статьи является установление актуальной для физически и геометрически нелинейной постановки задач механики деформируемого твердого тела в декартовой и цилиндрической системах координат явной инвариантной формы скалярной функции энергии с квадратичными и кубическими членами по упругим деформациям, а также независимыми упругими константами второго и третьего порядка трансверсально-изотропного материала, обеспечивающей унифицированное для указанных координатных систем явное представление компонент, применяемых в нелинейной упругости тензоров напряжений.

Исходные соотношения и обозначения. Вводятся обозначения для третьего порядка квадратных матриц $\tilde{\mathbf{A}}$ и вектор-столбцов $\hat{\mathbf{B}}$, их элементов соответственно $(\tilde{\mathbf{A}})_{ij}$ и $(\hat{\mathbf{B}})_i$, а также их определений соответственно

$$\tilde{\mathbf{A}} = \left[(\tilde{\mathbf{A}})_{ij} \right] = \begin{bmatrix} (\tilde{\mathbf{A}})_{11} & (\tilde{\mathbf{A}})_{12} & (\tilde{\mathbf{A}})_{13} \\ (\tilde{\mathbf{A}})_{21} & (\tilde{\mathbf{A}})_{22} & (\tilde{\mathbf{A}})_{23} \\ (\tilde{\mathbf{A}})_{31} & (\tilde{\mathbf{A}})_{32} & (\tilde{\mathbf{A}})_{33} \end{bmatrix}, \quad \hat{\mathbf{B}} = \left[(\hat{\mathbf{B}})_i \right] = \begin{bmatrix} (\hat{\mathbf{B}})_1 \\ (\hat{\mathbf{B}})_2 \\ (\hat{\mathbf{B}})_3 \end{bmatrix},$$

В ортонормированной системе координат вводятся обозначения для тензоров первого ранга (векторов) $\vec{\mathbf{b}}$ и второго ранга \mathbf{A} , а также для их компонент соответственно $(\vec{\mathbf{b}})_i$ и $(\mathbf{A})_{ij}$. Вводятся также следующие обозначения

$$\mathbf{A} = \left[(\mathbf{A})_{ij} \right] = \left[\tilde{\mathbf{A}} \right], \quad \vec{\mathbf{b}} = \left[(\vec{\mathbf{b}})_i \right] = \left[\hat{\mathbf{B}} \right],$$

где $\tilde{\mathbf{A}} = \left[(\mathbf{A})_{ij} \right]$ и $\hat{\mathbf{B}} = \left[(\vec{\mathbf{b}})_i \right]$ – матрица и вектор-столбец, элементы которых являются компонентами соответственно тензора \mathbf{A} и вектора $\vec{\mathbf{b}}$. Очевидна справедливость соотношений

$$\begin{aligned} (\mathbf{A} \pm \mathbf{B})_{ij} &= (\tilde{\mathbf{A}} \pm \tilde{\mathbf{B}})_{ij}, & (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})_{ij} &= (\tilde{\mathbf{A}} \tilde{\mathbf{B}})_{ij}, & (\mathbf{A}^{-1})_{ij} &= (\tilde{\mathbf{A}}^{-1})_{ij}, & (\mathbf{A}^T)_{ij} &= (\tilde{\mathbf{A}}^T)_{ij}, \\ (\mathbf{A} \cdot \vec{\mathbf{b}})_i &= (\tilde{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{B}})_i, & (\vec{\mathbf{b}} \cdot \mathbf{A})_i &= (\tilde{\mathbf{A}}^T \hat{\mathbf{B}})_i. \end{aligned}$$

В механике деформируемого твердого тела при постановке задач с учетом физической и геометрической нелинейности широко используются определяемые в декартовой системе координат $Ox_1x_2x_3$ такие величины [11]: вектор перемещений $\vec{\mathbf{u}}$; тензоры градиентов перемещений и деформаций соответственно

$$\mathbf{G} = \left[g_{ij} \right] = \left[\frac{\partial (\vec{\mathbf{u}})_i}{\partial x_j} \right], \quad \mathbf{F} = \left[f_{ij} \right] = \mathbf{1} + \mathbf{G}, \quad (1)$$

где $\mathbf{1}$ – тензорная единица, изотропный тензор второго ранга с единичной матрицей $\tilde{\mathbf{I}}$ его компонент $(\mathbf{1})_{ij} = (\tilde{\mathbf{I}})_{ij} = \delta_{ij}$ (символ Кронекера); нелинейный симметричный тензор деформаций Грина

$$\mathbf{E} = \llbracket \varepsilon_{ij} \rrbracket = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} - \mathbf{1}) = \frac{1}{2}(\mathbf{G} + \mathbf{G}^T + \mathbf{G}^T \cdot \mathbf{G}); \quad (2)$$

для рассматриваемых неполярных материалов симметричный тензор истинных напряжений Коши $\Sigma = \llbracket \sigma_{ij} \rrbracket$; несимметричный первый $\mathbf{S} = \llbracket s_{ij} \rrbracket$ и симметричный второй $\mathbf{T} = \llbracket t_{ij} \rrbracket$ тензоры напряжений Пиола – Кирхгофа. Исходя из предположения, что среда считается гиперупругой [11], вводится также представление удельной внутренней энергии упругого деформирования, как аналитической функции $U(\varepsilon_{\alpha\beta})$ компонент тензора деформаций Грина \mathbf{E} . Разложение в ряд Тейлора функции $U(\varepsilon_{\alpha\beta})$ рассматривается в окрестности некоторой «точки» с нулевыми координатами $\varepsilon_{\alpha\beta} = 0$, что обеспечивает равенство нулю двух первых членов указанного ряда [12, 13]. Учитывая отсутствие известных в литературе примеров значений тензорных коэффициентов в указанном разложении $U(\varepsilon_{\alpha\beta})$ для трансверсально-изотропных материалов ранга выше шестого, далее представление рядом Тейлора потенциала $U(\varepsilon_{\alpha\beta})$ ограничивается сохранением только квадратичных и кубических членов по деформациям. В результате получается базовое для дальнейших построений соотношение

$$U(\varepsilon_{\alpha\beta}) = \frac{1}{2} C_{ijmn} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{mn} + \frac{1}{6} C_{ijmkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{mn} \varepsilon_{kl}. \quad (3)$$

Здесь тензорные коэффициенты C_{ijmn} и C_{ijmkl} определяются через упругие константы материала среды в обозначениях Фойгта соответственно второго $C_{ijmn} = c_{\mu\nu}$ и третьего $C_{ijmkl} = c_{\mu\nu\zeta}$ порядка.

На основе представления для упругого потенциала (3) с учетом упорядоченных пар, образованных первым тензором напряжений Пиола – Кирхгофа \mathbf{S} и тензором градиентов деформаций \mathbf{F} , а также вторым тензором напряжений Пиола-Кирхгофа \mathbf{T} и тензором деформаций Грина \mathbf{E} далее используются определения [13]

$$s_{ij} = \frac{\partial U}{\partial f_{ji}} = \frac{\partial U}{\partial g_{ji}}, \quad t_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (i, j = \overline{1, 3}), \quad (4)$$

а также соотношения связи

$$\mathbf{S} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^T = J \mathbf{F}^{-1} \cdot \Sigma, \quad J = \det(\tilde{\mathbf{F}}) \quad (J \neq 0). \quad (5)$$

Инвариантная форма упругого потенциала. Симметричный тензор второго ранга \mathbf{E} в трехмерном пространстве описывается его тремя первыми алгебраическими инвариантами

$$\begin{aligned} I_1 &= tr(\mathbf{E}) = \varepsilon_{ii} = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}, \\ I_2 &= tr(\mathbf{E}^2) = \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ji} = (\varepsilon_{11})^2 + (\varepsilon_{22})^2 + (\varepsilon_{33})^2 + 2(\varepsilon_{12})^2 + 2(\varepsilon_{13})^2 + 2(\varepsilon_{23})^2, \\ I_3 &= tr(\mathbf{E}^3) = \varepsilon_{ij} \varepsilon_{jk} \varepsilon_{ki} = (\varepsilon_{11})^3 + (\varepsilon_{22})^3 + (\varepsilon_{33})^3 + 6\varepsilon_{12}\varepsilon_{23}\varepsilon_{13} + \\ &+ 3\varepsilon_{11}((\varepsilon_{12})^2 + (\varepsilon_{13})^2) + 3\varepsilon_{22}((\varepsilon_{12})^2 + (\varepsilon_{23})^2) + 3\varepsilon_{33}((\varepsilon_{13})^2 + (\varepsilon_{23})^2). \end{aligned} \quad (6)$$

Далее рассматривается модель нелинейного упругого деформирования трансверсально изотропной среды в декартовой системе координат $Ox_1x_2x_3$, ось Ox_3 которой коллинеарна оси изотропии (предпочтительному направлению) трансверсально изотропного материала. Тензорные коэффициенты C_{ijmn} и C_{ijmnl} в соотношении (3) для поперечно-изотропной среды выражаются соответственно через пять независимых упругих констант второго $c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44}$ и девять независимых упругих констант третьего $c_{111}, c_{112}, c_{113}, c_{123}, c_{133}, c_{144}, c_{155}, c_{344}, c_{333}$ порядка [14]. Симметрия упругих констант c_{ij} и c_{ijk} для трансверсально-изотропных материалов описана в работах [14, 15].

Наряду с декартовой $Ox_1x_2x_3$ вводится в рассмотрение также связанная соотношениями

$$x_1 = r \cos(\theta), \quad x_2 = r \sin(\theta), \quad x_3 = z \quad (7)$$

цилиндрическая система координат $Or\theta z$. Поскольку материал считается трансверсально изотропным, следовательно, его свойства неразличимы во всех направлениях, ортогональных предпочтительному направлению в неискаженной эталонной конфигурации. Для гиперупругого твердого тела, характеризующегося функцией удельной внутренней энергии упругого деформирования, фактор поперечной изотропии требует, чтобы указанная функция энергии была инвариантом относительно преобразования симметрии, определяемого матрицей вращения $\tilde{\mathbf{R}}$ вокруг оси $Ox_3 \equiv Oz$. Указанная матрица задается формулой

$$\tilde{\mathbf{R}} = \begin{bmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) & 0 \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\tilde{\mathbf{R}}\tilde{\mathbf{R}}^T = \tilde{\mathbf{1}}, \det(\tilde{\mathbf{R}}) = 1). \quad (8)$$

Вводятся обозначения для матриц с компонентами тензора деформаций \mathbf{E} в декартовой и цилиндрической системах координат соответственно

$$\tilde{\mathbf{E}}_{car} \equiv \tilde{\mathbf{E}}, \quad \tilde{\mathbf{E}}_{cyl} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{rr} & \varepsilon_{r\theta} & \varepsilon_{rz} \\ \varepsilon_{\theta r} & \varepsilon_{\theta\theta} & \varepsilon_{\theta z} \\ \varepsilon_{zr} & \varepsilon_{z\theta} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}. \quad (9)$$

Ограничиваясь далее только рассмотрением задаваемого $\tilde{\mathbf{R}}$ (8) вращением, в дополнение к инвариантам (6) с учетом обозначений (9) на основании соотношения

$$\tilde{\mathbf{E}}_{cyl} = \tilde{\mathbf{R}}\tilde{\mathbf{E}}_{car}\tilde{\mathbf{R}}^T \quad (10)$$

согласно [1] определяются еще два независимых инварианта, которые, в частности, могут быть записаны в таком виде

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{zz}, \quad (\varepsilon_{13})^2 + (\varepsilon_{23})^2 = (\varepsilon_{rz})^2 + (\varepsilon_{\theta z})^2. \quad (11)$$

Значит, рассматривая только декартовую $Ox_1x_2x_3$ и цилиндрическую $Or\theta z$ системы координат, для представления в них симметричного тензора деформаций \mathbf{E} с учетом соотношений (6), (11) определяются пять независимых трансверсально-изотропных инвариантов, которые допустимо представить так:

$$\begin{aligned}
 \widehat{I}_1 &= \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} = \varepsilon_{rr} + \varepsilon_{\theta\theta}, & \widehat{I}_2 &= \varepsilon_{33} = \varepsilon_{zz}, \\
 \widehat{I}_3 &= \varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - (\varepsilon_{12})^2 = \varepsilon_{rr}\varepsilon_{\theta\theta} - (\varepsilon_{r\theta})^2, \\
 \widehat{I}_4 &= (\varepsilon_{13})^2 + (\varepsilon_{23})^2 = (\varepsilon_{rz})^2 + (\varepsilon_{\theta z})^2, \\
 \widehat{I}_5 &= 2\varepsilon_{12}\varepsilon_{13}\varepsilon_{23} - \varepsilon_{11}(\varepsilon_{23})^2 - \varepsilon_{22}(\varepsilon_{13})^2 = 2\varepsilon_{r\theta}\varepsilon_{rz}\varepsilon_{\theta z} - \varepsilon_{rr}(\varepsilon_{\theta z})^2 - \varepsilon_{\theta\theta}(\varepsilon_{rz})^2.
 \end{aligned} \quad (12)$$

Трансверсально-изотропные инварианты (12) связаны с алгебраическими инвариантами (6) соотношениями

$$I_1 = \widehat{I}_1 + \widehat{I}_2, \quad I_2 = \widehat{I}_1^2 + \widehat{I}_2^2 - 2\widehat{I}_3 + 2\widehat{I}_4, \quad I_3 = \widehat{I}_1^3 + \widehat{I}_2^3 + 3(\widehat{I}_1 + \widehat{I}_2)\widehat{I}_4 - 3\widehat{I}_1\widehat{I}_3 + 3\widehat{I}_5. \quad (13)$$

На основании соотношений (3), (12) и свойств симметрии упругих констант c_{ij} и c_{ijk} для трансверсально-изотропных материалов [14, 15] получается представление упругого потенциала $U(\varepsilon_{\alpha\beta})$ через трансверсально-изотропные инварианты (12) следующего вида

$$\begin{aligned}
 U(\widehat{I}_\alpha) &= a_1\widehat{I}_1^2 + a_2\widehat{I}_1\widehat{I}_2 + a_3\widehat{I}_2^2 + a_4\widehat{I}_3 + a_5\widehat{I}_4 + \\
 &+ b_1\widehat{I}_1^3 + b_2\widehat{I}_1^2\widehat{I}_2 + b_3\widehat{I}_1\widehat{I}_2^2 + b_4\widehat{I}_2^3 + b_5\widehat{I}_1\widehat{I}_3 + b_6\widehat{I}_1\widehat{I}_4 + b_7\widehat{I}_2\widehat{I}_3 + b_8\widehat{I}_2\widehat{I}_4 + b_9\widehat{I}_5,
 \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\begin{aligned}
 a_1 &= c_{11}/2, & a_2 &= c_{13}, & a_3 &= c_{33}/2, & a_4 &= c_{12} - c_{11}, & a_5 &= 2c_{44}, \\
 b_1 &= c_{111}/6, & b_2 &= c_{113}/2, & b_3 &= c_{133}/2, & b_4 &= c_{333}/6, & b_5 &= (c_{112} - c_{111})/2, \\
 b_6 &= 2c_{155}, & b_7 &= c_{123} - c_{113}, & b_8 &= 2c_{344}, & b_9 &= 2(c_{155} - c_{144}).
 \end{aligned} \quad (15)$$

Для представленных в работе [16] второго и третьего порядка упругих констант трансверсально-изотропных металлов, полученных при температуре 300 K , в таблице 1 приведены значения коэффициентов a_j ($j = \overline{1,5}$) и b_j ($j = \overline{1,9}$), пронормированные параметром $c_* = 10^{10} \text{ H м}^{-2}$.

Таблица 1

Коэф-фициент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
a_1	3.834	4.190	4.333	4.467	4.724	4.995
a_2	1.553	1.677	1.715	1.759	1.860	1.969
a_3	3.540	3.782	3.822	3.901	4.126	4.373
a_4	-5.786	-6.322	-6.538	-6.740	-7.128	-7.537
a_5	3.724	4.024	4.114	4.220	4.462	4.724
b_1	-20.843	-22.776	-23.552	-24.280	-25.679	-27.150
b_2	-1.991	-2.151	-2.200	-2.256	-2.386	-2.526
b_3	-11.958	-12.774	-12.912	-13.176	-13.936	-14.772
b_4	-14.207	-15.005	-14.994	-15.224	-16.101	-17.088
b_5	52.616	57.494	59.454	61.290	64.822	68.536
b_6	-7.862	-8.494	-8.682	-8.906	-9.420	-9.972
b_7	-1.079	-1.166	-1.191	-1.222	-1.292	-1.369
b_8	-44.844	-47.904	-48.420	-49.410	-52.258	-55.392
b_9	3.932	4.248	4.346	4.456	4.712	4.988

В случае изотропной среды коэффициенты a_j ($j = \overline{1,5}$) и b_j ($j = \overline{1,9}$) с учетом соотношений (15) получают значения

$$\begin{aligned} a_1 = a_3 = \mu + \lambda/2, \quad a_2 = \lambda, \quad a_4 = -a_5 = -2\mu, \quad b_1 = b_4 = B + (A + C)/3, \\ b_2 = b_3 = B + C, \quad b_5 = -b_6 = -b_8 = -A - 2B, \quad b_7 = -2B, \quad b_9 = A, \end{aligned} \quad (16)$$

а представление упругого потенциала (14) с учетом соотношений (13), (16) получает классический вид потенциала Мурнагана [17]

$$U(I_\alpha) = \frac{\lambda}{2} I_1^2 + \mu I_2 + \frac{A}{3} I_3 + B I_1 I_2 + \frac{C}{3} I_1^3.$$

Здесь λ и μ – постоянные Ламе; A , B и C – постоянные Мурнагана.

Представления тензоров Пиола – Кирхгофа. Принимая во внимание учтенную в представлениях трансверсально-изотропных инвариантов \hat{I}_n ($n = \overline{1,5}$) (12) симметрию тензора \mathbf{E} , на основании соотношений (4), (9) и (14) для компонент второго тензора напряжений Пиола – Кирхгофа в декартовой $\mathbf{T}_{car} \equiv \mathbf{T}$ и цилиндрической \mathbf{T}_{cyl} системах координат получается соотношения унифицированного вида

$$(\mathbf{T}_q)_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial \hat{I}_n} \right) \left(\left(\frac{\partial \hat{I}_n}{\partial (\tilde{\mathbf{E}}_q)_{ij}} \right) + \left(\frac{\partial \hat{I}_n}{\partial (\tilde{\mathbf{E}}_q)_{ji}} \right) \right) \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (q = car, cyl). \quad (17)$$

Для матриц компонент тензора градиентов деформаций \mathbf{F} на основании соотношений (1) сразу записываются определения в декартовой

$$\tilde{\mathbf{F}}_{car} \equiv \tilde{\mathbf{F}} = \left[\delta_{ij} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right], \quad (18)$$

а с учетом соотношений (8) и в цилиндрической системе координат

$$\tilde{\mathbf{F}}_{cyl} = \tilde{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{F}}_{car} \tilde{\mathbf{R}}^T. \quad (19)$$

Вводятся обозначения для вектор-столбцов с компонентами вектора перемещений $\tilde{\mathbf{u}}$ в декартовой и цилиндрической системах координат соответственно

$$\hat{\mathbf{U}}_{car} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad \hat{\mathbf{U}}_{cyl} = \begin{bmatrix} u_r \\ u_\theta \\ u_z \end{bmatrix}.$$

На основании соотношений (18), (19) и $\hat{\mathbf{U}}_{cyl} = \tilde{\mathbf{R}} \hat{\mathbf{U}}_{car}$, с учетом формул преобразования координат (7) и представления (3), матрица $\tilde{\mathbf{F}}_{cyl}$ принимает такой вид [18]

$$\tilde{\mathbf{F}}_{cyl} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{\partial u_r}{\partial r} & r^{-1} \left(-u_\theta + \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) & \frac{\partial u_r}{\partial z} \\ \frac{\partial u_\theta}{\partial r} & 1 + r^{-1} \left(u_r + \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} \right) & \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \\ \frac{\partial u_z}{\partial r} & r^{-1} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} & 1 + \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{bmatrix}. \quad (20)$$

Для матрицы компонент тензора деформаций в цилиндрической системе координат на основании соотношений (2), (9), (10), (18), (20) получается такое представление

$$\tilde{\mathbf{E}}_{cyl} = \frac{1}{2}(\tilde{\mathbf{F}}_{cyl}^T \tilde{\mathbf{F}}_{cyl} - \mathbf{1}) = \frac{1}{2}(\tilde{\mathbf{G}}_{cyl} + \tilde{\mathbf{G}}_{cyl}^T + \tilde{\mathbf{G}}_{cyl}^T \tilde{\mathbf{G}}_{cyl}), \quad \tilde{\mathbf{G}}_{cyl} = \tilde{\mathbf{F}}_{cyl} - \tilde{\mathbf{1}}. \quad (21)$$

Значит, для компонент первого тензора напряжений Пиола – Кирхгофа в декартовой $\mathbf{S}_{car} \equiv \mathbf{S}$ и цилиндрической \mathbf{S}_{cyl} системах координат также определяются соотношения унифицированного вида. На основании соотношений (4), (12), (14), (20), (21) получается

$$(\mathbf{S}_q)_{ij} = \left(\frac{\partial U}{\partial \tilde{I}_n} \right) \left(\frac{\partial \tilde{I}_n}{\partial (\tilde{\mathbf{F}}_q)_{ji}} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial \tilde{I}_n} \right) \left(\frac{\partial \tilde{I}_n}{\partial (\tilde{\mathbf{G}}_q)_{ji}} \right) \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (q = car, cyl), \quad (22)$$

а на основании соотношений (17), (18), (20) уравнения связи (5) приобретают такой вид

$$\tilde{\mathbf{S}}_q = \tilde{\mathbf{T}}_q \tilde{\mathbf{F}}_q^T \quad (q = car, cyl). \quad (23)$$

Следует отметить, что полученные выше матрицы компонент первого и второго тензоров напряжений Пиола – Кирхгофа в декартовой и цилиндрической системах координат, с учетом соотношений (8), (10), (18) – (21), очевидно, связаны формулами

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{T}}_{cyl} \left((\tilde{\mathbf{E}}_{cyl})_{\alpha\beta} \right) &= \tilde{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{T}}_{car} \left((\tilde{\mathbf{E}}_{car})_{\alpha\beta} \right) \tilde{\mathbf{R}}^T, \quad \tilde{\mathbf{E}}_{car} = \tilde{\mathbf{R}}^T \tilde{\mathbf{E}}_{cyl} \tilde{\mathbf{R}}; \\ \tilde{\mathbf{S}}_{cyl} \left((\tilde{\mathbf{F}}_{cyl})_{\alpha\beta} \right) &= \tilde{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{S}}_{car} \left((\tilde{\mathbf{F}}_{car})_{\alpha\beta} \right) \tilde{\mathbf{R}}^T, \quad \tilde{\mathbf{F}}_{car} = \tilde{\mathbf{R}}^T \tilde{\mathbf{F}}_{cyl} \tilde{\mathbf{R}}; \\ \tilde{\mathbf{S}}_{cyl} \left((\tilde{\mathbf{G}}_{cyl})_{\alpha\beta} \right) &= \tilde{\mathbf{R}} \tilde{\mathbf{S}}_{car} \left((\tilde{\mathbf{G}}_{car})_{\alpha\beta} \right) \tilde{\mathbf{R}}^T, \quad \tilde{\mathbf{G}}_{car} = \tilde{\mathbf{R}}^T \tilde{\mathbf{G}}_{cyl} \tilde{\mathbf{R}}. \end{aligned}$$

Заключение. С использование предложенной инвариантной относительно представлений тензора деформаций Грина в декартовой и цилиндрической системах координат формы упругого потенциала с квадратичными и кубическими членами по упругим деформациям для случая трансверсально-изотропной среды построены унифицированные относительно декартовой и в цилиндрической систем координат представления для первого и второго тензоров Пиола – Кирхгофа. Указанные представления получены в явном виде относительно четырнадцати независимых упругих констант трансверсально-изотропного материала. Результаты перспективны для использования при постановке задач в механике деформируемых сред с учетом физической и геометрической нелинейности для тел цилиндрической формы из трансверсально-изотропных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spencer A.J.M. Constitutive theory for strongly anisotropic solids. In Continuum theory of the mechanics of fiber-reinforced composites (ed. A. J. M. Spencer). CISM Courses and Lectures / A.J.M. Spencer // Wien, Austria: Springer. – 1984. – № 282. – P. 1–32.
2. Spencer A.J.M. Kinematic constraints, constitutive equations and failure rules for anisotropic materials. In: Bohler, J.P. (Ed.), Applications of Tensor Functions in Solid Mechanics. CISM Courses and Lectures / A.J.M. Spencer // Springer-Verlag, Wien. – 1987. – No 292. – P. 187–201.
3. Criscione J.C. Physically based strain invariant set for materials exhibiting transversely isotropic behavior / J.C. Criscione, A.S. Douglas, W.C. Hunter // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2001. – V. 49(4). – P. 871–897.

4. Schröder J. Invariant formulation of hyperelastic transverse isotropy based on polyconvex free energy functions / J. Schröder, P. Neff. // International Journal of Solids and Structures. – 2003. – V. 40(2). – P. 401–445.
5. Shariff M.H.B.M. Nonlinear transversely isotropic elastic solids: an alternative representation / M.H.B.M. Shariff // The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics. – 2008. – V.61(2). – P. 129–149.
6. Holzapfel G.A. On planar biaxial tests for anisotropic nonlinearly elastic solids. A continuum mechanical framework / G.A. Holzapfel, R.W. Ogden. // Mathematics and Mechanics of Solids. – 2009. – V. 14(5). – P. 474–489.
7. Lu J. Physically motivated invariant formulation for transversely isotropic hyperelasticity / J. Lu, L. Zhang. // International Journal of Solids and Structures. – 2005. – V. 42. – P. 6015–6031.
8. Taghizadeh D.M. Mechanical Behavior Modeling of Hyperelastic Transversely Isotropic Materials Based on a New Polyconvex Strain Energy Function / D.M. Taghizadeh, H. Darijani. // International Journal of Applied Mechanics. – 2018. – V. 10(09). – 1850104.
9. Weiss J.A. Finite element implementation of incompressible, transversely isotropic hyperelasticity / J.A. Weiss, B.N. Maker, R.M. Greenwald. // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. – 1996. – V. 135(1–2). – P. 107–128.
10. Freed A.D. Invariant formulation for dispersed transverse isotropy in aortic heart valves. An efficient means for modeling fiber splay / A.D. Freed, D.R. Einstein, I. Vesely // Biomechanics and Modeling in Mechanobiology. – 2005. – V. 4. – P. 100–117.
11. Truesdell C. Nonlinear field theories of mechanics / C. Truesdell, W. Noll. – Springer-Verlag; Berlin. – 1992. – 591 p.
12. Гузь А.Н. Упругие волны в телах с начальными напряжениями. Т. 1. Общие вопросы. Т. 2. Закономерности распространения / А.Н. Гузь. – К.: Наук. думка, 1986. – 376 с., 536 с.
13. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости / А.И. Лурье. – М.: Наука, 1980. – 512 с.
14. Fritz I.J. Third-Order Elastic Constants for Materials with Transversely Isotropic Symmetry / I.J. Fritz // Journal of Applied Physics. – 1977. – V. 48. – P. 812–814.
15. Лямов В.Е. Поляризационные эффекты и анизотропия взаимодействия акустических волн в кристаллах / В.Е. Лямов. – М.: Изд-во Московского университета, 1983. – 224 с.
16. Yadawa P.K. Elastic and Acoustic Properties of Heavy Rare-Earth Metals / P.K. Yadawa, D. Singh, D.K. Pandey, R.R. Yadav. // The Open Acoustics Journal. – 2009. – V. 2. – P. 61–67.
17. Murnaghan F.D. Finite Deformation in an Elastic Solid / F.D. Murnaghan. – New York: John Wiley, 1951, 1967. – 140 p.
18. Malvern L.E. Introduction to the Mechanics of a Continuous Medium / L.E. Malvern. – Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1969. – 713 p.

Поступила в редакцию 01.06.2020 г.

ONE FORM OF REPRESENTATION OF THE PIOLA-KIRCHHOFF STRESS TENSORS FOR TRANSVERSELY ISOTROPIC MEDIA

I.A. Moiseyenko

This article discusses an invariant formulation for transversely isotropic hyperelasticity. A model of elastic deformation of transversely isotropic media is considered, which takes into account the factors of physical and geometric nonlinearity. Relations for the first and second Piola-Kirchhoff stress tensors are constructed in a unified form for the Cartesian and cylindrical coordinate systems. The relations are obtained on the basis of the proposed invariant form of representation of the elastic potential with quadratic and cubic terms in the components of the strain tensor. The ratios are written using fourteen independent second and third order elastic constants of a transversely isotropic material.

Keywords: transversely isotropic hyperelasticity; nonlinear elasticity; cylindrical coordinates; decompositions of Piola-Kirchhoff stress tensors.

Моисеенко Игорь Алексеевич

доктор физико-математических наук, доцент;
кафедра теории упругости и вычислительной
математики им. академика А.С. Космодамианского
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: miamia733@mail.ru

Moiseyenko Igor Alekseyevich

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Docent;
Donetsk National University, Donetsk, DPR.

УДК 531.3:622.276.52

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПРИ ПУСКЕ ВАКУУМНОГО ЭРЛИФТА

© 2020. Ф.Ф. Стифеев, Г.Г. Гордеев, С.А. Фоменко

Практикой подтверждено, что наряду с насосными агрегатами, земснарядами, драгами, гидроэлеваторами для проведения дноуглубительных строительных работ могут быть применены и эрлифтные установки. Последние, при незначительной глубине забоя, целесообразно, с позиций минимизации энергозатрат, заменить эрлифтами вакуумными (вакуум-эрлифтами). Производительность вакуум-эрлифта зависит, при прочих равных условиях, от места размещения его смесителя. Для определения оптимального положения смесителя необходимо знать законы движения воды в пневмогидравлических трактах вакуум-эрлифта в пусковой период. С этой целью авторами поставлена и решена задача установления дифференциальных уравнений движения жидкости в воздухопроводе, подающей и подъемной трубах. Решение этих уравнений позволяет найти скорости движения воды, и, следовательно, потери давления, значения которых эквивалентны заглублению смесителя вакуум-эрлифта под уровень свободной поверхности жидкости.

Ключевые слова: вакуум-эрлифт; период пуска; дифференциальные уравнения движения.

Для рассмотрения условий, обеспечивающих надёжный запуск вакуумного эрлифта с затопленным смесителем [1–5], составим дифференциальные уравнения движения воды в подъёмной и воздухоподающей трубах установки. При этом учитываем, что с понижением давления в воздухоотделителе уровень жидкости в подъёмной трубе будет подниматься за счёт присоединения масс воды как из подающей, так и воздушной труб. В этой связи, для составления уравнений движения воспользуемся теорией динамики тел переменной массы [6–8]. Гидравлическая схема вакуум-эрлифтной установки, предлагаемая в качестве расчётной модели для составления дифференциальных уравнений движения воды в подъёмной (вместе с массой воды в подающей трубе) и воздушной трубах представлена на рис. 1. При этом расчётная модель трактуется как механическая система с двумя степенями свободы.

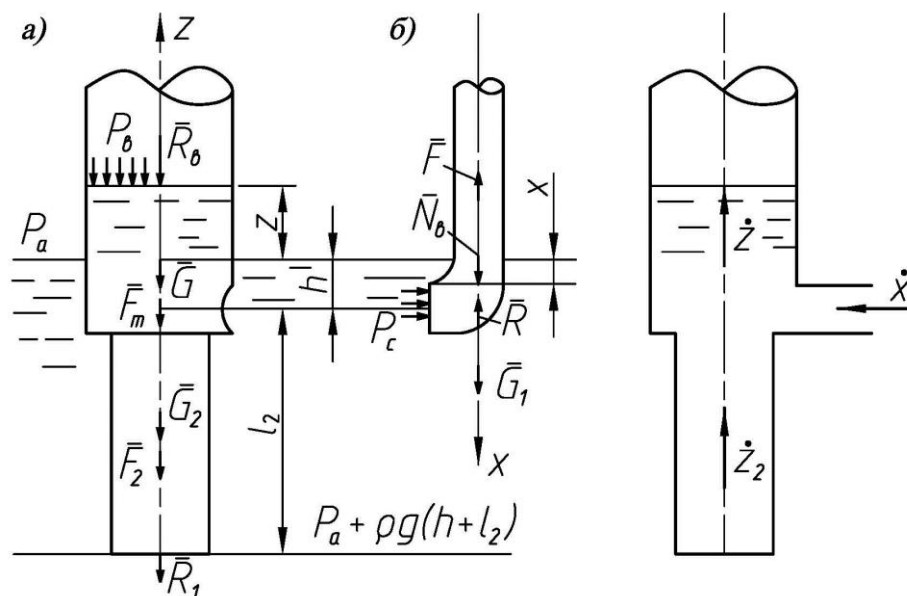


Рис. 1. Расчётная схема для составления дифференциальных уравнений движения жидкости в подъёмной и подающей трубах (а) и в воздухопроводе (б) вакуумного эрлифта

Дифференциальные уравнения динамики системы переменной массы в проекциях на выбранные оси отсчёта имеют вид

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = \sum F_{kz} + \frac{dm}{dt} U_z, \quad (1)$$

$$m_1 \frac{d^2 x}{dt^2} = \sum F_{kx} + \frac{dm_1}{dt} V_x, \quad (2)$$

где m – масса жидкости в подъёмной и подающей трубах, кг;

z – координата свободной поверхности жидкости в подъёмной трубе, м;

t – время, с;

$\sum F_{kz}$ – сумма проекций на ось Z сил, действующих на движущуюся в подъёмной трубе жидкость, Н;

U_z – проекция скоростей присоединяющихся масс на ось Z , м/с;

m_1 – масса жидкости в воздухопроводе, кг;

x – координата свободной поверхности жидкости в воздухопроводе, м;

$\sum F_{kx}$ – сумма проекций сил, действующих на движущуюся в воздухопроводе жидкость, на ось x , Н;

V_x – проекция скорости изменяющихся в воздухопроводе масс воды на ось x в процессе их отделения, м/с.

Ось Z направлена при этом вверх по оси подъёмной трубы, ось x – вниз по оси воздухопровода; начало отсчёта для обеих осей координат выбрано в точках, совпадающих со свободной поверхностью жидкости в зумпфе, т.е. в положении минимума потенциальной энергии системы, находящейся в статическом равновесии (см. рис. 1).

Масса жидкости в подъёмной и подающей трубах

$$m = \frac{\pi \rho}{4} [D^2(z+h) + d_2^2 l_2],$$

где ρ – плотность жидкости, кг/м³;

D – диаметр подъёмной трубы, м;

h – заглубление смесителя, м;

d_2 – диаметр подающей трубы, м;

l_2 – длина подающей трубы, м.

Тогда (дифференцируем выражение массы по времени):

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi \rho D^2}{4} \dot{z}.$$

Присоединение масс к жидкости, находящейся в подъёмной трубе, происходит как из воздухопровода со скоростью \dot{x} , так и из подающей трубы со скоростью \dot{z}_2 , причём, проекция \dot{x} на ось Z равна нулю.

Алгебраическая сумма проекций сил, действующих на движущуюся в подъёмной и подающей трубах жидкость определяется выражением

$$\sum F_{kz} = R_c - G - F_m - R_B.$$

Сила давления в смесителе

$$R_c = \frac{\pi D^2}{4} \cdot P_c = \frac{\pi D^2}{4} \left[P_a + \rho g h - \lambda_2 \frac{l_2 \rho}{2d_2} \dot{z}_2^2 - \frac{1}{2} \rho \xi_2 \dot{z}_2^2 \right],$$

где P_a – атмосферное давление, $P_a = 100\,000$ Н/м²;

g – ускорение свободного падения, $g = 9,81$ м/с²;

λ_2 – коэффициент сопротивления движению воды в подающей трубе;

ξ_2 – коэффициент местного сопротивления на входе и выходе из подающей трубы.

Вес воды в подъёмной трубе

$$G = \frac{\pi D^2}{4} \rho g (h + z).$$

Сила сопротивления движению воды в подъёмной трубе

$$F_m = \frac{\lambda \rho D^2}{8} \cdot \frac{h + z}{D} \dot{z}^2,$$

где λ – коэффициент сопротивления движению воды в подъёмной трубе.

Для определения силы давления воздуха в подъёмной трубе R_g будем полагать ёмкость вакуумпровода, по сравнению с реципиентом (объёмами подъёмной трубы, воздухоотделителя, гидравлического затвора) небольшой и движение воздуха в пневмосети квазистационарным. При изотермическом расширении воздуха и отсутствии газовой выделения для определения объёма воздуха, удаляемого за 1 с, воспользуемся зависимостью [9, 10]:

$$V \frac{dP_g}{dt} = -FP_g,$$

где V – объём реципиента, м³;

P_g – абсолютное давление в воздухоотделителе, Н/м²;

F – скорость откачки, м³/с.

В пределах давлений $0,3P_a \leq P_g \leq P_a$ скорость откачки водокольцевых насосов не зависит от давления и равна объёмной производительности вакуум-насоса на всасе, т.е. $F = Q_n$ [10].

Если объём реципиента известен $V = V_0$, тогда, после разделения переменных, получим:

$$\int_{P_a}^{P_g} \frac{dP_g}{P_g} = -\frac{Q_n}{V_0} \int_0^t dt.$$

и после интегрирования

$$P_g = P_a e^{-\frac{Q_n t}{V_0}}.$$

Таким образом, сила давления воздуха равна

$$R_g = \frac{\pi D^2}{4} P_a e^{-\frac{Q_n t}{V_0}}.$$

С учётом значений и направлений сил, а также других величин, преобразуем дифференциальное уравнение (1) к виду

$$\frac{\pi\rho}{4} \left[D^2(z+h) + d_2^2 l_2 \right] \ddot{z} = \frac{\pi D^2}{4} \left[P_a + \rho gh - \lambda_2 \frac{l_2 \rho}{2d_2} \dot{z}_2^2 - \frac{1}{2} \rho \xi_2 \dot{z}_2^2 \right] - \frac{\pi D^2 \rho g}{4} (h+z) - \frac{\pi D^2}{4} P_a e^{-\frac{Q_n t}{V_o}} - \frac{\lambda \pi \rho D^2}{8} \frac{h+z}{D} \dot{z}^2 + \frac{\pi \rho D^2}{4} \dot{z} \dot{z}_2. \quad (3)$$

Уравнение (3) преобразовывается к виду

$$(a+z)\ddot{z} + (c+bz)\dot{z}^2 + c_1 \dot{z}_2^2 - \dot{z} \dot{z}_2 + gz = A[1 - e^{-ft}], \quad (4)$$

где коэффициенты

$$a = h + l_2 \left(\frac{d_2}{D} \right)^2; \quad b = \frac{\lambda}{2D}; \quad c = b \cdot h; \quad c_1 = \frac{\lambda_2 l_2}{2d_2} + \frac{1}{2} \xi_2; \quad f = \frac{Q_n}{V_o}; \quad A = \frac{P_a}{\rho}.$$

Масса жидкости в воздухопроводе

$$m_1 = \frac{\pi d_1^2}{4} \rho (h-x),$$

где d_1 – диаметр воздухопровода, м.

Тогда

$$\frac{dm_1}{dt} = -\frac{\pi \rho d_1^2}{4} \dot{x}.$$

Силы, действующие на движущуюся в воздухопроводе жидкость, складываются из силы тяжести воды в воздухопроводе, равной

$$G_1 = \frac{\pi \rho g d_1^2}{4} (h-x),$$

силы давления атмосферного воздуха

$$N_g = \frac{\pi d_1^2}{4} \left(P_a - \rho_1 \xi_1 \frac{\dot{x}^2}{2} \right),$$

где ρ_1 – плотность атмосферного воздуха, кг/м³;

ξ_1 – суммарный коэффициент местных сопротивлений в воздухопроводе;

силы давления на выходе в смеситель

$$R = \left(P_c + \xi_c \rho \frac{\dot{x}^2}{2} \right) \frac{\pi d_1^2}{4},$$

где ξ_c – коэффициент местного сопротивления на входе в смеситель;

силы сопротивления движению воды в воздухопроводе

$$F = \frac{\lambda_1 \pi \rho d_1^2}{8} \frac{h-x}{d_1} \dot{x}^2.$$

Дифференциальное уравнение (2) с учётом приведенных выше выражений сил будет иметь вид

$$\rho d_1^2 (h-x) \ddot{x} = \rho g d_1^2 (h-x) + d_1^2 \left(P_a - \rho_1 \xi_1 \frac{\dot{x}^2}{2} \right) - d_1^2 \left(P_c + \xi_c \rho \frac{\dot{x}^2}{2} \right) - \frac{\lambda_1 \rho d_1^2}{2} \frac{h-x}{d_1} \dot{x}^2. \quad (5)$$

Уравнение (5) после преобразований принимает вид

$$(h-x) \ddot{x} + (a_1 - b_1 x) \dot{x}^2 - c_1 \dot{z}_2^2 + gx = 0, \quad (6)$$

где

$$a_1 = \frac{\lambda_1 h}{2 d_1} + \frac{1}{2} \xi_c; \quad b_1 = \frac{\lambda_1}{2 d_1}.$$

В выражении (6) учтено, что

$$\frac{\rho_1}{\rho} \xi_1 \frac{\dot{x}^2}{2}$$

много меньше других слагаемых и таким образом, этим слагаемым можно пренебречь.

Следовательно, вместе с уравнением неразрывности движение воды в гидравлических трактах вакуумного эрлифта описывается следующей системой дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} (a+z) \ddot{z} + (c+bz) \dot{z}^2 + c_1 \dot{z}_2^2 - \dot{z} \dot{z}_2 + gz &= A[1 - e^{-ft}]; \\ (h-x) \ddot{x} + (a_1 - b_1 x) \dot{x}^2 - c_1 \dot{z}_2^2 + gx &= 0; \\ \dot{z}_2 &= k_1 \dot{z} - k_2 \dot{x}, \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$k_1 = \left(\frac{D}{d_2} \right)^2; \quad k_2 = \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^2.$$

Отметим, что в работе [11] уравнение неразрывности записано в виде $\dot{z}_2 = k_1 \dot{z}$, что является более грубым приближением по сравнению с принятым нами балансовым соотношением объёмных расходов по обеим координатам.

Полученная система уравнений (7) содержит два нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнения второго порядка с переменными коэффициентами.

При решении системы уравнений (7) учитываем, что параметры h , l_2 , d_1 , d_2 , D , ρ_1 , P_a , Q_n , V_0 , ρ являются постоянными. Коэффициенты местных и распределённых по длине труб сопротивлений (ξ_c , ξ_1 , ξ_2 , λ , λ_1 , λ_2) принципиально переменные, зависящие от режима течения жидкости. Однако, как и в большинстве других исследований нестационарных движений жидкости в трубах [12, 13], приняты в данной работе также постоянными. Система (7) может быть приведена к уравнениям Бернулли [8], однако дальнейший ход аналитических рассуждений становится затруднительным т.к. получаемые промежуточные интегралы не имеют известных решений.

Современные средства вычислений позволили решить систему уравнений (7) при следующих заданных параметрах: $D = 78 \text{ мм}$; $d_1 = 52 \text{ мм}$; $d_2 = 42 \text{ мм}$; $H = 7 \text{ м}$; $V_n = 2,0 \text{ м/с}$; $l_2 = 4,2 \text{ м}$; $\Delta h = 0,82 \text{ м}$. V и Q_n варьировались в пределах: $V = (25 \dots 250) D^2, \text{ м}^3$; $Q_n = 1 \dots 12 \text{ м}^3 / \text{мин}$.

На рис. 2 представлены зависимости изменения координат уровня воды (x, z и z_2) и скорости воды (\dot{x}, \dot{z} и \dot{z}_2) в пневмогидравлических трактах вакуумного эрлифта от времени в пусковой период. При этом объём откачиваемой вакуум-насосом ёмкости принимался $V = 50 D^2$ (т.е. $0,3 \text{ м}^3$), а подача вакуум-насоса $Q_n = 0,09 \text{ м}^3 / \text{с}$.

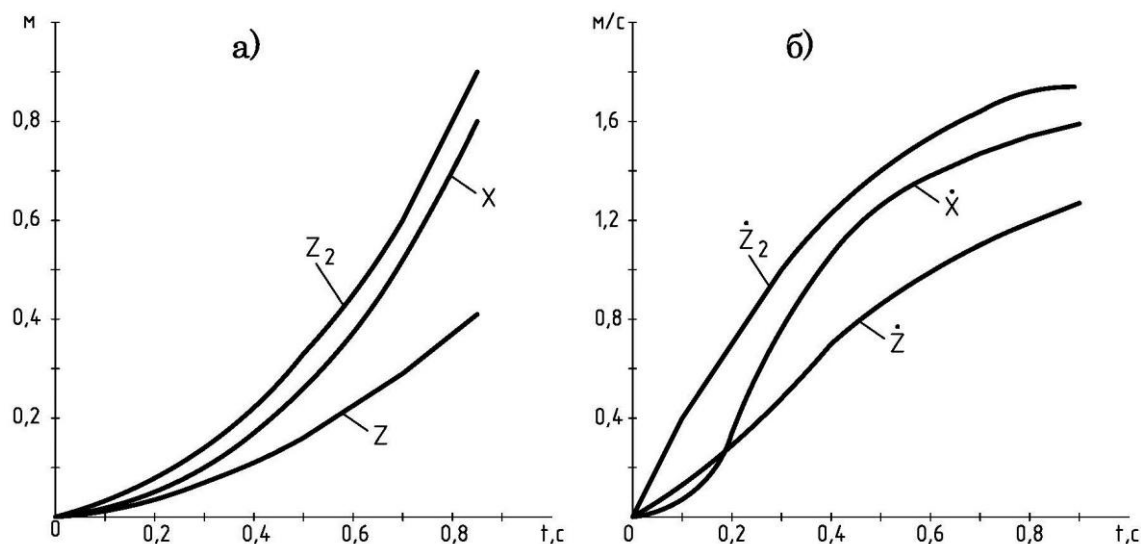


Рис.2 Графики изменения координат (а) и скоростей (б) жидкости в трактах вакуумного эрлифта в период пуска

Прорыв воздуха в смесителе произошёл через 0,86 с. При этом скорость воды в подающей трубе $\dot{z}_2 = 1,6 \text{ м/с}$; абсолютное давление в воздухоотделителе стало равным 77,3 кПа.

Выводы.

1. Составлена приближенная математическая модель процесса пуска вакуумного эрлифта в условиях заглубленного расположения смесителя. Решение системы дифференциальных уравнений, входящих в эту модель, позволило установить кинематические параметры движения жидкости в трактах вакуумного эрлифта и продолжительность пускового периода.

2. Заглубление смесителя под уровень жидкости определяется из технико-эксплуатационных условий и параметров рабочего режима. При этом возможность запуска и выхода на рабочий режим проверяется решением полученной системы дифференциальных уравнений с подстановкой в них коэффициентов, соответствующий конкретной установке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стифеев Ф. Ф. К вопросу применения вакуумного эрлифта при производстве подводных строительных работ / Ф. Ф. Стифеев // Современное промышленное и гражданское строительство. – Макеевка: ДонНАСА, 2013. – Т. 9, № 3. – С. 169-173.
2. Стифеев Ф. Ф. Исследования режимов работы эрлифта для подъема пульпы повышенной плотности / Ф. Ф. Стифеев // Вестник ДонНАСА: сб. науч. тр. – Макеевка: ДонНАСА, 2014. – Вып. 2014-3(107). – С. 89-95.
3. Hu D. Modeling and analysis of airlift system operating in three-phase flow / Dong Hu, Yong Kang, Chuanlin Tang, Xiao-chuan Wang // China Ocean Engineering. – 2015. – Vol. 29. – P. 121-132.
4. Ghosh T. K. Gas Hold-up Characteristics of an External Loop Airlift Contactor / T. K. Ghosh, D. Bhattacharyya, Kim Tai-hoon // International Journal of Hybrid Information Technology. – 2010. – Vol. 3, № 2. – P. 25-32.

5. Mahrous A.-F. Airlift Pump With a Gradually Enlarged Segment in the River Tube / A.-F. Mahrous // Journal of Fluids Engineering. – 2013. – Vol. 135, Iss. 3. – P. 1-5.
6. Мещерский И. В. Работы по механике тел переменной массы / И. В. Мещерский. — М.-Л.: Гостехтеориздат, 1949. — 270 с.
7. Космодемьянский А. А. Механика тел переменной массы / А. А. Космодемьянский. — М.: Воениздат, 1949. — 215 с.
8. Петров Г. А. Гидравлика переменной массы: Движение жидкости с изменением расхода вдоль пути / Г. А. Петров. — Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1964. — 224 с.
9. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники / С. Дэшман. — М.: Мир, 1964. — 715 с.
10. Тягунов Г. А. Основы расчета вакуумных систем / Г. А. Тягунов. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. — 148 с.
11. Малеев В. Б. Исследование и разработка сифонно-вакуумного эрлифта для очистки шахтных водоотливных емкостей: дисс. канд. техн. наук: 05.05.06 / Малеев Виктор Борисович. – Донецк: ДПИ, 1980. – 292 с.
12. Weber M. Vertical hydraulic conveying of solids by air-lift / M. Weber // Journal of Pipelines. – 1982. – № 3. – P. 137-152.
13. Логвинов Н. Г. Выбор рационального способа пуска эрлифтного гидроподъема / Н. Г. Логвинов, А. П. Стегниенко // Разработка месторождений полезных ископаемых: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – Киев: Техника, 1976. – Вып. 44. – С. 56-60.

Поступила в редакцию 21.05.2020 г.

DIFFERENTIAL EQUATIONS OF MOTION OF LIQUID WHEN STARTING A VACUUM AIRLIFT

F.F. Stifeev, G.G. Gordeev, S.A. Fomenko

Practice has confirmed that, along with pumping units, dredgers, dredges, hydraulic elevators, airlift installations can also be used for dredging construction works. The latter, with a small depth of the face, it is advisable, from the standpoint of minimizing energy consumption, to replace the vacuum airlifts (vacuum airlifts). The productivity of airlift depends, ceteris paribus, on the location of its mixer. To determine the optimal position of the mixer, it is necessary to know the laws of water movement in the pneumatic-hydraulic paths of airlift during the start-up period. To this end, the authors posed and solved the problem of establishing differential equations of fluid motion in the air duct, supply and lift pipes. The solution of these equations allows you to find the speed of movement of water, and, consequently, pressure losses, the values of which are equivalent to the depth of the vacuum-air-lift mixer below the level of the free surface of the liquid.

Keywords: vacuum airlift; start-up period; differential equations of motion.

Стифеев Федор Федорович

кандидат технических наук, доцент;
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры», г. Макеевка, ДНР.
E-mail: f.f.stifeev@donnasa.ru

Гордеев Георгий Григорьевич

кандидат физико-математических наук, доцент;
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры», г. Макеевка, ДНР
E-mail: g.g.gordeev@donnasa.ru

Фоменко Серафим Александрович

кандидат технических наук;
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры», г. Макеевка, ДНР.
E-mail: s.a.fomenko@donnasa.ru

Stifeev Fedor Fedorovich

Candidate of Technical Sciences, Docent;
Donbas National Academy of Civil Engineering and
Architecture, Makiivka, DPR.

Gordeev Georgy Grigorievich

Candidate of Physics and Mathematical Sciences, Docent;
Donbas National Academy of Civil Engineering and
Architecture, Makiivka, DPR.

Fomenko Serafim Alexandrovich

Candidate of Technical Sciences;
Donbas National Academy of Civil Engineering and
Architecture, Makiivka, DPR.

Х И М И Ч Е С К И Е Н А У К И

УДК 541.67+547.288.4+547.781

АГРЕГАЦИОННЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИХЛОРИДА
1,3-БИС-(3'-ДОДЕЦИЛИМИДАЗОЛ-1'-ИЛ)-2-ОКСИМИНОПРОПАНА

© 2020. А.А. Котенко, О.М. Заречная, Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов

Изучены структура, агрегация и сорбция на поверхности функционализованного ПАВ – дихлорида 1,3-бис-(3'-додецилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана (ДДО) экспериментальными методами динамической тензиометрии (кольца ДюНуи и висячей капли) и ЯМР спектроскопии, а также расчетом геометрии и электронных свойств дикатиона 1,3-бис-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана. Предложены модели строения агрегатов ДДО в объеме и в поверхностном слое, соответствующие выявленным свойствам. Полученные результаты и их истолкование существенно расширяют существующие представления о молекулярной и надмолекулярной организации бис-имидазолиевых солей с коротким спейсером, и дикатионных ПАВ в целом.

Ключевые слова: оксимы; диимидазолиевые; адсорбция на поверхности; агрегация в объеме; уравнение состояния.

Введение. Алкилимидазолиевые соли привлекли значительное внимание в последние десятилетия как перспективные материалы для создания суперконденсаторов [1], катализаторов [2, 3], солнечных батарей [4], как растворители для переработки целлюлозы [5, 6], как вспомогательные материалы в других областях [7]. Во многих случаях сходные функции могут исполнять бис-имидазолиевые соли [8, 9]. Значительная часть этих применений связана со склонностью длинноцепочечных алкилимидазолиев к агрегации в растворах и с высокой сорбцией солей имидазолия на поверхности раздела фаз. Адсорбция моно-имидазолиевых солей на поверхности раздела вода-воздух изучена весьма подробно [10], в то же время сведения о сорбции ди-имидазолиевых солей не столь обильны (в отличие от дикатионных алкиламмониевых солей [11, 12]). По имеющимся публикациям [13–16] можно предположить, что процессы сорбции и агрегации солей бис-имидазолия имеют существенные особенности, отличающие эти соединения от родственных аммонийных и моно-имидазолиевых. Выявление этих особенностей может оказать влияние на развитие существующих представлений о процессах, протекающих на границе раздела жидкость-газ, а также на применение этих соединений на практике.

В настоящей работе предпринята попытка изучения агрегации и сорбции дихлорида 1,3-бис-(3'-додецилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана (ДДО) в водных растворах. Композиции на основе этого соединения проявляют высокую активность в процессах каталитического разложения эфиров кислот фосфора и серы [17] – аналогов неприродных экотоксикантов и отравляющих веществ. Такой эффект объясняют образованием мицеллярной псевдофазы и концентрированием гидрофобных эфиров в этой фазе. Кинетические исследования позволяют обоснованно предполагать образование мицеллярной фазы, и даже оценить критические концентрации мицеллообразования; однако этого недостаточно для суждения о строении этих надмолекулярных агрегатов. Более подробные сведения можно получить с использованием методов тензиометрии и структурных исследований.

Экспериментальная часть. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР записаны на спектрометре Bruker Avance II (9.4Т; 400 МГц для протонов) с использованием стандартного набора параметров, при температуре 25 °С, в ДМСО- d_6 . Результаты приведены в шкале δ , внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Синтез дихлорида 1,3-бис-(3'-додецилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана и дихлорида 1,3-бис-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана (ДМО) детально описан в [17].

Измерения поверхностного натяжения произведены динамическим методом кольца ДюНуи на приборе ТЕ-1, и методом висючей капли на приборе РАТ-1М, оба производства Sinterphase, Германия. Физические основы метода и способы обработки первичных данных изложены на сайте производителя [18], а также в оригинальных статьях, обзорах и монографиях [19–23]. Поправки по Харкинсу и Джордану к измерениям методом кольца автоматически учитываются программным обеспечением тензиометра. Растворы для тензиометрических измерений приготовлены на деионизованной воде с электропроводностью 18,2 мкСм; ее поверхностное натяжение равно 72,00 мН/м при 25 °С [24].

Расчет геометрии и волновых функций дикатиона 1,3-бис-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана выполнен в пакете Gamess [25] в рамках теории функционала плотности (DFT) с оптимизацией всех переменных, с использованием базисного набора 6-31G(d) в сочетании с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP. Соответствие найденных равновесных структур истинным минимумам на поверхностях потенциальной энергии подтверждалось расчетом гармонических колебательных частот (отсутствие отрицательных значений). Расчет концентрационных зависимостей и построение графиков произведены в табличном процессоре Origin.

Результаты и обсуждение. Строение молекулы и нумерация атомов дихлорида 1,3-бис-(3'-додецилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана (ДДО) и дихлорида 1,3-бис-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана (ДМО) представлены на рис. 1.

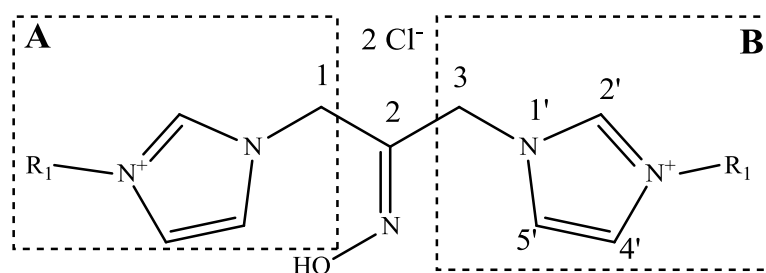


Рис. 1. Граф молекулы, нумерация атомов, условное разделение на субъединицы А и В для соединений ДМО ($R_1 = \text{CH}_3$) и ДДО ($R_1 = \text{C}_{12}\text{H}_{23}$)

Оксим ДМО не проявляет сколько-нибудь заметной поверхностной активности, хорошо растворяется в воде и полярных растворителях, и тем самым представляет собой удобный объект для изучения строения на молекулярном уровне.

Поверхностное натяжение водных растворов ДДО устанавливается медленно (рис. 2), и в разбавленных растворах может достигать равновесия в течение суток. В этом отношении бис-имидазолиевые соли резко отличаются от бис-аммониевых, поверхностное натяжение в растворах которых устанавливается в течение максимум минут [26–28] (например, менее минуты для дибромида бис-1,2-(додецилдиметил-аммоний)-этана [28]). Столь медленный процесс препятствует использованию методов

с малыми характеристическими временами (например, метода максимального давления в пузырьке [29]).

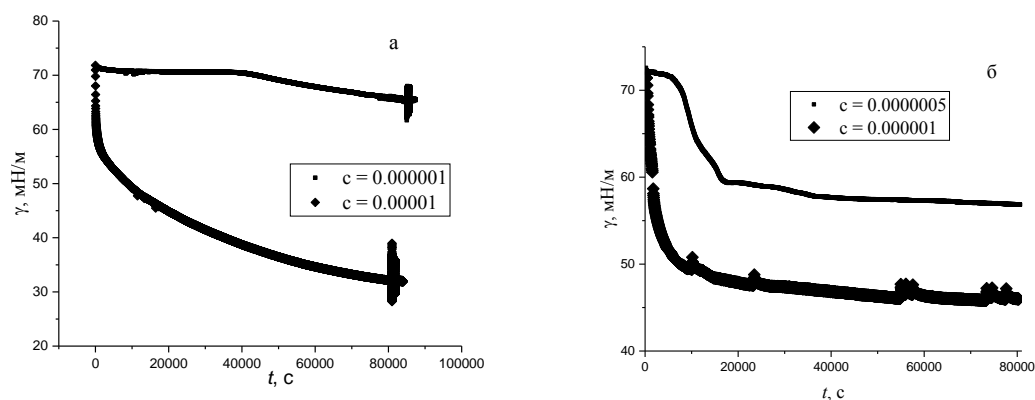


Рис. 2. Зависимость от времени поверхностного натяжения растворов ДДО
а) измеренного методом висючей капли; б) измеренного методом кольца ДюНуи

Неполное смачивание иногда рассматривается как фактор, осложняющий измерения контактными силовыми методами (кольца и пластинки Вильгельми) [30–32], однако для динамического метода ДюНуи полнота смачивания обеспечена самим процессом многократного возмущения поверхностного слоя.

Равновесные значения натяжения зависят от концентрации ДДО обычным для поверхностно-активных веществ образом: с ростом концентрации натяжение быстро уменьшается, затем становится практически неизменным (рис. 3). Обычно это связывают с образованием надмолекулярных агрегатов (мицелл). Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) принято оценивать [33] как точку пересечения двух прямых: левой наклонной и правой почти параллельной оси абсцисс, как показано на рис. 3.

Величины ККМ, предельно низких значений поверхностного натяжения в пост-мицеллярной (правая ветвь) области $\gamma_{\text{ККМ}}$, поверхностного давления $\Pi_{\text{ККМ}}$, и величины ρC_{20} (отрицательный логарифм концентрации ПАВ, необходимой для снижения поверхностного натяжения на 20 мН/м), поверхностного избытка Γ_{max} и площади, занимаемой одной частицей A_{min} , приведены в табл. 1. Для сравнения, там же приведены соответствующие величины для дикаатионных лаурилзамещенных ПАВ с коротким (преимущественно трехуглеродным) спейсером: диимидазолиевых (дибромид 1,3-бис-(3'-додецилимидазол-1'-ил)-пропана (ДБДИП) [15], дибромид 1,4-бис-(3'-додецил-имидазол-1'-ил)-бутана (ДБДБ) [14], дихлорид 1,3-бис-(3'-додецил-имидазол-1'-ил)-2-гидроксипропана (ДХИГП) [16]) и диаммониевых (дибромид 1,3-бис-(додецил-диметиламмоний)пропана (ДДАП) [34], дихлорид 1,3-бис-(додецил-

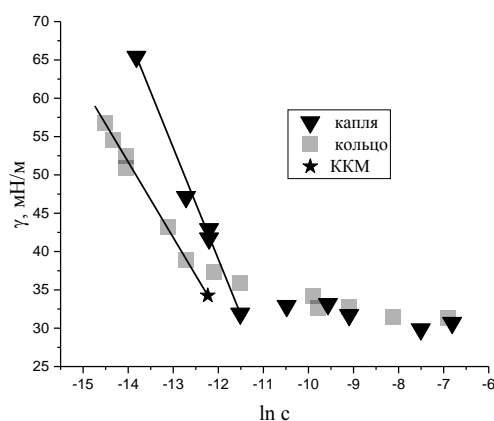


Рис. 3. Зависимость равновесного натяжения от концентрации ДДО, определенная методом кольца и методом висючей капли (критическая концентрация мицеллообразования помечена звездочкой)

диметиламмоний)-пропана (ДХАП) [35], дихлорид 1,3-бис-(додецилдиметиламмоний)-2-гидроксипропана (ДХАГП) [25]), а также для монокатионных лаурилзамещенных: бромида 1-метил-3-додецилимидазолия МБДИ и хлорида 1-метил-3-додецилимидазолия МХДИ.

Таблица 1
Сорбционные свойства диимидазолиевого оксима ДДО и родственных соединений

Соединение	ККМ, моль/л	$\gamma_{\text{ККМ}}$, мН/м	$\Pi_{\text{ККМ}}$, мН/м	pC_{20}	n	Γ_{max} , моль/м ²	A_{min} , Å ²
ДДО	$5,27 \times 10^{-6}$	33,40	38,60	6,09	1	3,99E-06	41,6
					2	$2,00 \times 10^{-6}$	83
					3	1,33E-06	125
ДБДИП [15]	$5,30 \times 10^{-4}$	36,61	35,39	3,82	3	$1,36 \times 10^{-6}$	122
ДХИГП [16]	$3,70 \times 10^{-4}$	37,1	34,9	4,28	2	$1,56 \times 10^{-6}$	106 ± 2
ДБДБ [13]	$7,2 \times 10^{-4}$	35,7		3,94	3	$1,19 \times 10^{-6}$	140
ДДАП[34]	$9,1 \times 10^{-4}$	35,0	37,0		2	$2,37 \times 10^{-6}$	70
					3	$1,58 \times 10^{-6}$	105
ДХАП [35]	$9,8 \times 10^{-4}$	39,2	32,8	3,3			
ДХАГП [35]	$7,8 \times 10^{-4}$	37,0	35	3,2			
МХДИ [38]	$1,386 \times 10^{-2}$	30,45	41,55	2,72	2	$2,04 \times 10^{-6}$	81,39
МБДИ [36]	$1,09 \times 10^{-2}$	39,4	33,6	2,67	2	$1,91 \times 10^{-6}$	86,8
МБДИ [37]	$8,73 \times 10^{-3}$	38,7	33,9	2,45	2	$3,095 \times 10^{-6}$	53,7

Из данных табл. 1 видно, что оксим ДДО в водных растворах образует надмолекулярные агрегаты при концентрациях, на порядки более низких, нежели его ближайšie метиленовые (нефункционализированные) аналоги, при этом эффективно снижая поверхностное натяжение.

По наклону концентрационной зависимости в предмицеллярной области (левая ветвь) можно оценить [20, 33] величину поверхностного избытка по Гиббсу (обычно рассматривается как поверхностная концентрация Γ_{max} , моль/м², и обозначается так же), а также площадь поверхности, занимаемой одним молекул вещества ω ($\omega = 1/\Gamma_{\text{max}}$), и площадь поверхности, занимаемой одной молекулой A_{min} ($A_{\text{min}} = \omega/N$, где N – число Авогадро):

$$\Gamma_{\text{max}} = \frac{1}{nRT} \times \frac{dy}{d \ln C} \quad (1)$$

По причинам, изложенным далее, эти величины рассчитаны только для концентрационной зависимости, полученной методом кольца ДюНуи (табл. 1). Теоретическое обоснование расчета поверхностного избытка по Гиббсу обременено множеством предположений [20, 33], проверить соблюдение которых в каждом конкретном эксперименте трудно или невозможно; вследствие этого сам подход неоднократно подвергался критике [39]. В литературе описаны примеры как хорошего соответствия результатов расчета по Гиббсу с независимыми определениями поверхностной концентрации [40, 41], так и существенных расхождений [32, 42]. Применительно к дикатионным детергентам, принципиальная неопределенность в расчете поверхностного избытка Γ_{max} по Гиббсу связана с числом n частиц, участвующих в формировании поверхностного слоя. В разбавленных водных растворах $Y^{2+}(X^-)_2$ существуют в виде трех частиц (дикатион и два моноаниона), и представляется логичным придавать значение $n = 3$. Этой версии придерживались многие исследователи [15, 43]; другие указывали на неправдоподобно низкие оценки поверхностного избытка, и более

вероятное значение $n=2$ [34]. Сопоставление результатов тензиометрических, кондуктометрических и нейтронографических определений в ряде случаев указывает на значительные расхождения в оценках [42]. Совершенно строгого метода определения коэффициента пока не существует [26], поэтому в табл. 1 приведены результаты расчета по Гиббсу при различных значениях этого параметра.

Равновесные значения поверхностного натяжения растворов ДДО, измеренные методом кольца ДюНуи и методом висячей капли, значительно отличаются в левой нисходящей ветви; в то же время, они практически идентичны в правой ветви (рис. 3). Наиболее вероятным объяснением таким различиям следует полагать высокую сорбцию ДДО на поверхности раздела, что приводит к уменьшению концентрации в объеме капли. Эта ситуация детально рассмотрена в литературе (см., напр., [44]). Введем обозначения: γ_0 – поверхностное натяжение воды; γ – поверхностное натяжение раствора; $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ – поверхностное давление; Γ – поверхностная концентрация (адсорбция); S_D – площадь поверхности висящей капли; S_R – площадь поверхности раствора для метода кольца; V_D – объем капли; V_R – объем раствора для метода кольца; C_D – исходная концентрация ПАВ в висячей капле; C_R – исходная концентрация ПАВ в объеме сосуда для измерений методом кольца. Предполагается [45], что поверхностное давление Π является функцией от поверхностной концентрации: $\Pi = f(\Gamma)$ (обычно эта зависимость линейна). При условии, что эта функция одинакова для двух использованных методов, можно показать [44], что

$$\Gamma \left(\frac{S_D}{V_D} - \frac{S_R}{V_R} \right) = (C_D - C_R)_{\gamma=\text{const}} \quad (2)$$

Второе слагаемое в левой части намного меньше первого, и выражение можно переписать как

$$\Gamma = \frac{V_D}{S_D} (C_D - C_R)_{\gamma=\text{const}} \quad (3)$$

Для расчета по этому уравнению левые ветви зависимостей натяжения от концентрации (рис. 3) аппроксимированы прямыми линиями в координатах $\gamma - \ln C$, и в интервале изменения натяжения 65–33 мН/м восстановлены соответствующие значения C_D и C_R . По ним, в свою очередь, рассчитаны величины адсорбции Γ . На рис. 4 представлена зависимость экспериментально определенных величин поверхностного натяжения γ для предмицеллярной области, измеренных двумя методами, от расчетных значений поверхностной концентрации Γ . Эта зависимость близка к линейной и, как следовало ожидать, является общей для результатов, полученных двумя методами.

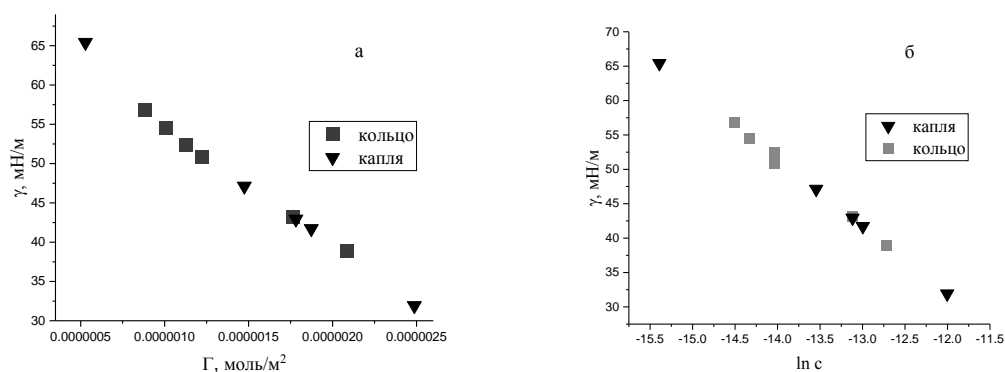


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения, измеренного методами кольца и висячей капли, от (а) поверхностной концентрации ДДО; (б) от объемной концентрации ДДО (для метода висячей капли концентрации пересчитаны с учетом адсорбции на поверхности)

Зная величины объема и поверхности капли, поверхностной концентрации и исходной концентрации раствора, можно рассчитать остаточную объемную концентрацию ДДО в капле после установления равновесного натяжения. На рис. 4,б представлена зависимость равновесного натяжения γ от остаточной объемной концентрации ДДО в висячей капле. Легко видеть, что эта зависимость практически совпадает с зависимостью, полученной методом кольца ДюНуи. Тогда можно оценить зависимость поверхностной концентрации Γ от объемной C для всех экспериментов, полученных двумя методами (рис. 5).

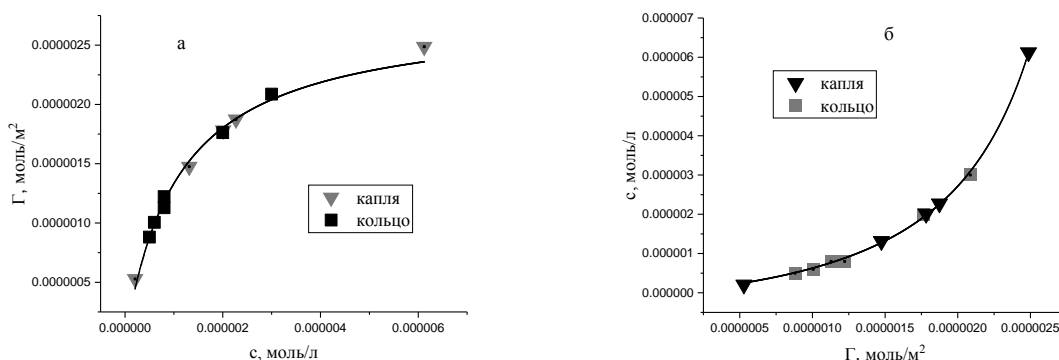


Рис. 5. Зависимость поверхностной концентрации Γ (моль/м²) от объемной концентрации раствора ДДО и аппроксимация (сплошная линия) по Лэнгмюру (а); зависимость объемной концентрации от поверхностной Γ и аппроксимация (сплошная линия) по Фрумкину (б).

Эта зависимость (рис. 5а; табл. 2) может быть успешно аппроксимирована по уравнению Лэнгмюра. Концепция лэнгмюровской адсорбции в современном виде предполагает, что процесс сорбции происходит равновесно и подчиняется закону действия масс, что на поверхности может разместиться фиксированное (не бесконечное) число молекул адсорбата, и молекулы адсорбата не взаимодействуют друг с другом. Обозначим Γ как поверхностную концентрацию, Γ_{\max} как максимально возможную поверхностную концентрацию, а константу равновесия процесса адсорбции как K_L , тогда

$$K_L = \frac{\Gamma}{(\Gamma_{\max} - \Gamma)C}. \quad (4)$$

По Лэнгмюру,

$$\Gamma = \frac{C \times \Gamma_{\max} \times K_L}{(1 + C \times K_L)}. \quad (5)$$

Оценки Γ_{\max} и K_L , полученные при аппроксимации по уравнению (5), приведены в табл. 2.

Более общая концепция Фрумкина предполагает взаимодействие между частицами адсорбата, каковое принято характеризовать параметром A и константой адсорбционного равновесия K_F :

$$K_F = \frac{\Gamma}{(\Gamma_{\max} - \Gamma)C} \times e^{\frac{A \times \Gamma}{\Gamma_{\max}}}. \quad (6)$$

В наиболее простом и удобном для использования виде (допускающем разделение переменных) уравнение Фрумкина выглядит как:

$$C = \frac{\Gamma}{K_F(\Gamma_{\max} - \Gamma)} \times e^{-A \times \Gamma / \Gamma_{\max}} \quad (7)$$

Аппроксимация по этому уравнению (рис. 5б) дает оценки параметра A , Γ_{\max} и K_F , приведенные в табл. 2. Там же для сравнения приведены литературные данные для дикатионных (дибромид 1,3-бис-(додецилдиметиламмоний)пропана ДДАП [27], дибромид 1,4-бис-(3'-октилимидазол-1'-ил)-бутана (ДБОБ) [46] и дибромид 1,2-бис-(додецилдиметиламмоний)этана (ДДАЭ) [27]), и монокатионных ПАВ (бромид додецилтриметиламмония ДТАБ [45, 47, 48], бромид цетилтриметиламмония ЦТАБ [49]).

Таблица 2
Сорбционные характеристики ДДО (и других ПАВ) по Лэнгмюру (ДДО-Л) и Фрумкину (ДДО-Ф)

	$K_{\text{равн}}$, л/моль	Γ_{\max} , моль/м ²	A	ΔG , кДж/моль	A_{\min} , Å ²
ДДО-Л	$(8,46 \pm 0,58) 10^5$	$(2,89 \pm 0,08) 10^{-6}$		$33,8 \pm 2$	57,6
ДДО-Ф	$(8,58 \pm 0,69) 10^5$	$(3,22 \pm 0,10) 10^{-6}$	$-(0,57 \pm 0,27)$	$33,8 \pm 2$	51,6
ДДАП [26]	24800	$3,37 10^{-6}$			50,2
ДДАЭ [27]	31300	$3,1 10^{-6}$	-2,3		
ДБОБ [46]	481	$3,3 10^{-6}$	-5,0		35
ДТАБ[47]	510	$3,22 10^{-6}$		-15,4	51,6
[ДТАБ [48]	120		1,4		46,8
ЦТАБ [49]	$8,4 10^3$		1,1		
ДТАБ [45]	174	$3,86 10^{-6}$	0,96		

Легко видеть, что константа адсорбционного равновесия и максимальная адсорбция по Фрумкину для ДДО несущественно отличаются от соответствующих величин по Лэнгмюру. Однако параметр Фрумкина A отрицателен, тогда как для моноалкиламмониевых солей он обычно положителен [45, 48, 49]. Для дикатионных солей ДДАП, ДДАЭ и ДБОБП он также отрицателен. Константы равновесия для оксима ДДО намного превосходят соответствующие величины для всех ранее изученных дикатионных ПАВ (и уж тем более монокатионных).

Оценка поверхностной концентрации путем сравнения измерений методом кольца и методом висячей капли не включает никаких предположений о числе частиц, возникающих при диссоциации молекулы ионного ПАВ. В силу этой особенности такая оценка может служить для проверки коэффициента n , и вполне возможно, наилучшего соответствия коэффициента n в уравнении Гиббса (табл. 1). Очевидно, что идеального соответствия ни с каким целочисленным значением не наблюдается; наилучшим выбором для предельных значений Γ_{\max} будут величины 1 или 2, что соответствует сорбции ионного тройника или ионной пары «дикатион-анион» и свободного аниона. Однако расхождения в оценке предельных концентраций и площади, занимаемой одной частицей, весьма существенны (см. табл. 1 и 2); вероятно, реальная картина значительно сложнее, как это часто бывает для дикатионных ПАВ [32, 50].

Оставаясь в рамках существующих представлений, полезно сравнить рассчитываемые из предельных значений Γ_{\max} площади A_{\min} , занимаемые одной молекулой, с соответствующими величинами для других ионных ПАВ (табл. 1). Существующие модели сорбции (и ассоциации) дикатионных сурфактантов предполагают параллельное расположение двух алкильных хвостов дикатиона [11, 12, 43, 50] (рис. 6).

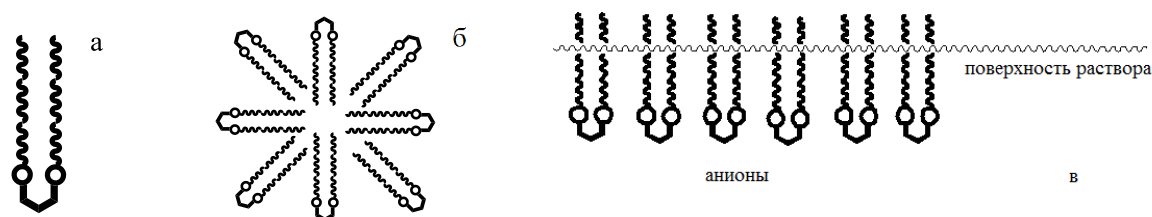


Рис. 6. Типичные модели организации дикатионных (gemini) сурфактантов (по мотивам [11, 12, 43, 50]): а) одиночный (мономерный) дикатион, б) мицелла, образованная дикатионным ПАВ, в) мономолекулярный слой на поверхности раздела «раствор – воздух». Адаптировано для трехуглеродного спейсера.

Логично было бы предположить, что такой конформер будет занимать площадь на поверхности, вдвое большую по сравнению с монокатионной частицей (и его поверхностная концентрация Γ_{\max} будет вдвое меньше). Однако для оксима ДДО предельная поверхностная концентрация вполне сопоставима с соответствующими величинами Γ_{\max} для монокатионных аналогов. Наиболее вероятное объяснение кроется в специфической организации центрального фрагмента оксима ДДО.

Организация центрального фрагмента по данным ЯМР спектроскопии. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР оксима ДДО в диметилсульфоксиде очень близки соответствующим спектрам дихлорида 1,3-бис-(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксимино пропана (ДМО); на рис. 7а показана область 3,5 – 12,5 м. д. в спектре ПМР, общая для этих структур. Так, две метиленовые группы ацетоноксимного фрагмента магнитно неэквивалентны в обеих структурах; все протоны имидазольевых колец также магнитно неэквивалентны. Мультиплет в области 7,8 – 7,9 м. д. при малых концентрациях распадается на четыре отдельных сигнала четырех неэквивалентных протонов $\underline{\text{H-C4'A}}$, $\underline{\text{H-C4'B}}$, $\underline{\text{H-C5'A}}$ и $\underline{\text{H-C5'B}}$. Внутри метиленовых групп протоны эквивалентны и неразличимы, что недвусмысленно указывает на свободное вращение вокруг ординарных связей С-С и С-Н.

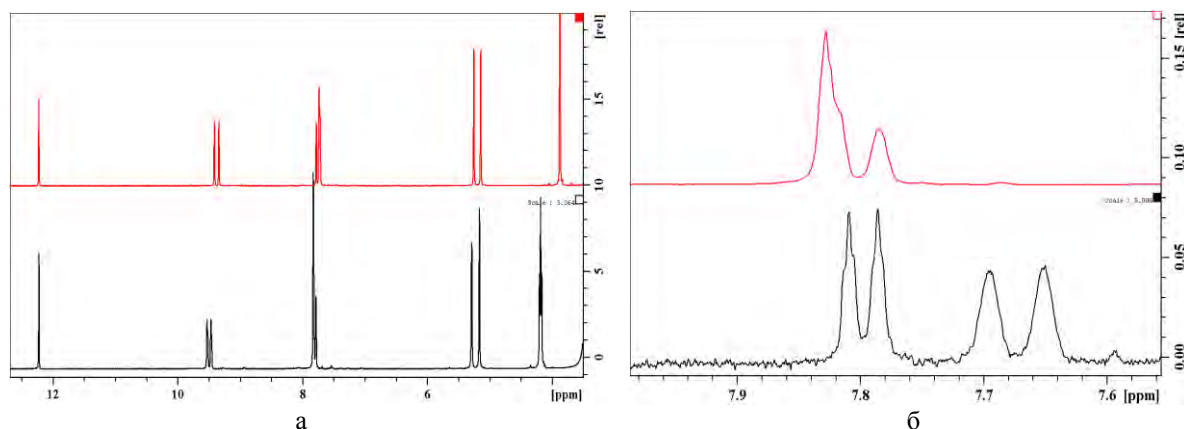


Рис. 7. Спектры ЯМР ^1H в ДМСО-d6 оксима ДМО (вверху) и оксима ДДО (внизу) (а); сигналы имидазольевых протонов $\underline{\text{H-C4'A}}$, $\underline{\text{H-C4'B}}$, $\underline{\text{H-C5'A}}$ и $\underline{\text{H-C5'B}}$ при концентрации раствора ДДО 0,005 моль/л (вверху) и 0,0005 моль/л (внизу) (б).

Такое сходство в спектрах позволяет предположить и сходство в пространственной организации близкородственных структур ДМО и ДДО. Ранее было показано [51, 52], что в структуре бис-имидазолилзамещенного оксима ДМО можно выделить две структурно неэквивалентные субъединицы (рис. 1), различия в которых обусловлены, в первую очередь, ориентацией метиленовых групп относительно гидроксильной группы как заместителя при С=N-связи (цис- для А и транс- для В).

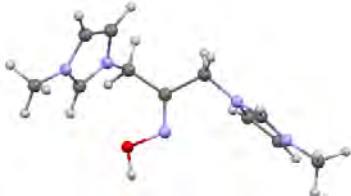
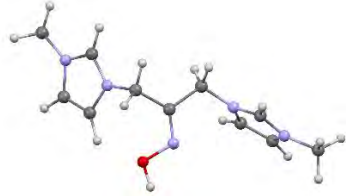
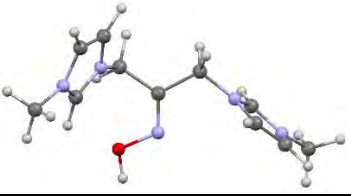
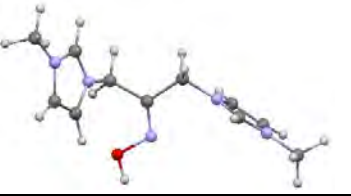
Различаются они также расположением имидазольных циклов относительно оксимного атома азота и ординарной связи C2-C1 (или C2-C3): атом азота N1'B перипланарен оксимному азоту в субъединице В, тогда как атом азота N1'A пребывает в гош-конфигурации в субъединице А. Эта конфигурация молекулы ДМО сохраняется в воде [52] и уксусной кислоте [51]; нет признаков ее изменения при нагревании водного раствора до 70 °С [52].

По результатам сравнения спектров ЯМР соединений ДМО и ДДО можно обоснованно полагать, что строение центрального фрагмента, представляющего собой замещенный двумя имидазольными кольцами ацетонксим, одинаково для обоих соединений (ДДО и ДМО).

Конформации центрального фрагмента в дикатионе в приближении свободной молекулы. Расчет геометрии (пространственного строения) и волновых функций дикатиона 1,3-бис(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-гидроксиминопропана (дикатион ДМО, рис. 1,а) произведен ранее [53]; далее приведены лишь некоторые результаты, важные для последующего обсуждения. Для дикатиона ДМО выявлены четыре низколежащих конформера I, II, III и IV (табл. 3), различающиеся по энергии.

Таблица 3

Низколежащие конформеры дикатиона ДМО, энергии Гиббса для взаимного перехода, и межатомные расстояния $r_{C(3')...C(3')}$, разделяющие терминальные метильные группы

Конформер	Структура	ΔG , кДж/моль	$r_{C(3')...C(3')}$, Å	Конформер	Структура	ΔG , кДж/моль	$r_{C(3')...C(3')}$, Å
I		3.73	10.468	III		5.01	11.762
II		0	11.087	IV		4.76	11.395

Ряд особенностей являются общими для всех четырех. Все атомы центрального ацетонксимного фрагмента лежат в одной плоскости, вследствие sp^2 -гибридизации атома углерода в положении 2. По причине наличия C=N-двойной связи, структура в целом несимметрична. Условно в ней можно выделить подструктуру А и подструктуру В (см. рис. 1). В подструктуре А метиленовый углерод находится в син-положении относительно кислорода, в подструктуре В – в анти-положении. Для удобства рассмотрения все структуры расположены таким образом, чтобы пять атомов центрального оксимного фрагмента лежали в плоскости рисунка, при этом атом кислорода располагается в левом нижнем углу. При таком расположении А субъединица оказывается слева, субъединица В – справа.

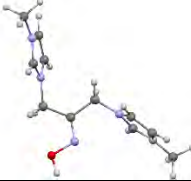
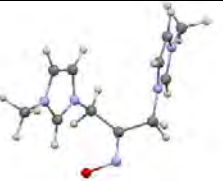
Важно подчеркнуть, что: а) во всех 4-х конформерах атом азота N1' имидазольного цикла подструктуры В син-перипланарен атому азота оксимной группы, тогда как атом азота N1' имидазольного цикла подструктуры А находится в гош-конформации, и способ организации всех конформеров этой группы можно

охарактеризовать как (А-гош-В-син); б) во всех 4-х конформерах плоскость имидазольного цикла субъединицы В перпендикулярна плоскости центрального оксимного фрагмента, что исключает возможность внутримолекулярных взаимодействий с участием этой субъединицы. Напротив, имидазольный цикл субъединицы А ориентирован таким образом, что создается возможность сближения кислородного атома и атомов С2'Н – в конформерах ДМО-I и ДМО-II, кислорода и атомов С5'Н – в конформерах ДМО-III и ДМО-IV. Различия в конформерах ДМО-I и ДМО-II связаны с различной ориентацией В-имид-азола: в конформере ДМО-I по одну сторону плоскости оксимного фрагмента оказываются А-имидазол и С2' углерод В-имидазола, в конформере ДМО-II – А-имид-азол и углероды С5' и С4' В-имидазола. Аналогично, в конформере ДМО-III по одну сторону оксимной плоскости оказываются А-имидазол и углероды С5' и С4' В-имидазола; в конформере ДМО-IV по одну сторону оксимной плоскости расположены А-имидазол и С2' углерод В-имидазола. Разница в энергиях образования конформеров невелика (в табл.3 указаны пересчитанные для нормальных условий энергии Гиббса) и допускает сосуществование конформеров в соизмеримых количествах. Взаимные превращения конформеров возможны за счет вращения имидазольных циклов как целого по ординарным связям С1-N_{имидазол} и С3-N_{имидазол}: I↔IV, II↔III, I↔III*, II↔IV*, III↔I* и IV↔II* (звездочкой обозначены зеркальные отражения соответствующих структур). Барьеры вращения вокруг ординарных связей С-N_{имидазол} невелики и не превышают 13 кДж/моль. Вращение по ординарным связям С1-С2 и С2-С3 предполагает поворот более тяжелого фрагмента (субъединиц А и В как целое) и переход в пределе к конфигурациям (А-пери-В-син) и А-гош-В-пери). В табл.4 приведены структуры ротамеров V и VI, соответствующих таким поворотам. Оба ротамера энергетически менее выгодны, чем конфигурация (А-гош-В-син), и по структуре близки к переходным состояниям вращения по связи С1-С2 и С2-С3, соответственно. Однако эти энергетические затраты также не препятствуют свободному вращению [54] каждой субъединицы А и В в отдельности.

Во всех этих конформациях (I ... VI) расстояние между терминальными атомами углерода (метильными заместителями) превышает 10Å, что никак не поддерживает предположение о параллельном размещении длинноцепочечных заместителей, принятое в литературе [11, 12]. Чтобы создать конфигурацию, в которой метильные заместители были бы сближены на расстояние, сопоставимое с межатомным расстоянием в плотноупакованных полиметиленовых структурах (~5Å [55]), нужно одновременно и синхронно повернуть субъединицы А и В по связям С1-С2 и С2-С3 и привести атомы N1'А и N1'В в конфигурацию (А-пери-В-пери, ротамер VII, рис. 8).

Эта конфигурация энергетически невыгодна ($\Delta G = 95,0$ кДж/моль) и, по-видимому, нереализуема. Наиболее вероятной формой существования оксима ДМО в растворе является смесь конформеров I, II, III и IV, быстро (в масштабе времени ЯМР) превращающихся друг в друга. Этот же вывод справедлив для длинноцепочечного оксима ДДО. Предпочтительность указанных конформаций, вероятнее всего, обусловлена взаимным отталкиванием катионоидных имидазольных фрагментов. Такое отталкивание (и склонность размещать заряженные фрагменты на максимальном удалении друг от друга) следует полагать имманентным свойством бис-имидазольных солей; оно проявляется как в расчетных структурах дикатионов в условном вакууме (например, в структуре дикатиона 1,3-бис(3-метилимидазолий-1-ил)пропана [56]), так и в реальных кристаллических структурах (например, в структуре дибромида 1,2-бис(3'-метилимидазолий-1'-ил)этана [57] и 1,4-бис-3'(1-сульфопрор-3-ил)имидазолий-1'-илбутана [58]).

Таблица 4
Ротамеры-переходные состояния для вращения по связям C1-C2 и C2-C3

Конформер	Структура	ΔG , кДж/моль	$r_{C(3')...C(3'')}$, Å
V		17.0	10.612
VI		37.0	10.128

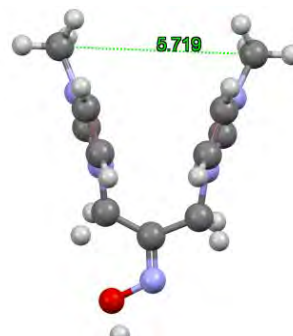


Рис. 8. Структура энергетически невыгодного ротамера VII (А-пери-В-пери), образующегося при согласованном повороте субъединиц А и В вокруг связей C1-C2 и C2-C3

Предлагаемая модель строения надмолекулярных агрегатов и поверхностного слоя. Полученные результаты указывают на невыгодность образования мицелл в водных растворах оксима ДДО по модели “gemini” сурфактантов, в которой предполагается образование двойного «хвоста» из алкильных заместителей, и этот двойной хвост прячется внутри мицеллы (см. рис. 5) [11, 38]. Гораздо более вероятным представляется образование нитевидных структур в объеме (рис. 9б). Равным образом полученные результаты указывают на малую вероятность сорбции ДДО на поверхности водного раствора двойным хвостом наружу (рис. 5). Более вероятным представляется формирование частокола молекул одним «хвостом» наружу, другим – в объем водной фазы (рис. 9а).

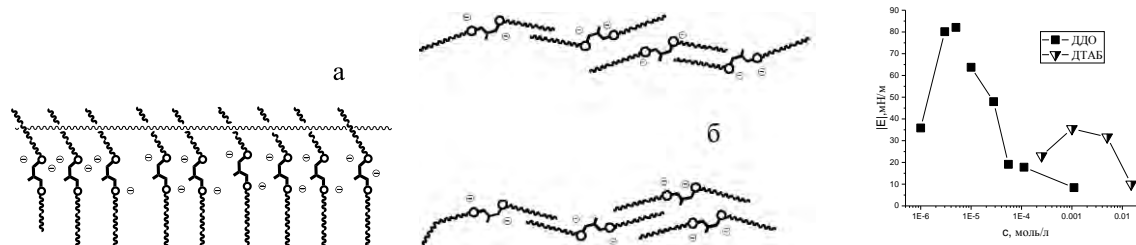


Рис. 9. Предлагаемая модель организации поверхностного слоя (а) и надмолекулярных ассоциатов в объеме раствора ДДО (б); зависимость модуля вязкоупругости поверхностного слоя $|E|$ от концентрации ДДО и ДТАБ (в) [59]; $f = 0,1$ Гц.

При такой упаковке площадь, занимаемая одной молекулой на поверхности раздела, будет существенно ниже, а толщина слоя – значительно больше. Возможно, образование такого слоя требует больших затрат времени (рис. 2). Взаимодействие двух соседних молекул друг с другом в таком слое обеспечивается вдвое большей длиной алкильных фрагментов по сравнению с моделью “gemini”. Толщина такого монослоя будет вдвое больше, чем для монокатионных ПАВ; напрашивается предположение, что такой слой будет обладать большей прочностью, нежели слои, образованные мономерными катионными сурфактантами. Действительно, модуль вязкоупругости поверхностного слоя растворов ДДО в предмицеллярной области (рис. 9в) значительно превышает соответствующую величину для бромида

додецилтриметиламмония ДТАБ [59] (<40 мН/м) и даже бромида цетилтриметиламмония ЦТАБ (61 мН/м) [30].

Выводы. Дихлорид 1,3-бис-(3'-додецилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана ДДО эффективно снижает поверхностное натяжение при очень низких концентрациях. Снижение поверхностного натяжения в растворах ДДО в воде обусловлено высокой сорбцией на границе раздела вода-воздух ($K_L \approx K_F \approx 10^6$ л/моль). Агрегатообразование в объеме становится ощутимым при очень низких концентрациях (ККМ = $5,27 \times 10^{-6}$ моль/л).

Предложена модель строения надмолекулярных ассоциатов и поверхностного слоя для растворов дихлорида 1,3-бис-(3'-додецилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана, которая в большей степени соответствует полученным результатам, нежели общепринятая модель мицеллообразования "gemini" сурфактантов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salanne M. Ionic Liquids for Supercapacitor Applications / M. Salanne // *Top. Curr. Chem. (Cham)*. – 2017. – Vol. 375, No 3. – P. 63.
2. Ratti R. Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis / R. Ratti // *Adv. Chem.* – 2014. – Vol. 2014. – art.ID 729842.
3. Leclercq L. Supramolecular Chemistry and Self-Organization: A Veritable Playground for Catalysis / L. Leclercq, G. Douyère, V. Nardello-Rataj // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – P.163.
4. Iodine-Pseudohalogen Ionic Liquid-Based Electrolytes for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells / A. Lennert, M. Sternberg, K. Meyer, R.D. Costa, D.M. Guldi // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – Vol.9, № 39. – P. 33437-33445.
5. Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: State of the art and future trends / J. Zhang, J. Wu, J. Yu, X. Zhang, J. He, J. Zhang // *Mater. Chem. Front.* – 2017. – Vol. 1, No 7. – P. 1273-1290.
6. Imidazolium-based ionic liquids for cellulose pretreatment: recent progresses and future perspectives / Y. Cao, R. Zhang, T. Cheng, J. Guo, M. Xian, H. Liu // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2017. – Vol. 101. – P. 521-532.
7. Qian W. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications / W. Qian, J. Texter, F. Yan // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – Vol. 46, No 4. – P. 1124-1159.
8. Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of gemini surfactants / R. Sharma, A. Kamal, M. Abdinejad, R.K. Mahajan, H.-B. Kraatz // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 248. – P. 35-68.
9. Multifunctional Gemini Surfactants: Structure, Synthesis, Properties and Applications. In: Application and Characterization of Surfactants / B.E. Brycki, I.H. Kowalczyk, A. Szulc, O. Kaczerewska, M. Pakiet // Ed. R.Najjar. – 2018. – P. 97-155.
10. Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances / A. Bhadani, T. Misono, S. Singh, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 231, No 3. – P. 36-38.
11. Menger F.M. Gemini surfactants / F.M. Menger, J.S. Keiper // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39, No 11. – P. 1906-1920.
12. Zana R. Dimeric (Gemini) Surfactants: Effect of the Spacer Group on the Association Behavior in Aqueous Solution / R. Zana // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2002. – Vol. 248, No 2. – P. 203-220.
13. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants / M. Ao, G. Xu, Y. Zhu, Y. Bai // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 326, № 2. – P. 490-495.
14. Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants with different spacer length / M. Ao, P. Huang, G. Xu, X. Yang, Y. Wang // *Colloid Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 287. – P. 395-402.
15. Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis (3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide / C. Ren, F. Wang, Z. Zhang, H. Nie, N. Li, M. Cui // *Colloid Surf. A.* – 2015. – Vol. 467, No 1. – P. 1-8.
16. Synthesis and surface properties of novel Gemini imidazolium surfactants / L. Wang, J. Liu, S. Huo, Q. Deng, T. Yan, L. Ding, C. Zhang, L. Meng, Q. Lu. // *J. Surfactants Deterg.* – 2014. – Vol. 17, No 6. – P. 1107-1116.

17. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. I. Реакционная способность гидроксиминного производного имидазолиевого димерного ПАВ / И.В. Капитанов, И.А. Белоусова, А.Е. Шумейко, М.Л. Кострикин, Т.М. Прокопьева, А.Ф. Попов // Журн. орган. химии. – 2013. – Т. 49. – С. 1308-1316.
18. Software Interphase. – URL: www.sinterphase.com
19. Stauffer C.E. The Measurement of Surface Tension by the Pendant Drop Technique / C.E. Stauffer // J. Phys. Chem. – 1965. – Vol. 69. – P. 1933-1938.
20. Chang C.-H. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms / C.-H. Chang, E.I. Franses // Colloids Surf. – 1995. – Vol. 100, № 7. – P. 1-45.
21. Prosser A.J. Adsorption and surface tension of ionic surfactants at the air–water interface: review and evaluation of equilibrium models / A.J. Prosser, E.I. Franses // Colloid Surf. A. – 2000. – Vol. 178, №1-3. – P. 1-40.
22. Surface Dilational Rheology / R. Miller, V.B. Fainerman, V.I. Kovalchuk, et al. // CRC Encyclopedia of Surface and Colloid Chemistry. 3rd edition, P. Somasundaran Ed., CRC Press, 2015. – P. 7026-7044.
23. Miller R. Dynamic Interfacial Tension of Surfactant Solutions / R. Miller, E.V. Aksenenko, V.B. Fainerman // Adv. Colloid Interface Sci. – 2017. – Vol. 247, No 9. – P. 11-29.
24. Vargaftik N.B. International Tables of the Surface Tension of Water/ N.B. Vargaftik, B.N. Volkov, L.D. Voljak // J. Phys. Chem. Reference Data. – 1983. – Vol. 12, No 3. – P. 817-820.
25. General atomic and molecular electronic structure system / Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, No 11. – P. 1347-1363.
26. Nguyen C.V. Dynamic adsorption of a gemini surfactant at the air/water interface / C.V. Nguyen, N.T.V. Nguyen, C.M. Phan // Colloids Surf., A. – 2015. – Vol. 482. – P. 365-370.
27. Adsorption of Gemini Surfactants at the Air-Water Surface / Y. He, A.Salonen, A. Lecchi, M Veber, D. Langevin // Colloid Polym. Sci. – 2016. – Vol. 294, No 3. – P. 483-490.
28. Adsorption Kinetics of a Cationic Surfactant Bearing a Two-Charged Head at the Air-Water Interface / M.F. Leyes, S.G. Reyes, E. Cuenca, J.F. S.Morales, H. Ritacco // Coatings. – 2020. – Vol. 10, No 2. – P. 95.
29. Eastoe J. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface / J. Eastoe, J.S. Dalton // Adv. Colloid Interface Sci. – 2000. – Vol. 85, No 2–3. – P. 103-144.
30. Bergeron V. Disjoining Pressures and Film Stability of Alkyltrimethylammonium Bromide Foam Films / V. Bergeron // Langmuir. – 1997. – Vol. 13, No 13. – P. 3474-3482.
31. Espert A. Behavior of Soap Films Stabilized by a Cationic Dimeric Surfactant / A. Espert, von R. Klitzing, P. Poulin, A. Colin, R. Zana, D. Langevin // Langmuir. – 1998. – Vol. 14. – P. 4251-4260.
32. Li P.X. Limitations in the Use of Surface Tension and the Gibbs Equation to Determine Surface Excesses of Cationic Surfactants / P. X. Li, R.K. Thomas, J. Penfold // Langmuir. – 2014. – Vol. 30, No 23. – P. 6739-6747.
33. Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena / M.J. Rosen, J.T. Kunjappu – 4th Edition. – Wiley, 2012. – 700 p.
34. Alkanediyl-alpha, omega-bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 3. Behavior at the air-water-interface / E. Alami, G. Beinert, P. Marie, R. Zana // Langmuir. – 1993. – Vol. 9, No 6. – P. 1465-1467.
35. Surface-active properties of novel cationic surfactants with two alkyl chains and two ammonio groups / T.S. Kim, T. Kida, Y. Nakatsuji, T. Hirao, I. Ikeda // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1996. – Vol. 73, No 7. – P. 907-911.
36. Surface Adsorption and Micelle Formation of Surface Active Ionic Liquids in Aqueous Solution / B. Dong, N. Li, L. Zheng, L. Yu, T. Inoue // Langmuir. – 2007. – Vol. 23, No 8. – P. 4178-4182.
37. Sadeghi R. Surface and Micellar Properties of Ionic Liquid 1-Dodecyl-3-methylimidazolium Bromide in Aqueous Solution in the Absence and Presence of a Series of Organic Electrolytes / R. Sadeghi, R. Golabiazar // J. Chem. Eng. Data. – 2015. – Vol. 60, No 4. – P. 1063-1071.
38. Pal A. Thermodynamic and Surface Properties of Aqueous 1-Dodecyl-3-Methylimidazolium Chloride [C12 mim][Cl] Solution in the Presence of a Series of Inorganic Salts / A. Pal, S. Yadav // J. Surfactants Deterg. – 2020. – Vol. 23, No 1. – P. 53-65.
39. Menger F.M. Relationship between Surface Tension and Surface Coverage / F.M. Menger, S.A.A. Rizvi // Langmuir. – 2011. – Vol. 27, No 23. – P. 13975-13977.
40. Adsorption of Ionic Surfactants at the Air–Solution Interface / J. Eastoe, S. Nave, A. Downer, A. Paul, A. Rankin, K. Tribe, J. Penfold // Langmuir. – 2000. – Vol. 16, No 10. – P. 4511-4518.

41. Applicability of the Gibbs Adsorption Isotherm to the analysis of experimental surface-tension data for ionic and nonionic surfactants / L. Martínez-Balbuena, A. Arteaga-Jiménez, E. Hernández-Zapata, C. Márquez-Beltrán // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 247. – P. 178-184.
42. Neutron Reflectometry of Quaternary Gemini Surfactants as a Function of Alkyl Chain Length: Anomalies Arising from Ion Association and Premicellar Aggregation / P.X. Li, C.C. Dong, R.K. Thomas, J. Penfold, Y. Wang // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27, No 6. – P. 2575-2586.
43. Surface activity, micellization and solubilization of cationic gemini surfactant-conventional surfactants mixed systems / U. Patel, P. Parekh, N.V. Sastry, V.K. Aswal, P. Bahadur // *J. Mol. Liq.* – 2017. – Vol. 225, No 1. – P. 888-896.
44. Fainerman V.B. Direct Determination of Protein and Surfactant Adsorption by Drop and Bubble Profile Tensiometry / V.B Fainerman, R. Miller // In: *Bubble and Drop Interfaces; Progress in Colloid and Interface Science*, Miller, R., Liggieri, L., Eds. – Brill Publishing: Leiden, The Netherlands, 2011. – Vol. 2. – P. 179-193.
45. Adsorption Behavior and Dilational Rheology of the Cationic Alkyl Trimethylammonium Bromides at the Water/Air Interface / C. Stubenrauch, V. Fainerman, E. Aksenenko, R. Miller. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, No 4. – P.1505-1509.
46. Systematic Investigation of a Surfactant Type Nano Gemini Ionic Liquid and Simultaneous Abnormal Salt Effects on Crude Oil/Water Interfacial Tension / J. Saien, M. Kharazi, M. Yarie, M.A. Zolfigol // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – Vol. 58, No 9. – P. 3583-3594.
47. Tanaka A. Adsorption of Dodecyltrimethylammonium Bromide on Aqueous Surfaces of Sodium Bromide Solutions / A. Tanaka, S. Ikeda // *Colloids and Surfaces.* – 1991. – Vol. 56. – P. 217-228.
48. Monroy F. Dilational viscoelasticity of surfactant monolayers. *Colloids Surfaces A* / F. Monroy, J.G. Kahn, D. Langevin // *Phys. Eng. Aspects.* – 1998. – Vol. 143, No 2-3. – P. 251-260.
49. Shchukin E.D. The State of Adsorption Layers of 1-1 Valent Long Chain Electrolytes at Liquid Interfaces / E.D. Shchukin, Z.N. Markina, N.M. Zadymova // *Z. Phys. Chem., Leipzig.* – 1985. – Vol. 266, Iss. 4. – P. 1005-1015.
50. Phan C.M. Ionic Nature of a Gemini Surfactant at the Air/Water Interface / C.M. Phan, C.V. Nguyen, H. Nakahara, O. Shibata, T.V. Nguyen // *Langmuir.* – 2016. – Vol. 32, No 48. – P. 12842-12847.
51. Особенности строения оксимов имидазолиевого ряда в растворах. I. Дихлорид 1,3-бис(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана в уксусной кислоте / С.А. Гребенюк, С.Л. Хилько, Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов // *Вестник ДонНУ. Серия А. Естественные науки.* – 2018. – №1. – С. 76-88.
52. Особенности строения оксимов имидазолиевого ряда в растворах. II. Дихлорид 1,3-бис(3'-метилимидазол-1'-ил)-2-оксиминопропана в D₂O / С.А. Гребенюк, С.Л. Хилько, Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов // *Вестник ДонНУ. Серия А. Естественные науки.* – 2018. – № 2. – С. 62-71.
53. Структура и динамика молекулярных систем / О.М.Заречная, С.А. Гребенюк, С.Л. Хилько, В.А. Михайлов // *Сб. статей под ред. Щербиной А.А.* – Москва: ИФХЭ РАН, 2017. – Вып. XXIV. С. 111-118.
54. Michinori O. *The Chemistry of Rotational Isomers* / O. Michinori. – 2nd ed. – Springer, 1993. – 173p.
55. Understanding the structure and dynamics of cationic surfactants from studies of pure solid phases / J.K. Cockcroft, A. Shamsabadi, Han Wu, A.R. Rennie // *PCCP.* – 2019. – Vol. 21, No 47. – P. 25945-25951.
56. Geometrical and electronic structures of the dication and ion pair in the geminal dicationic ionic liquid 1,3-bis[3-methylimidazolium-yl]propane bromide. *Journal of Molecular Structure* / H. Sun, D. Zhang, C. Liu, C. Zhang // *Theochem.* – 2009. – Vol. 900, No 1-3. – P. 37-43.
57. Zhang H. Design, Synthesis, and Analysis of Thermophysical Properties for Imidazolium-Based Geminal Dicationic Ionic Liquids / H. Zhang, M. Li, B. Yang // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – Vol. 122, No 5. – P. 2467-2474.
58. Crystal structure of zwitterionic 3,30-[1,10-(butane-1,4-diyl)bis(1H-imidazol-3-ium-3,1-diyl)]bis(propane-1-sulfonate) dehydrate / A. Udvardy, S. De, T.G. Gal, G.Papp, C.E. Czegegenic, F. Joo. // *Acta Cryst.* – 2020. – Vol. E76. – P.1353-1356.
59. Dilational rheological properties of gemini surfactant 1,2-ethane bis(dimethyl dodecyl ammonium bromide) at air/water interface / D. Wu, Y. Feng, G. Xua, Y. Chen, X. Cao, Y. Li. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2007. – Vol. 299. – P. 11-123.

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.

AGGREGATION AND SORPTION OF 1,3-BIS-(3'-DODECYLIMIDAZOLIUM'-YL)-2-HYDROXIMINOPROPANE DICHLORIDE

A.A. Kotenko, O.M. Zarechnaya, T.M. Prokop'eva, V.A. Mikhailov

Structure, aggregation, and surface sorption of 1,3-bis-(3'-dodecylimidazolium-1'-yl)-2-hydroxyiminopropane dichloride (DDO) were studied by the methods of dynamic tensiometry (DuNouy ring and pendant drop) and ¹H and ¹³C NMR spectroscopy; additionally, geometry and electronic structure of 1,3-bis-(3'-methylimidazolium-1'-yl)-2-hydroxyiminopropane dication were computed. In accordance with structural and tensiometric features, idealized structures were proposed for DDO aggregates in the solution volume and on the surface. Experimental results obtained, and theoretical inferences proposed extend sufficiently current ideas for molecular and supermolecular organization of short-spacer-bis-imidazolium salts, and dicationic surfactants as a whole.

Keywords: oxime; bis-imidazolium salt; surface sorption; aggregation; equation of state.

Котенко Алла Александровна

младший научный сотрудник
ГУ «Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Заречная Ольга Михайловна

кандидат химических наук,
научный сотрудник ГУ «Институт физико-
органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Прокопьева Татьяна Мефодиевна

кандидат химических наук, старший научный
сотрудник ГУ «Институт физико-органической
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,
г. Донецк, ДНР.

Михайлов Василий Александрович

кандидат химических наук, заведующий отделом
исследований нуклеофильных реакций ГУ
«Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Kotenko Alla Aleksandrovna

Junior researcher,
SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Zarechnaya Olga Mikhailovna

Candidate of Chemical Sciences,
Researcher, SI «L.M. Litvinenko Institute of
Physical Organic and Coal Chemistry»,
Donetsk, DPR.

Prokop'eva Tatyana Mefodievna

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher,
SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic
and Coal Chemistry»,
Donetsk, DPR.

Mikhailov Vasilii Aleksandrovich

Candidate of Chemical Sciences,
Head of department, SI «L.M. Litvinenko Institute
of Physical Organic and Coal Chemistry».
Donetsk, DPR.
E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

УДК 547.83+547.784

ДЕГИДРИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ НАСЫЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

© 2020. Д.А. Ломов, М.Г. Абрамянц

Окислительное дегидрирование спинацина, 1,2,3,4-тетрагидро-9*H*- β -карболин-3-карбоновой кислоты и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-3-карбоновой кислоты диметилсульфоксидом протекает с образованием 3*H*-имидазо[4,5-*c*]пиридина, 9*H*- β -карболина и изохинолина. В этом случае наряду с дегидрированием данных соединений наблюдается процесс их декарбоксилирования. При окислении диметилсульфоксидом метиловых эфиров вышеназванных субстратов протекает лишь дегидрирование с образованием метиловых эфиров 3*H*-имидазо[4,5-*c*]пиридин-6-карбоновой, 9*H*- β -карболин-3-карбоновой и изохинолин-3-карбоновой кислот. Обнаружено, что для успешного протекания реакции необходимо обязательное наличие в структуре субстрата карбоксильной или карбометоксильной группы.

Ключевые слова: диметилсульфоксид; окислительное дегидрирование; спинацин; изохинолин; β -карболин.

Введение. Окислительные свойства диметилсульфоксида (ДМСО) известны давно. Впервые они обнаружены в 1963 г. на примере окисления вторичных спиртов в кетоны (окисление по Пфитцнеру и Моффатту) [1]. Позднее Сверном была показана возможность протекания данной реакции в присутствии оксалилхлорида (окисление по Сверну) [2]. Позже границы окислительных возможностей ДМСО значительно расширились. Так, он окисляет меркаптаны до дисульфидов [3], изонитрилы – до соответствующих изоцианатов [4]. Описано окислительное амидирование посредством ДМСО α -кетоальдегидов диалкиламидами [5]. Аналогичная реакция имеет место и в ряду производных ацетофенона [6].

Описано окислительное сульфенилирование посредством ДМСО производных индола в положение 3 диалкил- и диарилдисульфидами в присутствии каталитических количеств иода [7]. Диметилсульфоксид является мягким окислительным агентом в синтезах производных некоторых гетероциклов из ациклических предшественников, а также некоторых дигетарилдисульфидов из гетарилтиолов [8].

Все эти превращения протекают селективно, что очень важно в случае наличия в субстратах заместителей, чувствительных к окислению другими реагентами. Это делает ДМСО одновременно мягким и селективным окислителем, дальнейшее изучение препаративных возможностей которого является актуальным.

Постановка задачи. Недавно, [9, 10] нами впервые обнаружена способность ДМСО окислять насыщенные гетероароматические структуры. На примерах 4-арил(гетарил)спинацинов и 1-арил(гетарил)-1,2,3,4-тетрагидро-9*H*- β -карболин-3-карбоновых кислот показано, что нагревание их в растворе ДМСО в течение 8 – 10 ч приводит к образованию 4-арил(гетарил)имидазо[4,5-*c*]пиридинов и 1-арил(гетарил)-9*H*- β -карболинов соответственно. Нагревание в ДМСО в аналогичных условиях литиевых солей 4-арил(гетарил)спинацинов приводит к образованию 4-арил(гетарил)имидазо[4,5-*c*]пиридин-6-карбоновых кислот [9]. В свою очередь при окислении диметилсульфоксидом метиловых эфиров 1-арил(гетарил)-1,2,3,4-тетрагидро-9*H*- β -карболин-3-карбоновых кислот образуются метиловые эфиры 1-арил(гетарил)-9*H*- β -карболин-3-карбоновых кислот [10]. Эти превращения отличаются препаративной простотой, высокой селективностью и протекают с хорошими выходами.

Целью работы является дальнейшее изучение данной реакции, установление границ ее синтетических возможностей и структурных закономерностей ее протекания в условиях окислительной ароматизации под воздействием ДМСО.

Построение решения задачи. В качестве объектов исследования выбраны: 4,5,6,7-тетрагидро-3*H*-имидазо[4,5-*c*]пиридин-6-карбоновая кислота (спинацин) (**1**); 1,2,3,4-тетрагидро-9*H*- β -карболин-3-карбоновая кислота (**2**); 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-3-карбоновая кислота (**3**), их метиловые эфиры (**4-6**); замещенные 4-арил(гетарил)спинацины (**7-10**) с электронодонорными заместителями в арильном фрагменте; 4-алкилспинацины (**11, 12**); 4,5,6,7-тетрагидро-3*H*-имидазо[4,5-*c*]пиридин (спинацеамин) (**13**) и его 4-арилпроизводные (**14-16**). Также дегидрированию подвергались 1-алкил(арил)производные 1,2,3,4-тетрагидро-9*H*- β -карболин-3-карбоновой кислоты (**17, 18**) и 6,7-диметокси-1-(3-нитрофенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**19**). С целью выяснения деталей механизма реакции проведено окислительное дегидрирование 4-(3-пиридил)спинацина (**20**) дейтеродиметилсульфоксидом. Синтез производных (**1-3, 7-20**) описан в работах [9, 11 – 15].

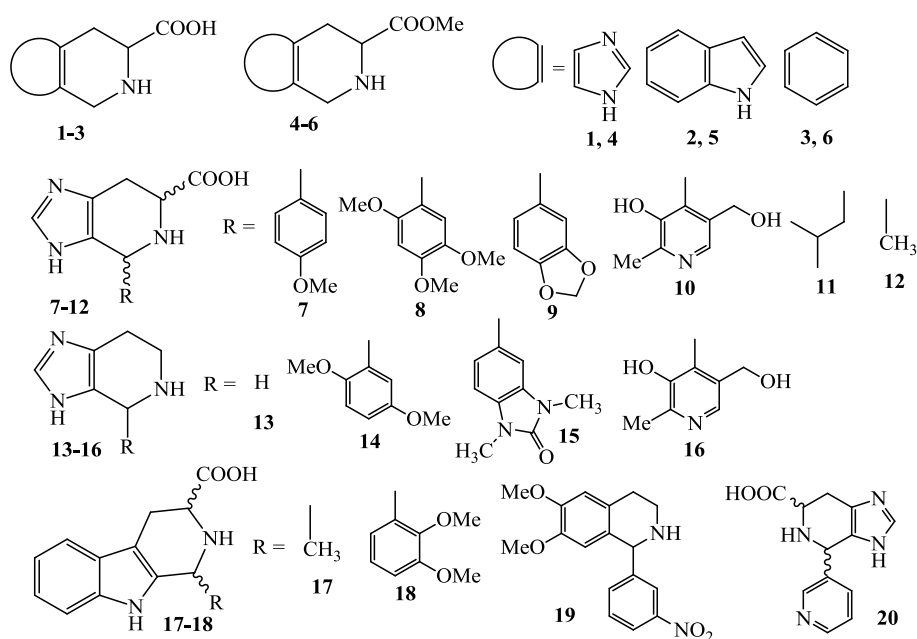


Рис. 1. Объекты исследования

Анализ результатов. Процесс дегидрирования проводили путем нагревания субстратов **1-3** в среде ДМСО при 90 – 95 °С в течение 5 – 7 часов, в результате чего были получены продукты их дегидрирования и декарбоксилирования: имидазо[4,5-*c*]пиридин (**21**), 9*H*- β -карболин (**22**) и изохинолин (**23**) с выходами 70 – 90 % (рис. 2).

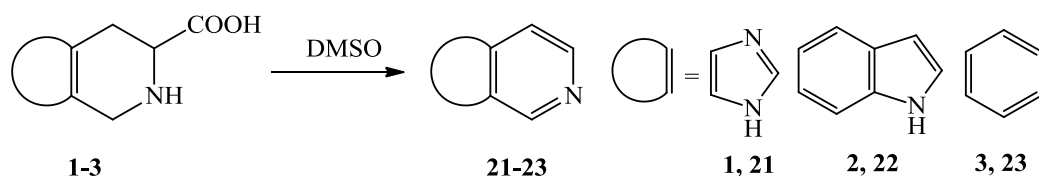


Рис. 2. Схема реакции дегидрирования субстратов ДМСО

В спектрах ЯМР ^1H производных (**21-23**), по сравнению со спектрами исходных соединений, наблюдается исчезновение сигналов протонов тетрагидропиридинового

фрагмента при 3.08 – 4.52 м. д. и появление сигналов вицинальных протонов пиридинового фрагмента в виде двух дублетов в области 7.51 – 8.63 м. д. с КССВ 5.2 – 6.0 Гц, сильнополюного синглета в области 8.93 – 9.16 м. д. В спектрах ЯМР ^{13}C также наблюдается исчезновение сигналов насыщенных атомов углерода субстратов (**1-3**) при 21.8 – 54.3 м. д. и появление сигналов ароматических атомов углерода при 109.8 – 120.4 и 131.3 – 142.8 м. д., что однозначно доказывает протекание процесса дегидрирования и декарбоксилирования.

Метилвые эфиры субстратов (**1-3**) получали с выходами 47 – 77 % по классическому методу путем кипячения их гидрохлоридов в сухом метаноле в присутствии концентрированной серной кислоты (рис. 3).

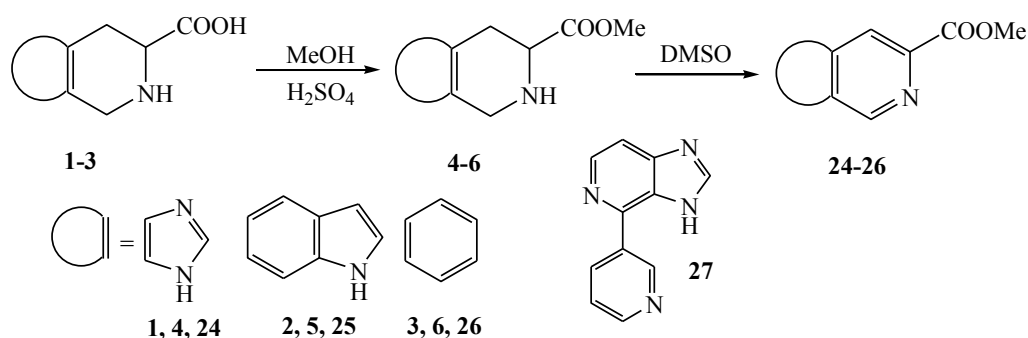


Рис. 3. Синтез и дегидрирование метиловых эфиров ДМСО

В ЯМР ^1H спектрах метиловых эфиров (**4-6**) наблюдается появление сигналов протонов карбометоксигруппы при 3.74 – 3.81 м. д., в ЯМР ^{13}C спектрах данных соединений также присутствуют сигналы карбометоксигруппы при 172.9 – 173.9 и 52.3 – 52.4 м. д.

Дегидрирование метиловых эфиров (**4-6**) проводили аналогично, путем их нагревания в растворе ДМСО при 90 – 95 °С в течение 10 – 11 часов, в результате чего получены производные (**24-26**) с выходами 68 – 92 %. В данном случае процесс декарбоксилирования не протекает. В ЯМР ^1H спектрах соединений (**24-26**), по сравнению с ЯМР ^1H спектрами исходных эфиров (**4-6**), наблюдается исчезновение сигналов протонов тетрагидропиридиновых фрагментов при 2.77 – 4.21 м. д. и появление сигналов ароматических протонов в виде двух синглетов в областях 8.58 – 8.90 и 9.01 – 9.47 м. д. В ЯМР ^{13}C спектрах также наблюдается исчезновение сигналов атомов углерода насыщенного фрагмента молекулы при 25.4 – 31.1 и 42.0 – 46.5 м. д. и появление сигналов ароматических атомов углерода при 108.5 – 124.4 и 140.4 – 152.2 м. д. В спектрах продуктов дегидрирования также присутствуют сигналы карбометоксигруппы при 52.7 – 52.8 и 164.2 – 166.3 м. д., что однозначно указывает на протекание процесса дегидрирования.

Реакция дегидрирования субстратов (**7-19**) ДМСО в описанных выше условиях не идет. Во всех случаях были выделены исходные соединения с выходом 90 – 95%. В результате взаимодействия субстрата **20** с дейтеродиметилсульфоксидом в аналогичных условиях выделен нормальный продукт дегидрирования и декарбоксилирования – 4-(пиридин-3-ил)имидазо[4,5-с]пиридин **27**, не содержащий в своей структуре атомов дейтерия.

Учитывая вышеизложенное, можно предложить вероятную схему протекания реакции (рис. 4).

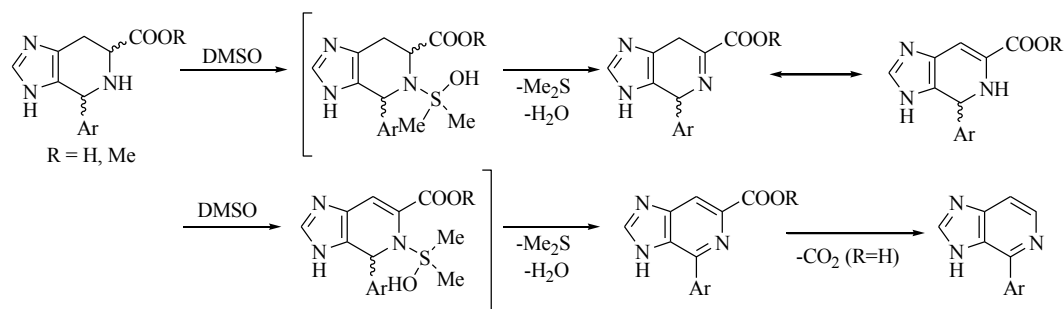


Рис.4 Предполагаемая схема протекания реакции дегидрирования

Выводы. Необходимым условием для протекания реакции дегидрирования изученных нами гетероциклических систем диметилсульфоксидом является наличие в структуре субстрата карбоксильной или карбометоксигруппы в положении 3(6). В то же время в случае наличия в субстратах алкильных или арильных (гетарильных) заместителей с электронодонорными группами в положении 1(4) реакция не протекает.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на приборе Bruker Avance II 400 с рабочей частотой 400 МГц и 100 МГц соответственно в $\text{DMSO-}d_6$ и CDCl_3 с внутренним стандартом ТМС. Температуры плавления синтезированных соединений определены на нагревательном приборе типа Voetius и не подвергались коррекции.

4,5,6,7-Тетрагидро-3H-имидазо[4,5-c]пиридин-6-карбоновая кислота (спинацин) (1). Получена по методике [11]. Выход 92%. $T_{\text{пл}}$ 273 – 275 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 3.08 дд (1H, H^7 , J 16.0 Гц, j 10.0 Гц); 3.29 дд (1H, H^7 , J 16.8 Гц, j 4.8 Гц); 4.28 д (1H, H^4 , J 15.2 Гц); 4.34 д (1H, H^4 , J 15.2 Гц); 4.54 дд (1H, H^6 , J 9.2 Гц, j 5.2 Гц); 9.00 с (1H, H^2). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 21.8 C^4H_2 ; 38.7 C^4H_2 ; 53.2 C^6H ; 121.2; 124.2; 134.7 C^2H ; 169.0 COOH .

3-Карбокси-1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин (2). Получен по методике [13]. Выход 96%. $T_{\text{пл}}$ 303 – 305 °С. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 3.05 дд (1H, H^4 , J 15.2 Гц, j 10.4 Гц); 3.30 дд (1H, H^4 , J 16.0 Гц, j 4.8 Гц); 4.28 д (1H, H^1 , J 16.0 Гц); 4.34 д (1H, H^1 , J 16.0 Гц); 4.52 дд (1H, H^3 , J 9.2 Гц, j 4.8 Гц); 7.00 т (1H, H^6 , J 14.8 Гц); 7.10 т (1H, H^7 , J 14.8 Гц); 7.36 д (1H, H^8 , J 8.0 Гц); 7.47 д (1H, H^5 , J 7.6 Гц); 10.16 уш.с (1H, N^2H); 11.30 с (1H, N^9H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 22.3 C^4H_2 ; 40.6 C^1H_2 ; 54.3 C^3H ; 105.0; 111.8 C^8H ; 118.3 C^5H ; 119.5 C^6H ; 122.1 C^7H ; 126.2; 126.9; 136.7; 170.5 COOH .

1,2,3,4-Тетрагидроизохинолин-3-карбоновая кислота (3). Получена по методике [12]. Выход 77%. $T_{\text{пл}}$ 285 – 290 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 3.13 дд (1H, H^4 , J 15.2 Гц, j 11.2 Гц); 3.30 дд (1H, H^4 , J 16.4 Гц, j 3.2 Гц); 4.30 т (2H, H^1 , H^1 , J 15.6 Гц); 4.36 дд (1H, H^3 , J 10.0 Гц, j 3.6 Гц); 7.25 с (4H, H^5 , H^6 , H^7 , H^8); 10.08 уш.с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 28.5 C^4H_2 ; 44.1 C^1H_2 ; 53.5 C^3H ; 126.9 C^8H ; 127.3; 127.8 C^7H ; 128.9; 129.2 C^5H ; 131.3 C^6H ; 170.4 COOH .

Общая методика дегидрирования производных (1-3). Растворяли при перемешивании 5 ммоль соответствующей карбоновой кислоты (1-3) в 25 мл ДМСО и нагревали при 90 – 95 °С в течение 5 – 7 ч. Отгоняли избыток ДМСО в вакууме. В случае субстрата (3) перед отгонкой ДМСО в реакционную смесь добавляли эквимольное количество пикриновой кислоты. Остаток перекристаллизовывали из водного этанола.

3Н-Имидазо[4,5-с]пиридин (21). Выход 70%. $T_{\text{пл}}$ 160 – 161 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7.58 д (1H, H⁷, J 5.2 Гц); 8.28 д (1H, H⁶, J 5.2 Гц); 8.35 с (1H, H²); 8.93 с (1H, H⁴). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 109.8 C⁷H; 138.2; 139.6 C⁶H; 141.1 C²H; 141.5; 144.7 C⁴H.

9Н- β -Карболин (22). Выход 90%. $T_{\text{пл}}$ 198 – 200 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7.39 т (1H, H⁷, J 14.4 Гц); 7.71-7.77 м (2H H⁶, H⁸); 8.45 д (1H, H⁵, J 8.0 Гц); 8.53 д (1H, H⁴, J 6.0 Гц); 8.63 д (1H, H³, J 6.0 Гц); 9.12 с (1H, H¹); 12.50 с (1H NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 113.2 C⁸H; 117.2 C⁴H; 120.1; 121.3 C⁶H; 123.6 C⁵H; 129.1 C⁷H; 131.3 C³H; 131.8 C¹H; 132.3; 135.3; 143.4.

Изохинолин (23). Выход 83 %. $T_{\text{пл}}$ 220 – 221 (пикрат) °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м.д.: 7.47 т (1H, H⁷, J 15.2 Гц); 7.51 д (1H, H⁴, J 6.0 Гц); 7.56 т (1H, H⁶, J 15.2 Гц); 7.68 д (1H, H⁵, J 8.4 Гц); 7.82 д (1H, H⁸, J 8.0 Гц); 8.44 д (1H, H³, J 6.0 Гц); 9.16 с (1H, H¹). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 120.4 C⁴H; 126.4 C⁵H; 127.1 C⁷H; 127.5 C⁸H; 128.5; 130.3 C⁶H; 135.7; 142.8 C³H; 152.4 C¹H.

Общая методика получения метиловых эфиров производных (1-3). Смешивали 10 ммоль соответствующей карбоновой кислоты (1-3), 50 мл сухого метанола и 5 ммоль концентрированной серной кислоты. Смесь кипятили 5 ч с обратным холодильником без доступа влаги. Отгоняли метанол, к остатку добавляли лёд и нейтрализовывали гидрокарбонатом натрия. Полученный раствор экстрагировали хлороформом (3× 15мл), объединённые органические слои сушили безв. Na₂SO₄ и отгоняли хлороформ досуха.

Метил 4,5,6,7-тетрагидро-3Н-имидазо[4,5-с]пиридин-6-карбоксилат (4). Выход 61%. $T_{\text{пл}}$ 108 – 109 °С (бензол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.77 дд (1H, H⁷, J 14.8 Гц, j 9.6 Гц); 2.92 дд (1H, H^{7'}, J 14.8 Гц, j 2.4 Гц); 3.74 уш. с (4H, CH₃, H⁶); 3.88 д (1H, H⁴, J 14.8 Гц); 3.94 д (1H, H^{4'}, J 14.8 Гц); 7.43 с (1H, H²). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 26.6 C⁷H₂; 42.0 C⁴H₂; 52.4 COOCH₃; 55.8 C⁶H; 125.9; 129.1; 133.9 C²H; 173.2 COOCH₃.

Метил 1,2,3,4-тетрагидро- β -карболин-3-карбоксилат (5). Выход 47 %. $T_{\text{пл}}$ 182 – 184 °С (бензол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м.д.: 2.91 дд (1H, H⁴, J 14.8 Гц, j 9.6 Гц); 3.15 дд (1H, H^{4'}, J 15.5 Гц, j 4.4 Гц); 3.81 уш. с (4H, CH₃, H³); 4.09 д (1H, H¹, J 16.9 Гц); 4.13 д (1H, H^{1'}, J 16.8 Гц); 7.11 т (1H, H⁷, J 14.8 Гц); 7.17 т (1H, H⁶, J 14.8 Гц); 7.30 д (1H, H⁸, J 7.6 Гц); 7.49 д (1H, H⁵, J 7.6 Гц); 7.98 уш.с (1H, N⁹H). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 25.4 C⁴H₂; 42.0 C¹H₂; 52.3 COOCH₃; 55.8 C³H; 107.2; 111.0 C⁸H; 117.8 C⁵H; 119.4 C⁶H; 121.6 C⁷H; 127.1; 132.0; 136.2; 173.9 COOCH₃.

Метил 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-3-карбоксилат (6). Выход 77 %. Масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м.д.: 3.03 дд (1H, H⁴, J 16.4 Гц, j 10.0 Гц); 3.14 дд (1H, H^{4'}, J 16.0 Гц, j 4.4 Гц); 3.78 с (3H, CH₃); 3.84 дд (1H, H³, J 9.6 Гц, j 4.8 Гц); 4.13 д (1H, H¹, J 16.0 Гц); 4.21 д (1H, H^{1'}, J 16.4 Гц); 7.05 т (1H, H⁶); 7.12-7.18 м (3H, H⁵, H⁷, H⁸). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl₃), δ , м.д.: 31.1 C⁴H₂; 46.5 C¹H₂; 52.4 COOCH₃; 55.4 C³H; 126.1 C⁷H; 126.7 C⁸H; 131.4; 132.6 C⁶H; 133.9 C⁵H; 139.3; 172.9 COOCH₃.

Общая методика дегидрирования метиловых эфиров (4-6) диметилсульфоксидом. Растворяли 5 ммоль метилового эфира соответствующей карбоновой кислоты (4-6) в 25 мл ДМСО и нагревали при 90 – 95 °С в течение 10 – 11 ч. Отгоняли избыток ДМСО в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из водного метанола.

Метил 3Н-имидазо[4,5-с]пиридин-6-карбоксилат (24). Выход 77%. $T_{\text{пл}}$ 248 – 250 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3.88 с (3H, CH₃); 8.31 с (1H, H²); 8.58 с (1H, H⁷); 9.01 с (1H, H⁴). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 52.6 COOCH₃; 124.4 C⁷H; 135.1 C⁶; 138.2 C⁴H; 143.4; 147.2 C²H; 160.6; 166.3 COOCH₃.

Метил 9H-β-карболин-3-карбоксилат (25). Выход 68 %. $T_{пл}$ 250 – 252 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 4.07 с (3H, \underline{CH}_3); 7.37 т (1H, H^7 , J 14.0 Гц); 7.59-7.64 м (2H, H^6 , H^8); 8.20 д (1H, H^5 , J 7.8 Гц); 8.90 с (1H, H^4); 9.47 с (1H, H^1). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 52.7 \underline{COOCH}_3 ; 106.7 C^8H ; 108.5 C^4H ; 112.2 C^6H ; 118.1 C^5H ; 120.9; 121.8; 129.1 C^7H ; 134.6 C^3 ; 140.4 C^1H ; 144.8; 146.6; 164.2 \underline{COOCH}_3 .

Метил изохинолин-3-карбоксилат (26). Выход 92%. Масло. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 4.06 с (3H, \underline{CH}_3); 7.75-7.83 м (2H, H^6 , H^7); 7.99 д (1H, H^5 , J 7.6 Гц); 8.07 д (1H, H^8 , J 7.6 Гц); 8.62 с (1H, H^4); 9.36 с (1H, H^1). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м.д.: 52.8 \underline{COOCH}_3 ; 124.2 C^4H ; 126.5 C^7H ; 128.9 C^6H ; 129.7 C^8H ; 129.9; 131.2 C^5H ; 135.4; 141.4 C^3 ; 152.7 C^1H ; 166.2 \underline{COOCH}_3 .

4-(Пиридин-3-ил)имидазо[4,5-с]пиридин (27). Растворяли 730 мг (3 ммоль) 4-(пиридин-3-ил)-4,5,6,7-тетрагидро-3H-имидазо[4,5-с]пиридин-6-карбоновой кислоты (20) в 10 мл дейтеродиметилсульфоксида и нагревали при 90 – 95 °С в течение 3 ч. Отгоняли избыток ДМСО- d_6 в вакууме. Маслообразный остаток обрабатывали тяжелой водой и отфильтровывали осадок. Продукт очищали в аппарате Сокслета из сухого бензола. Выход 75%. $T_{пл}$ 255 – 256 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7.56 т (1H, H^5 , J 10.4 Гц); 7.60 д (1H, H^7 , J 4.6 Гц); 8.44 д (1H, H^6 , J 4.7 Гц); 8.45 с (1H, H^2); 8.64 д (1H, H^4 , J 7.2 Гц); 9.03 д (1H, H^6 , J 7.2 Гц); 9.86 с (1H, H^2); 13.08 с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 123.2 C^7H ; 133.4; 135.6 C^5H ; 141.0 C^4H ; 141.1 C^6H ; 144.1; 145.3; 147.7; 149.2 C^2H ; 149.3 C^6H ; 149.5 C^2H .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pfitzner K.E. A New and Selective Oxidation of Alcohols / K.E. Pfitzner, J.G. Moffatt // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85. – P. 3027–3028.
2. Omura K. Oxidation of alcohols by “activated” dimethyl sulfoxide. A preparative, steric and mechanistic study / K. Omura, D. Swern // Tetrahedron. – 1978. – Vol. 34, No 11. – P. 1651–1660.
3. Simple and Selective Oxidation of Thiols to Disulfides with Dimethylsulfoxide Catalyzed by Dichlorodioxomolybdenum(VI) / R. Sanz, R. Aguado, M.R. Pedrosa [et al.] // Synthesis. – 2002. – № 7. – P. 856–858.
4. Le H.V. Trifluoroacetic Anhydride-Catalyzed Oxidation of Isonitriles by DMSO: A Rapid, Convenient Synthesis of Isocyanates / H.V. Le, B. Ganem // Org. Lett. – 2011. – Vol. 13. – P. 2584–2585.
5. Metal-Free Oxidative Amidation of 2-Oxoaldehydes: A Facile Access to α -Ketoamides / N. Mupparapu, S. Khan, S. Battula [et al.] // Org. Lett. – 2014. – Vol. 16. – P. 1152–1155.
6. I_2 -Promoted Selective Oxidative Cross-Coupling/Annulation of 2-Naphthols with Methyl Ketones: A Strategy To Build Naphtho[2,1-*b*]furan-1(2*H*)-ones with a Quaternary Center / Q. Gao, X. Wu, S. Liu [et al.] // Org. Lett. – 2014. – Vol. 16. – P. 1732–1735.
7. Ge W. Iodine-catalyzed oxidative system for 3-sulfenylation of indoles with disulfides using DMSO as oxidant under ambient conditions in dimethyl carbonate / W. Ge, Y. Wei // Green Chem. – 2012. – Vol. 14. – P. 2066 – 2070.
8. Dotsenko, V.V. The oxidation of Thioamides with DMSO-HCl System as Efficient Route to 1,2,4-Thiadiazoles, Isothiazolopyridines and Heterocyclic Disulfides / V.V. Dotsenko, S.G. Krivokolysko // Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles, CNCH-2012: Book of Abstracts. – Kharkiv: Ekskluziv Publ., 2012. – P. 160.
9. Дегидрирование 4-арил(гетарил)производных спинацина диметилсульфоксидом / Д.А. Ломов, М.Г. Абрамянц, Н.В. Асташкина [и др.] // Журн. орган. химии. – 2014. – Т. 50, вып. 7. – С. 1055–1058.
10. Абрамянц М.Г. Дегидрирование 1-арил(гетарил)-1,2,3,4-тетрагидро-9H-β-карболин-3-карбоновых кислот и их эфиров диметилсульфоксидом / М.Г. Абрамянц, Д.А. Ломов, Т.И. Завязкина // Журн. орган. химии. – 2016. – Т. 52, вып. 11. – С. 1617–1621.
11. 4,5,6,7-Tetrahydro-1*H*-imidazo[4,5-*c*]pyridine-6-carboxylic Acids (Spinacines) / S. Kluchko, J.C. Hodges, C.J. Blankley [et al.] // J. Het. Chem. – 1991. – Vol. 28. – P. 97–108.
12. Facile Preparation of optically Pure (3*S*)- and (3*R*)-1,2,3,4-Tetrahydroisoquinoline-3-carboxylic Acid–/ K. Hayashi, Y. Ozaki, K. Nunami [et al.] // Chem. Pharm. Bull. – 1983. – Vol. 31, No 1. – P. 312–314.

13. β -Карболины. Химия и нейробиология / В.И. Дуленко, И.В. Комиссаров, А.Т. Долженко [и др.] – Киев.: Наукова думка, 1992 – С. 7–8.
14. Синтез и дегидрирование 4-гетарилпроизводных спинацеамина и спинацина / Н.Н. Смоляр, М.Г. Абрамянц, Т.И. Завязкина [и др.] // Журн. орган. химии. – 2009. – Т. 45, вып. 8. – С. 1228 – 1231.
15. Ютилов Ю.М. Гидрогенолиз 4-фенилспинацинов и синтез 5-бензилзамещенных гистаминов / Ю.М. Ютилов, М.Г. Абрамянц, Н.Н. Смоляр // Журн. орган. химии. – 2001. – Т. 37, вып. 1. – С. 129–134.

Поступила в редакцию 05.08.2020 г.

DEHYDROGENATION OF CERTAIN SATURATED HETEROCYCLIC SYSTEMS WITH DIMETHYL SULFOXIDE

D.A. Lomov, M.G. Abramyants

Oxidative dehydrogenation of spinacine, 1,2,3,4-tetrahydro-9*H*- β -carboline-3-carboxylic acid and 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-3-carboxylic acid by dimethyl sulfoxide proceeds with the formation of 3*H*-imidazo[4,5-*c*]pyridine, 9*H*- β -carboline and isoquinoline accompanied by dehydrogenation and decarboxylation of the substrate. Oxidation of the methyl esters of the above substrates by dimethyl sulfoxide yielded methyl esters of 3*H*-imidazo[4,5-*c*]pyridine-6-carboxylic acid, 9*H*- β -carboline-3-carboxylic acid and isoquinoline-3-carboxylic acid, with no decarboxylation occurring. It was found that the reactions take place only with the substrates involving carboxylic or carbomethoxy groups in their structure.

Keywords: dimethyl sulfoxide; oxidative dehydrogenation; spinacine; isoquinoline; β -carboline.

Ломов Дмитрий Александрович

кандидат химических наук;
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: lomov_dmitrii@mail.ru

Lomov Dmitrii

candidate of Chemical Sciences;
SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Абрамянц Маргарита Григорьевна

кандидат химических наук;
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: abramyancz@list.ru

Abramyants Margarita

candidate of Chemical Sciences;
SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

УДК 544.77:678.6

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ И ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

© 2020. Р.И. Лыга, В.М. Михальчук, Т.Г. Тюрина

Изучены закономерности формирования композитов на основе эпоксидных связующих УП-650Т и ЭД-22, циклоалифатического полиамина Ancamine 2579 и тетраэтоксисилана (ТЭОС) методом одностадийной золь-гель технологии при разном содержании воды в системе. Установлено, что гидролиз и поликонденсация алкоксида кремния могут идти за счет влаги, абсорбированной в амине. Дополнительное введение воды в реакционную смесь является нецелесообразным, поскольку при этом существенно сокращается время гелеобразования в системах амин/ТЭОС и амин/ТЭОС/смола: до 7 и 20 мин соответственно. Того количества воды, которое содержится в амине уже достаточно для получения эпоксидно-кремнеземных композитов. Установлено, что кремнийоксидный нанонаполнитель оказывает одновременно и пластифицирующее, и армирующее влияние на эпоксидную полимерную матрицу. Зависимость температуры стеклования композитов от концентрации наполнителя проходит через минимум.

Ключевые слова: композиты; золь-гель метод; кремнезем; эпоксидная смола; аминное отверждение.

Введение. Золь-гель метод позволяет получить различные композиты, и в большей части научно-исследовательских работ речь идет о синтезе неорганических оксидов в полимерах. Достижение уникального сочетания свойств возможно, когда неорганическая составляющая композита является наноразмерной [1, 2].

Диоксид кремния и диоксид титана являются двумя наиболее распространенными неорганическими нанонаполнителями, используемыми в гибридных системах. Такие оксиды, синтезированные *in situ* полимерного связующего, улучшают свойства получаемых материалов: повышают твердость, термическую стабильность, абразивостойкость, улучшают адгезию гибридного покрытия к подложке. Проявление новых свойств может быть отчасти объяснено взаимодействием на границе раздела между органической и неорганической составляющими. Если размеры частиц наполнителя не превышают 400 нм, то модифицирующее влияние на свойства полимера проявляется при низких концентрациях [3]. Это объясняется большой межфазной поверхностью полимер-наполнитель [2]. Однако наноразмерные объекты имеют тенденцию к агрегации и агломерации, чтобы минимизировать высокую поверхностную энергию [4, 5]. Агломерация наночастиц уменьшает межфазную площадь их взаимодействия со связующим в композитах, тем самым снизив потенциальные преимущества использования таких наполнителей. В некоторых случаях это может даже приводить к ухудшению качества материала [6].

В значительной степени совместимость компонентов в наноматериалах повышается вследствие образования ковалентных связей между полимерами и неорганической составляющей [7]. Совместимость матрицы и наполнителя определяется использованием растворителя, типом самого связующего и механизмом формирования сетчатой структуры. Поэтому одной из основных задач синтеза нанокompозитов является обеспечение однородности дисперсии неорганических наполнителей в полимерной матрице. В стандартных методах наночастицы предварительно синтезируются, а затем смешиваются с полимером или мономером [6]. Любые агрегаты и агломераты, образовавшиеся во время синтеза этих наночастиц,

трудно разрушить во время смешивания из-за вязкости полимера [8], и формирование неоднородной структуры в нанокompозитах может ухудшить свойства материала.

Инновационным подходом для достижения высокой однородности дисперсии является *in situ* синтез неорганических наночастиц в органической составляющей системы, используя такой метод, как золь-гель химия [2, 4–6, 8]. При этом прекурсор смешивается с нереакционноспособным растворителем и мономером/полимером, где происходит синтез частиц либо до, либо во время полимеризации [4]. Такой метод получения нанокompозитов позволяет улучшить контроль над структурой и свойствами материала за счет участия частиц в модификации поверхности и интеграции в полимерную матрицу одновременно. Поскольку наночастицы зарождаются и растут внутри полимерного связующего, то различные взаимодействия функциональных групп растущей полимерной цепи с поверхностью наночастиц ограничивают их рост и агломерацию [9].

Формирование органо-неорганических гибридных материалов методом *in situ* может происходить с образованием взаимопроникающих полимерных сеток [2]. В этом случае возможно также образование перекрестных связей между органическим и неорганическим компонентами. На взаимное проникновение сеток и образование сшивок между фазами существенное влияние оказывают условия проведения гидrolитической поликонденсации алкоксидных предшественников и, в частности, концентрация воды в реакционной системе. Например, недостаток воды может привести к более длительному гелеобразованию кремнезема [10].

Целью данной работы является исследование влияния содержания воды в реакционной смеси на время гелеобразования SiO_2 и закономерности формирования эпоксидно-кремнеземных композитов аминного отверждения.

Экспериментальная часть. Модельные системы и эпоксидно-кремнеземные композиты получали на основе тетраэтоксисилана ($M = 208,33$ г/моль, $\rho = 0,933$ г·см⁻³ (20 °C)), эпоксидно-диановой смолы (ЭД-22; ЭЧ = 23 %, $\rho = 1,166$ г·см⁻³ (20 °C); $\eta = 8$ –12 Па·с (25 °C)); циклоалифатического триэпоксида на основе 1,1-диметил-3-циклогексена (УП-650Т; $M = 360$ г/моль, ЭЧ = 37,4%; $\eta = 0,4$ Па·с (25 °C)), очищенного молекулярной дистилляцией при давлении $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., и циклоалифатического полиамина (Ancamine 2579; $\rho = 200$ мПа/с (25 °C); АЧ, мг КОН/г = 315 мг). Золь частиц диоксида кремния формировали непосредственно в эпоксидной смоле и аминном отвердителе. Концентрация наполнителя в образцах в расчете на чистый SiO_2 составляла 0,5–10 масс. %. Образцы композитов толщиной 200 ± 10 мкм получали между стеклянными пластинами (размером 60×90 мм), покрытыми антиадгезивом на основе диметилдихлорсилана. Отверждение полимерных композитов проводили по ступенчатому режиму: сутки при комнатной температуре и 2 часа при 100 °C. Ненаполненный полимер аминного отверждения получали только на основе смолы ЭД-22 и ANCAMINE 2579.

Температуру стеклования композитов определяли методом термомеханического анализа на автоматической лабораторной установке, состоящей из термокриокамеры ТК-500, программированного регулятора температуры БТП-78 и электронной измерительной системы М-217. Измерения проводили на плёночных образцах (25×6×0,2 мм) при постоянно действующей растягивающей нагрузке. Скорость нагревания составляла 4 °C·мин⁻¹.

Эффективную плотность сшивки и среднюю молекулярную массу межузловых сегментов полимера и эпоксидно-кремнеземного композита рассчитывали в соответствии с теорией набухания сетчатых полимеров, разработанной П. Дж. Флори.

Равновесную степень набухания композита в органическом растворителе определяли с применением катетометра КМ-8.

ИК-спектры исследуемых композиций записывали на спектрофотометре Specord 75 IR между стеклами из KBr и фторопластовыми прокладками толщиной 10 мкм. Диапазон волновых чисел составлял 4000–400 см⁻¹, погрешность определения волновых чисел не превышала 2 см⁻¹. Математическая обработка была осуществлена с использованием программы для аппроксимации кривых и анализа данных Fityk 1.3.1. Для разделения спектра на составляющие был использован набор кривых, описываемых функцией Войта (Voight) и методом аппроксимации Nelder-Mead Simplex.

Анализ результатов. Получены однородные эпоксидно-кремнезёмные композиты аминного отверждения на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-22 и тетраэтоксисилана, находящиеся при комнатной температуре в стеклообразном состоянии. Гидролитическую поликонденсацию тетраэтоксисилана проводили непосредственно в среде эпоксидного олигомера и полиамина, т. е. оксидный нанонаполнитель синтезировали в реакционной смеси, из которой формировали полимерную матрицу. Пленочные образцы, содержащие SiO₂ до 5 масс. %, являются прозрачными или имеют слабо выраженный белесый оттенок. При более высоких концентрациях наполнителя образцы имеют молочный белый цвет.

Для коллоидных дисперсных систем характерно рассеяние света, которое проявляется в виде опалесценции. В таблице 1 приведены результаты наблюдений за модельными системами эпоксидно-кремнезёмных композитов. Все композиции изначально являются прозрачными и не имеют признаков гетерогенности. Через короткий промежуток времени (2–3 минуты) во всех композициях появляется опалесценция.

Таблица 1

Результаты изучения модельных жидких композиций

Состав	Интенсивность опалесценции	Время гелеобразования, мин
Ancamine + ТЭОС	очень слабая	54
Ancamine + ТЭОС + H ₂ O (H ₂ O:EtO=1:2)	слабая	15
Ancamine + ТЭОС + H ₂ O (H ₂ O:EtO=1:1)	средняя	7
Ancamine + ТЭОС + УП-650Т	средняя	49
Ancamine + ТЭОС + УП-650Т + H ₂ O (H ₂ O:EtO=1:2)	средняя	31
Ancamine + ТЭОС + УП-650Т + H ₂ O (H ₂ O:EtO=1:1)	высокая	25
Ancamine + ТЭОС+УП-650Т + H ₂ O (H ₂ O:EtO=1,5:1)	высокая	20
УП-650Т + ТЭОС	слабая	–
УП-650Т + H ₂ O (в ацетоне, H ₂ O:EtO=1:2) + ТЭОС	средняя	–

Результаты эксперимента показали, что количество влаги, содержащееся в аминном отвердителе, является достаточным для протекания гидролитической поликонденсации алкоксисилана. Присутствие воды в амине проявляется в ИК-спектрах в виде двух полос: «свободной» (3 640 см⁻¹) и ОН-группы воды (3 560 см⁻¹). Эти полосы обнаруживаются после математической обработки с использованием программы для аппроксимации кривых и анализа данных Fityk 1.3.1. (рис. 1). Весовым методом было определено содержание воды в полиамине, оно составляет 1,2 масс. %. Такое количество воды меньше стехиометрического количества по отношению к

этокси-группам тетраэтоксисилана в 4 раза. Это должно способствовать медленному протеканию гидролитической поликонденсации алкоксида кремния и, соответственно, росту кремнеземных частиц.

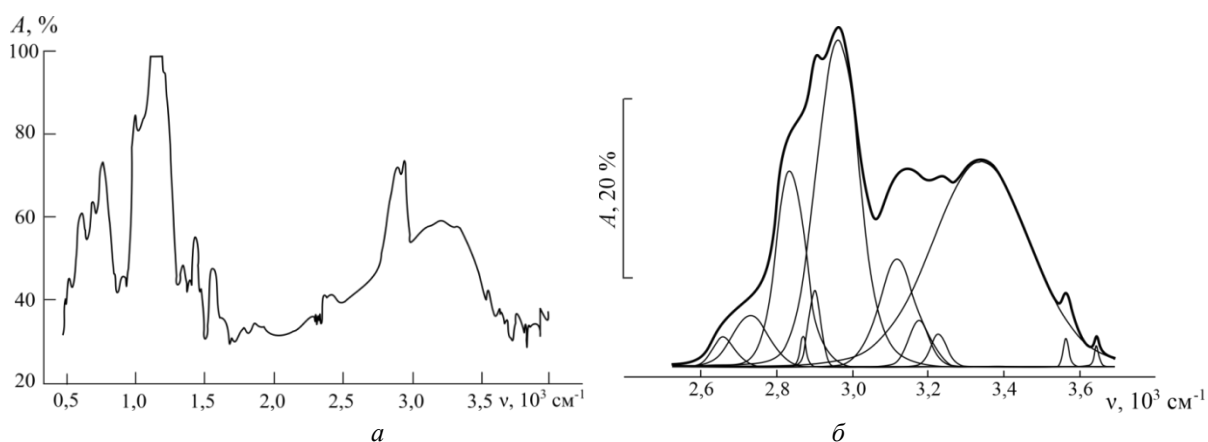


Рис. 1. ИК-спектры полиамина Ancamine 2579

Проявление опалесценции свидетельствует о нанометровых размерах образующихся частиц кремнеземного наполнителя. Согласно теории рассеяния света, разработанной Дж. У. Рэлеем, максимальное рассеяние света наблюдается, когда размер частиц составляет не более 0,1 длины световой волны, т. е. для частиц не больше 40–70 нм. Таким образом, на начальном этапе синтеза образуется высокодисперсная система – золь, и в качестве частиц дисперсной фазы выступают частицы SiO_2 .

Формирование кремнеземного нанонаполнителя происходит значительно быстрее, чем формирование эпоксидно-аминной полимерной матрицы композитов. В ИК-спектре тетраэтоксисилана, который несколько минут находился в контакте с воздушной средой, обнаруживаются полосы поглощения малой интенсивности, соответствующие «свободной» и ОН-группе воды при $3\,530$ и $3\,560\text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Уже в

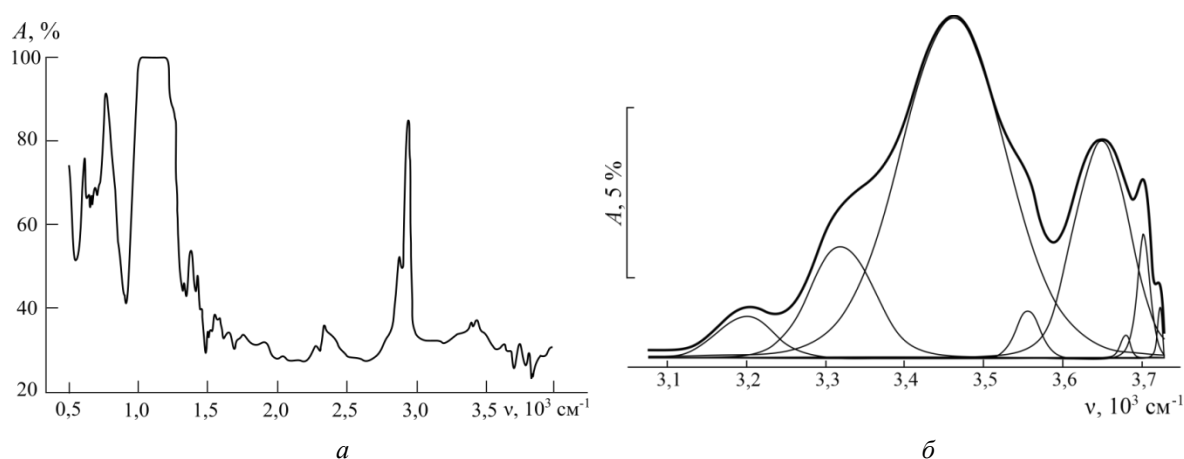


Рис. 2. ИК-спектры тетраэтоксисилана

процессе подготовки образца и регистрации спектра начинается гидролиз алкоксидных групп тетраэтоксисилана, о чем свидетельствует полоса валентных колебаний вторичной ОН-группы ($3\,460\text{ см}^{-1}$). При введении ТЭОС в полиамин гидролиз алкоксида кремния продолжается, а также начинается его быстрая поликонденсация, о

чем свидетельствует снижение интенсивности полосы поглощения вторичных ОН-групп (табл. 2). При этом полоса поглощения ОН-группы образующегося спирта накладывается на полосу поглощения первичной амино-группы амина, поэтому наблюдается некоторое увеличение интенсивности полосы при 3340 см^{-1} .

Таблица 2

Интенсивность полос поглощения некоторых групп в ИК-спектрах ТЭОС и смеси ТЭОС/полиамин

Система	Полосы поглощения и их интенсивность (отн. ед.)			
	NH ₂ (3340 см ⁻¹)	ОН втор. (3460 см ⁻¹)	ОН воды (3560 см ⁻¹)	ОН свободн. (3690 см ⁻¹)
ТЭОС (5 мин)	–	9,5	1,8	4,2
ТЭОС/Ancamine (10 мин)	17	5,0	2,0	3,7
ТЭОС/Ancamine (70 мин)	20	5,1	2,9	6,5

Образованные частицы кремнезема через относительно короткий промежуток времени формируют трехмерную пространственную структуру, и система переходит в гелеобразное состояние, т. е. происходит золь-гель переход. Время гелеобразования имеет широкий диапазон: от 7 до 54 минут (табл. 1). Согласно современным представлениям формирование геля из золя начинается с образования фрактальной структуры – роста фрактальных агрегатов до момента столкновения их друг с другом [11]. При этом происходят взаимодействия за счет ван-дер-ваальсовых сил притяжения между частицами, а также образование химических связей между частицами за счет поверхностных реакционноспособных групп. Увеличение количества воды в реакционной системе до полустехиометрического и стехиометрического соотношения между EtO-группами и H₂O приводит к более быстрому протеканию гидролитической поликонденсации прекурсора и образованию более крупных агрегатов частиц наполнителя. Время гелеобразования с 54 минут уменьшается до 15 и 7 минут соответственно.

При проведении золь-гель процесса в среде эпоксидного связующего гидролиз и последующая поликонденсация тетраэтоксисилана протекают медленнее вследствие уменьшения концентрации реагентов, а также возможных диффузионных затруднений. Время гелеобразования в композиции увеличивается на 16–18 минут (табл. 1). В системе Ancamine/ТЭОС/УП-650Т происходит одновременное формирование и неорганической составляющей, и органической эпоксидно-аминной матрицы композитов, что приводит к сокращению времени общего гелеобразования в смеси. При дополнительном введении воды образование геля также происходит быстрее, и, чем больше введено воды, тем меньше время гелеобразования (табл. 1).

Опалесценция наблюдается также в системе эпоксидная смола/тетраэтоксисилан (табл. 1). Объяснить рассеяние света в данном случае можно наличием в связующем некоторого количества абсорбированной влаги. Однако система не переходит в гель, даже при увеличении концентрации воды. Это дает основание утверждать, что протекание некатализируемого гидролиза алкоксида кремния приводит только к формированию первичных полисилоксановых частиц, которые не способны формировать пространственную оксидную сетку. Не смотря на то, что протекают те же реакции, между первичными наноразмерными неорганическими частицами с гидрофильными гидроксильными группами возможно возникновение только водородных связей и, как следствие, образование нерегулярных агломератов [12].

Наличие воды в смоле подтверждается данными ИК-спектроскопии. Математическая обработка спектра, соответствующего эпоксидно-диановой смоле ЭД-22, которая также как и УП-650Т была очищена молекулярной дистилляцией, продемонстрировала наличие полос поглощения небольшой интенсивности, соответствующих «свободным» и ОН-группам воды при $3\,550$ и $3\,640\text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Следует отметить, что концентрация абсорбционной влаги в эпоксидном олигомере существенно меньше, чем в полиамине.

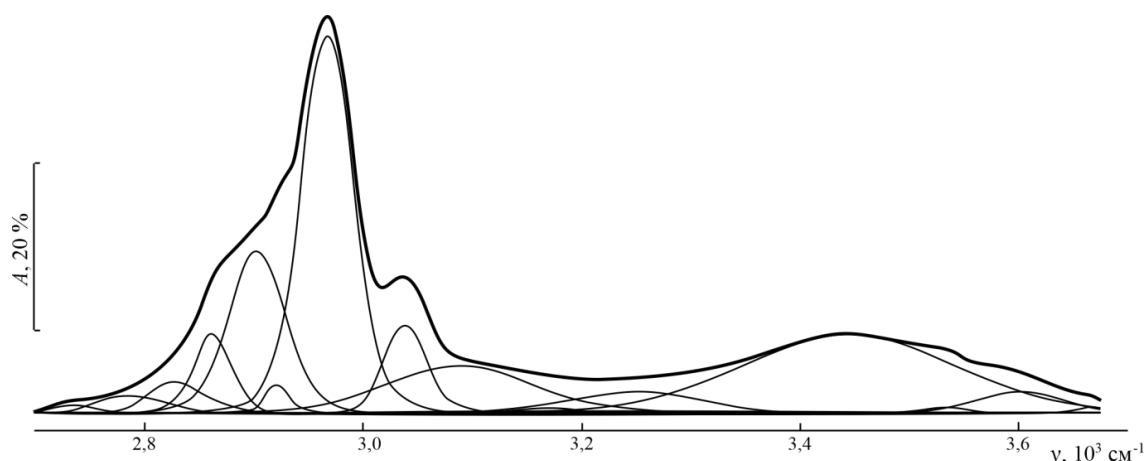


Рис. 3. ИК-спектр эпоксидного олигомера ЭД-22

Исследование процесса формирования органической полимерной матрицы на основе смолы ЭД-22 показало, что реакция поликонденсации между олигомером и полиамином при комнатной температуре идет очень медленно: время гелеобразования составляет 18 часов. На ИК-спектрах, соответствующих системе ЭД-22/Ancamine, через 60 минут после смешения компонентов не наблюдается заметное изменение интенсивности полос поглощения эпоксидных групп и первичных амино-групп (табл. 3). Количество вторичных ОН-групп также не увеличивается. При этом интенсивность полос поглощения, относящихся к «свободным» и ОН-группам воды, практически не изменяется.

Таблица 3
Интенсивность полос поглощения некоторых групп в ИК-спектрах ТЭОС и смеси ТЭОС/полиамин

Система	Полосы поглощения и их интенсивность (отн. ед.)				
	NH ₂ (3340-3360 см ⁻¹)	ОН втор. (3440-3460 см ⁻¹)	эроху (3050 см ⁻¹)	ОН воды (3530-3560 см ⁻¹)	ОН своб. (3630-3640 см ⁻¹)
ЭД-22	–	8,8	13	0,2	0,8
Ancamine	23	–	–	3,2	2,5
ЭД-22 /Ancamine (60 мин)	22	8,0	11	2,9	2,4

Расчет средней молекулярной массы межузловых сегментов и эффективной густоты сшивки эпоксидной полимерной матрицы для ненаполненного полимера и композита с концентрацией SiO₂ 3 масс. % проведен методом Флори – Ренера (табл. 4). Этот метод основан на определении равновесной степени набухания полимера (композита) в органическом растворителе при нескольких температурах. Эффективная

плотность сшивки (густота сшивки) полимера n_c и молекулярная масса его межзловых сегментов M_c связаны между собой уравнением $n_c = \rho / M_c$, где ρ – плотность полимера. Для расчета параметров сетки используют константу Флори – Хаггинса (табл. 4) – безразмерный параметр, характеризующий взаимодействие полимера с растворителем:

$$\psi = \frac{\frac{dV_2}{dT} \left[\left(\frac{2}{3} - \frac{1}{1-V_2} \right) - \frac{\ln(1-V_2)}{3V_2} \right]}{V_2 \left(\frac{V_2}{T} - \frac{5}{3} \frac{dV_2}{dT} \right)},$$

где V_2 – объемная доля полимера в набухшем образце; T – температура опыта.

Зависимость объемной доли полимера (композита) в набухшем образце от температуры, необходимая для расчета константы Флори – Хаггинса, имеет линейный вид с коэффициентом корреляции 0,998–0,999. Нанокompозит имеет большее сродство к растворителю, и, как видно из рис. 4, объемная доля полимера в набухшем образце больше, чем композита.

Таблица 4

Данные процесса набухания и параметры структуры эпоксидно-аминного полимера и композита, содержащего 3 масс. % SiO₂

Система	ψ	\bar{M}_c , г·моль ⁻¹	n_c , моль·см ⁻³
немодифицированный полимер	0,361	472	$2,52 \cdot 10^{-3}$
композит	0,381	635	$1,87 \cdot 10^{-3}$

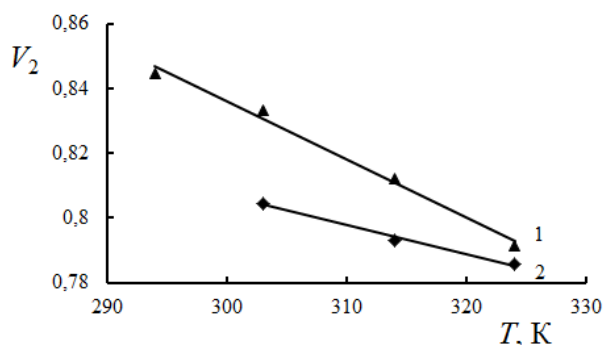


Рис. 4. Зависимость объемной доли полимера (1) и композита, содержащего 3 масс. % SiO₂, (2) в набухшем образце от температуры

Установлено, что средняя молекулярная масса межзлового сегмента полимера меньше параметра эпоксидно-кремнеземного композита (табл. 4). Соответственно, эффективная плотность сшивки композита меньше, чем немодифицированного полимера. Это может быть связано с протеканием побочных реакций на начальных стадиях формирования композита. Ортокремневая кислота и продукты ее поликонденсации могут раскрывать эпоксидные группы, а также взаимодействовать с вторичными гидроксильными группами частично олигомеризованной смолы [10]. Наличие таких групп проявляется в ИК-спектрах исходной ЭС в виде полос поглощения при $\nu = 3\,440\text{ см}^{-1}$ (табл. 3). При этом нарушается стехиометрическое соотношение функциональных групп смолы и амина, что приводит к образованию дефектов топологической структуры эпоксидно-аминной полимерной матрицы. Нарушение стехиометрического соотношения компонентов также может быть следствием избирательной адсорбции молекул эпоксидной смолы на высокоэнергетической поверхности образующихся частиц кремнезема. Известно, что такое явление наблюдается в многокомпонентных системах, в частности, эпоксидно-аллильных взаимопроникающих полимерных сетках [13]. В результате могут сформироваться сегменты, подшитые к трехмерной сетке матрицы только одним концом, как, например, представлено на рис. 5. Это, несомненно, вносит определенный

вклад в снижение густоты сшивки при формировании *in situ* кремнийоксидного нанонаполнителя. Таким образом, возможно образование химической связи между эпоксидной составляющей и неорганической составляющей композита.

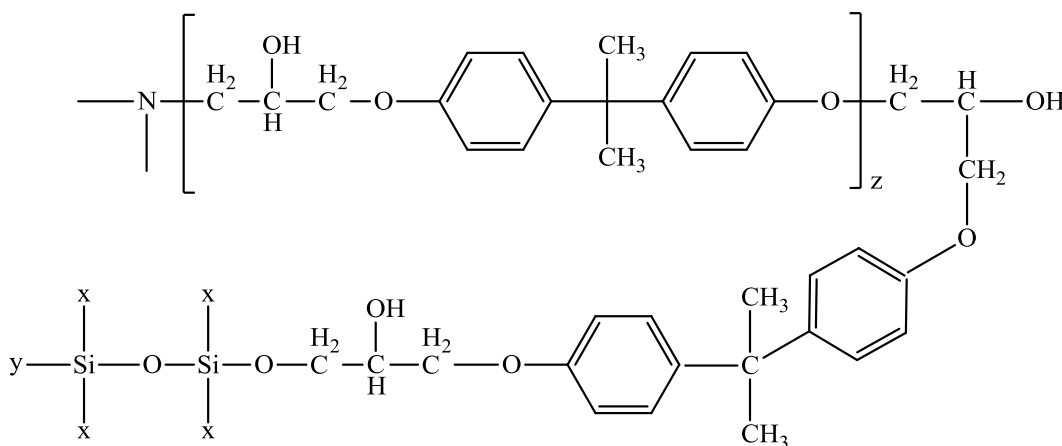


Рис. 5. Межузловой сегмент сетки эпоксидно-кремнеземного композита аминного отверждения, где x – HO- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-}$ или $(\text{OH})_3\text{SiO-}$ группы; y – HO- группа, $-\text{Si}(\text{O})\equiv$ или атом H ; z – число от 0 до 0,1

Увеличение молекулярной массы межузлового сегмента сетки полимерной матрицы при введении кремнеземного нанонаполнителя в полимер приводит к снижению температуры стеклования композита (табл. 5).

Таблица. 5
Зависимость значений температуры стеклования (T_g) и температуры завершения перехода в высокоэластическое состояние (T_e) композитов от содержания SiO_2

$w(\text{SiO}_2)$, масс. %	T_g , °C	T_e , °C
0	93	121
0,5	91	119
1	94	122
1,5	89	118
2	87	125
2,5	89	130
3	90	131
4	89	129
5	103	132
10	103	143

Влияние концентрации наполнителя на температуру стеклования образцов и температуру завершения их перехода в высокоэластическое состояние изучено в широком диапазоне (0,5–10 масс. %). При содержании SiO_2 до 4 масс. % проявляется пластифицирующее действие наполнителя на эпоксидную полимерную матрицу. Причиной увеличения молекулярной массы межузлового сегмента сетки композита может быть не только «удлинение» сегментов сетчатой структуры за счет взаимодействия с неорганической составляющей, но также возможное проявление избирательной адсорбции реагентов. В работе [13] показано, что эпоксидные группы в многокомпонентных системах избирательно адсорбируются на поверхности стекла. Это приводит к снижению степени конверсии в их реакция с различными отвердителями. В некоторых случаях степень конверсии не превышает 5–10 %. В

результате адсорбции молекул смолы на частицах кремнезема нарушается стехиометрическое соотношение между реакционными группами реагентов, что, в свою очередь, приводит к образованию дефектов топологической структуры композитов [14].

С другой стороны, при концентрациях диоксида кремния 5 и 10 масс. % температура стеклования композитов на 10 °С выше, чем у немодифицированного полимера. Увеличение температуры стеклования может быть обусловлено армирующим влиянием кремнеземной сетки на полимерную матрицу. Наложение пластифицирующего действия частиц кремнезема на эпоксидный полимер вблизи поверхности раздела и армирования полимерной матрицы все более плотной неорганической сеткой приводит к экстремальной зависимости температуры стеклования от концентрации нанонаполнителя. Температура завершения перехода в высокоэластическое состояние композитов практически во всем изученном диапазоне концентраций наполнителя монотонно увеличивается.

Выводы. Проведенные исследования влияния содержания воды в исходных компонентах системы амин/ТЭОС/смола на процесс формирования кремнеземного наполнителя в среде аминного отвердителя и/или эпоксидного олигомера показали, что уже при малом содержании воды в исходном аминном отвердителе образование частиц SiO₂ идет с большой скоростью и через 54 мин формируется гель из кремнеземных частиц. Увеличение концентрации воды в системе приводит к сокращению времени гелеобразования в системе амин/ТЭОС до 7 мин и в системе амин/ТЭОС/смола до 20 мин. Той воды, которая содержится в амине уже достаточно для протекания гидролиза и поликонденсации алкоксида и получения эпоксидно-кремнеземных композитов. Поэтому нет необходимости как в дополнительном введении воды в реакционную систему, так и использовании органического растворителя, и проведении дополнительных стадий синтеза. В целом эпоксидно-кремнеземные композиты аминного отверждения можно получать в одну стадию. Такой способ получения не требует сложного оборудования и отличается мягкими условиями проведения синтеза. Формированием кремнеземного наполнителя в аминном отвердителе и эпоксидном связующем получены нанокомпозиты на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-22 и модифицированного полиамина Ancamine 2579. Установлено, что кремнийоксидный нанонаполнитель оказывает одновременно и пластифицирующее, и армирующее влияние на эпоксидную полимерную матрицу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гибридные органо-неорганические связующие, получаемые по золь-гель технологии, и их практическое использование в композиционных материалах / И.А. Старовойтова, В.Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова, Г.Г. Ушакова // Известия КазГАСУ. – 2010. – № 2(14). – С. 273-277.
2. Помогайло А.Д. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. – М.: Наука, 2015. – 494 с.
3. Rheological study of the sol-gel transition of hybrid gel / Y. Zhao, Y. Cao, Y. Yang, C. Wu // *Macromolecules*. – 2003. – No 36. – P. 855-859.
4. Ковтун Г.П. Наноматериалы: технологии и материаловедение: обзор / Г.П. Ковтун, А.А. Веревкин. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 73 с.
5. Nicolais L. Nanocomposites: In situ synthesis of polymer-embedded nanostructures / L. Nicolais, G. Carotenuto. – Wiley, 2014. – P. 45-72.
6. Lü C. High refractive index organic-inorganic nanocomposites: design, synthesis and application / C. Lü, B. Yang // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – P. 2884-2901.
7. Ab Rahman I. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites – A Review/ I. Ab Rahman, V. Padavettan // *J. Nanomaterials*. – 2012. – Article ID 132424. – DOI: 10.1155/2012/132424.

8. Althues H. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers / H. Althues, J. Henle, S. Kaskel // Chem. Soc. Rev. – 2007. – Vol. 36. – P. 1454-1458.
9. Parashar M. Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications / M. Parashar, V.K. Shukla, R. Singh // J. Mater. Science: Materials in Electronics.– 2020. – Vol. 31. – P. 3729-3749.
10. Brinker C.J. Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. – San Diego: Academic Press, 1990. – 908 p.
11. Morries J.E. Nanopackaging: Nanotechnologies and Electronic Packaging / J.E. Morries // Springer Science&Business Media. – 2008. – No 350. – P. 25-30.
12. Effect of Al₂O₃ + 4SiO₂ additives on the sintering behavior and their malshockresistance of MgO-based ceramics / D. Feng, X. Luo, Z. Xie [et al] // New Refractories. – 2016. – No 8. – P. 48-54.
13. Effect of Reaction Conditions on the Structure of Interpenetrating Polymer Networks. V. The influence of a high energy surface on curing of epoxy-allylic interpenetrating networks/ V.M. Mikhalchuk, Y.S. Lipatov, V.F. Stroganov, E.M. Yagund // Polym. Networks Blends. – 1997. – Vol. 7, № 4. – P.133-137.
14. Структурно-морфологические особенности органо-неорганических гибридных материалов на основе этоксисиланов и эпоксидной смолы / Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, С.В. Жильцова и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А: Физика полимеров. – 2010. – Т. 52, № 6. – С. 963-968.

Поступила в редакцию 21.09.2020

FORMATION OF NANOCOMPOSITES BASED ON EPOXY RESINS AND TETRAETHOXYSILANE

R.I. Lyga, V.M. Mikhal'chuk, T.G. Tyurina

The regularities of the formation of composites based on epoxy binders UP-650T and ED-22, cycloaliphatic polyamine Ancamine 2579 and tetraethoxysilane (TEOS) by the one-stage sol-gel technology with different water content in the system were studied. It was found that hydrolysis and polycondensation of silicon alkoxide can occur due to moisture absorbed in the amine. Additional introduction of water into the reaction mixture is impractical, since this significantly reduces the gelation time in the amine / TEOS and amine / TEOS / resin systems: up to 7 and 20 minutes, respectively. The amount of water contained in the amine is already sufficient to obtain epoxy-silica composites. It was found that the silicon oxide nanofiller has both a plasticizing and a reinforcing effect on the epoxy polymer matrix. The dependence of the glass transition temperature of composites on the filler concentration passes through a minimum.

Keywords: composites; sol-gel method; silica; epoxy resin; amine curing.

Лыга Рита Ивановна

кандидат химических наук,
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
Донецк, ДНР.
E-mail: lygarita@mail.ru

Lyga Rita Ivanovna

candidate of chemical sciences,
Donetsk National University, Donetsk, DPR.

Михальчук Владимир Михайлович

доктор химических наук, профессор,
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
Донецк, ДНР.
E-mail: vmikhal@gmail.com

Mikhal'chuk Vladimir Mihaylovich

Doctor of Chemical Sciences, Full Professor,
Donetsk National University, Donetsk, DPR.

Тюрина Татьяна Григорьевна

доктор химических наук, профессор,
ГУ «Институт физико-органической химии и
углехимии им. Л.М. Литвиненко», Донецк, ДНР.
E-mail: t_tyurina@mail.ru

Tyurina Tatiana Grigorievna

Doctor of Chemical Sciences, Full Professor,
L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and
Coal Chemistry, Donetsk, DPR.

УДК 577.151.45 + 542.943

СООТВЕТСТВИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЛАККАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОДЕЛИ МИХАЭЛИСА - МЕНТЕН

© 2020. *И.Д. Одарюк, Е.М. Кравченко*

Изучено ферментативное окисление молекулярным кислородом трех часто используемых для определения оксидазной активности модельных субстратов в широком диапазоне концентраций. В рамках модели Михаэлиса – Ментен с высокой точностью описывается процесс окисления ABTS и с приемлемой – гидрохинона, что позволяет применять эти субстраты в качестве эталонных соединений при определении оксидазной (лакказной) активности природных объектов по параметрам максимальной скорости и константы Михаэлиса.

Ключевые слова: ферментативное окисление; лакказа; молекулярный кислород; гидрохинон; аскорбиновая кислота; ABTS; уравнение Михаэлиса – Ментен.

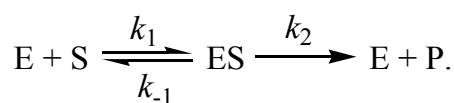
Введение. На настоящий момент все более широкое применение в технологических процессах находят лакказы, которые являются высокоактивными ферментами с низкой субстратной специфичностью, катализирующие оксидазные реакции. Их используют в органическом синтезе, для отбеливания различных материалов, в биodeградации отходов (лигнин, пластик, сточные воды, отравляющие вещества), производстве биотопливных элементов; предлагается применять их в качестве инициаторов радикальной полимеризации [1, 2]. Лакказы (*n*-дифенол : кислород оксидоредуктазы, КФ 1.10.3.2) относятся к голубым медьсодержащим оксидазам, которые осуществляют окисление широкого круга субстратов в активном центре фермента с последующей его регенерацией за счет четырехэлектронного восстановления молекулярного кислорода до воды. В общем виде этот процесс можно представить реакцией (1).



Лакказы обнаружены в грибах, растениях, насекомых, бактериях. В природных системах они ответственны за биodeградацию экзогенного и биосинтез эндогенного лигнина, разрушение ксенобиотиков [1, 3]. Высокомолекулярное соединение лигнин и его аналоги являются неудобными субстратами при исследовании ферментативной активности лакказ, выделенных в качестве ферментных препаратов из биоматериала или находящихся в экстрактах биообъектов. Поэтому в лабораторных условиях изучение ферментативного катализа и тестирование ферментативной активности осуществляют с использованием многоатомных фенолов (например, гидрохинона и пирокатехина), аскорбиновой кислоты, ароматических спиртов, фенилендиаминов и некоторых других легко окисляемых кислородом в присутствии лакказы веществ, например ABTS – диаммониевая соль 2,2'-азино-бис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфоната), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [1, 4-6]. При тестировании содержащих лакказы биообъектов и выделения очищенного фермента из биомассы необходимо иметь надежный, избирательный, высокочувствительный и желателно точный метод определения оксидазной активности.

Постановка задачи. При определении физико-химических параметров ферментативного окисления, как правило, используется уравнение Михаэлиса –

Ментен (2), которое является аналитическим выражением наиболее простой схемы энзиматического односубстратного превращения Бригса – Холдейн [7]:



$$V_0 = \frac{V_{max} \cdot [S]_0}{K_m + [S]_0}, \quad (2)$$

где V_0 – начальная скорость процесса; $[S]_0$ – начальная концентрация субстрата; V_{max} – максимальная скорость процесса; K_m – константа Михаэлиса.

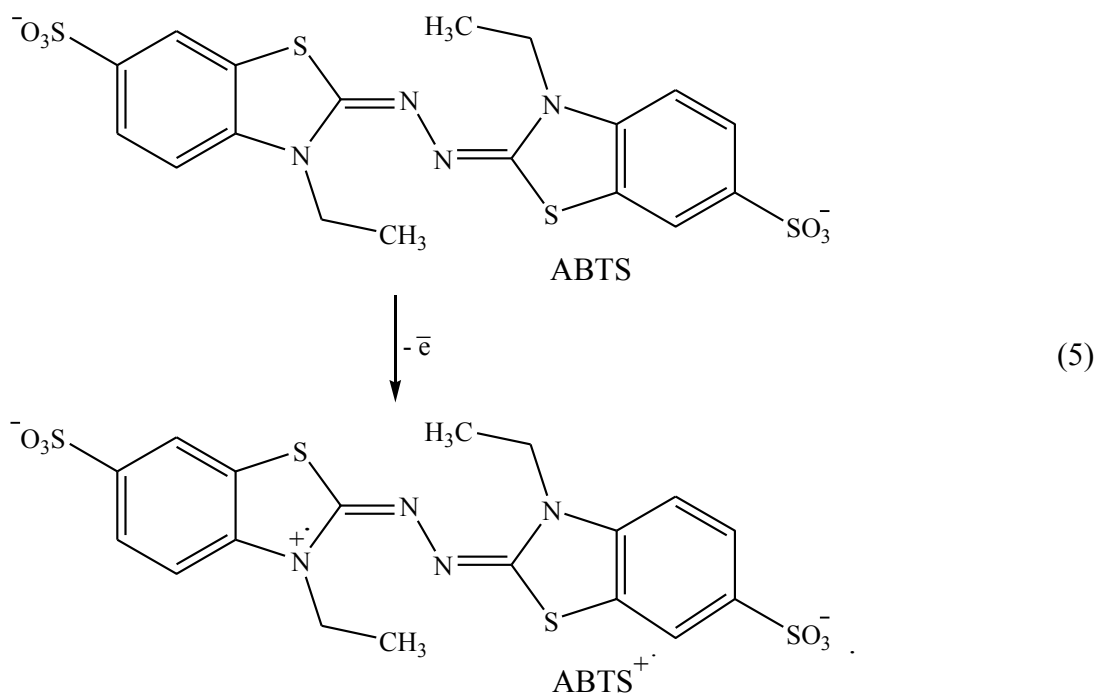
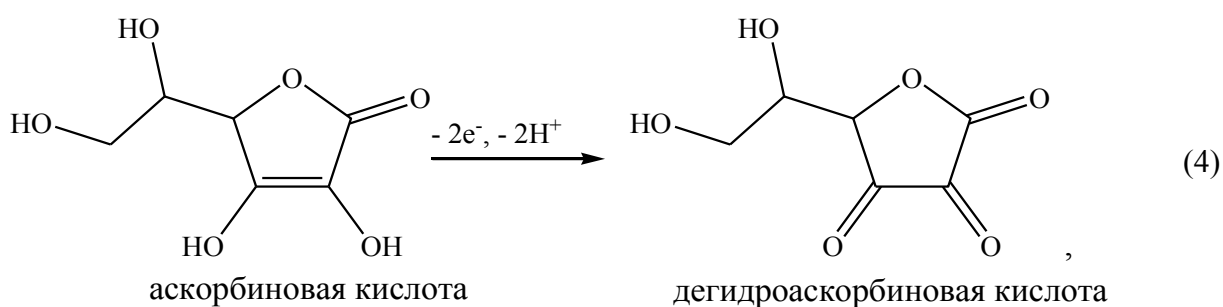
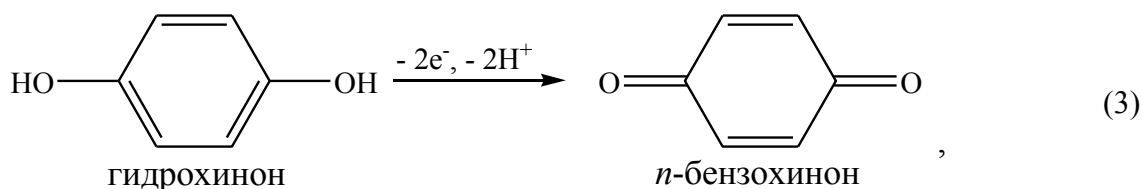
Большое число ферментативных реакций описываются в рамках данной модели с приемлемой точностью. Однако это наблюдается не всегда. Как следует из реакции (1), для полного восстановления молекулярного кислорода до H_2O требуется четыре электрона. Однако используемые в работе субстраты являются одно- или двухэлектронными восстановителями, что демонстрируют реакции (3)-(5). Кроме того, катализируемые лакказами реакции являются двухсубстратными: первый субстрат восстанавливает атомы меди активного центра, а второй субстрат, молекулярный кислород, окисляет эти атомы до исходного состояния. Уравнение Михаэлиса – Ментен применяется для односубстратных ферментативных процессов. Оно может с приемлемой точностью описывать двухсубстратные процессы при определенном режиме их протекания, но применимость уравнения (2) необходимо экспериментально подтвердить.

В связи с этим, задачей исследования было изучить кинетику расходования гидрохинона, аскорбиновой кислоты и АВТС в реакции ферментативного окисления молекулярным кислородом в присутствии лакказы *Trametes versicolor* в широком диапазоне концентраций и проверить точность описания экспериментальных данных в рамках уравнения Михаэлиса – Ментен. Подбор субстрата лакказы, превращение которого наиболее точно описывается в рамках уравнения (2), необходимо для тестирования оксидазной активности экстрактов питательных субстратов и сред, применяющихся при выращивании мицелия дереворазрушающих макромицетов.

Методика экспериментов. В исследованиях использовали коммерческий препарат лакказы, выделенной из мицелия макромицета *Trametes versicolor* (Sigma). Гидрохинон очищали сублимацией, аскорбиновую кислоту – перекристаллизацией из водно-спиртового раствора, АВТС ($\geq 98\%$, Sigma) использовали без дополнительной очистки. Чистоту веществ подтверждали измерением температур плавления и спектрофотометрически. Цитратный (рН 4,6) и фосфатный (рН 7,4) буферные растворы готовили из соответствующих компонентов марки «ч.д.а.» или «х.ч.» согласно методикам, описанным в [8].

Процесс окисления субстратов лакказы изучали спектрофотометрическим методом на приборе SPECORD S 300 UV VIS (Германия). За расходованием гидрохинона при его начальных концентрациях до 0,5 мМ и аскорбиновой кислоты, АВТС при их начальных концентрациях до 0,05 мМ следили непосредственно в термостатируемых кварцевых кюветах, снабженных системой перемешивания. Если начальные концентрации субстратов были выше указанных значений, использовали метод отбора проб, а реакцию проводили в термостатируемых реакторах барботажного типа. Скоростью перемешивания или интенсивностью барботации обеспечивали кинетический режим протекания процесса. Ферментативное окисление тормозили,

переводя пробу реакционной смеси в фосфатный буфер pH 7,4, при котором лакказа *Trametes versicolor* практически неактивна. Эффективность торможения усиливалась одновременным многократным разбавлением фермента. Кратность разбавления подбирали таким образом, чтобы значения оптической плотности полученных растворов находились в пределах оптимального рабочего диапазона спектрофотометра.



Для регистрации сигнала и первичной обработки полученных данных использовали программное обеспечение WinAspect. Математическую обработку экспериментальных данных, построение модельных кривых, а также моделирование проводили в программе MS Excel. Измерения pH буферных растворов проводили на иономере И-160 М.

Величины вычисленных из градуировочных прямых коэффициентов экстинкции (ε) для растворов гидрохинона и *para*-бензохинона составляют $2,3 \cdot 10^3$ и $1,9 \cdot 10^4$ л/моль·см при λ_{max} 289 и 244 нм, а значения ε для ABTS и продукта его

окисления равны $3,5 \cdot 10^4$ и $3,2 \cdot 10^4$ л/моль·см при λ_{max} 342 и 416 нм соответственно. Значение ε для раствора аскорбиновой кислоты равно $1,2 \cdot 10^4$ л/моль·см при λ_{max} 264 нм. Концентрации субстратов и продуктов в реакционной смеси рассчитывали с использованием указанных выше коэффициентов экстинкции.

Анализ результатов. Подбор субстратов лакказы, которые отвечали бы необходимым характеристикам, осуществляли по следующим критериям: возможность регистрировать кинетику спектрофотометрически по убыли реагента, высокая реакционная способность в ферментативном процессе, продукты одно- и двухэлектронного окисления реагентов известны и выход в условиях эксперимента близок к 100 %. При окислении ABTS и гидрохинона достоверно фиксируется убыль исходных веществ и накопление продуктов реакции – катион-радикала ABTS ($ABTS^{+\cdot}$) и *para*-бензохинона соответственно (рис. 1). Полосы поглощения субстратов и продуктов хорошо разделяются и имеют относительно высокие значения ε . Анализ кинетики накопления продуктов лакказного окисления ABTS и гидрохинона указывает на высокие выходы реакций (табл. 1). Согласно [9], дегидроаскорбиновая кислота, продукт окисления аскорбиновой кислоты, имеет низкий коэффициент экстинкции (720 л/моль·см) и в пределах используемых концентраций реагента спектрофотометрически не фиксируется. К тому же, не исключён процесс дальнейшего неферментативного гидролиза дегидроаскорбиновой кислоты в условиях эксперимента.

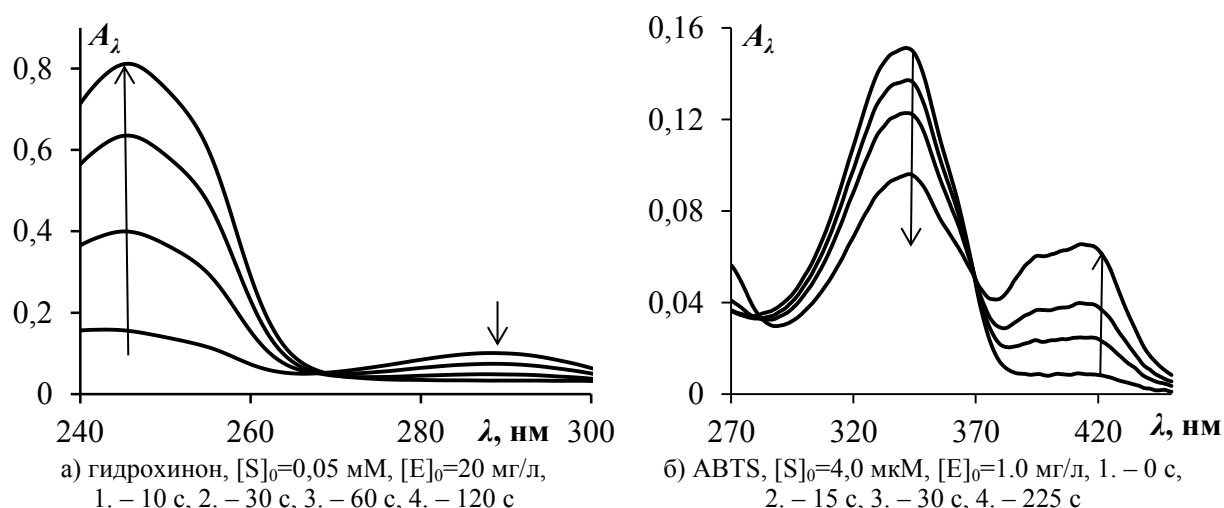


Рис. 1. Изменение спектральных полос поглощения субстратов и продуктов лакказного окисления во времени. Цитратный буфер pH 4,6, 308 К.

Таблица 1

Выход продуктов процесса лакказного окисления гидрохинона и ABTS

Субстрат (S), продукт (P)	$[S]_0$, мкмоль/л	$[P]_{max}$, мкмоль/л	Выход, %
<i>ABTS</i> , $ABTS^{+\cdot}$	16,0	14,2	89 %
	23,4	22,7	97 %
	37,1	37,0	~100 %
Гидрохинон, <i>para</i> -бензохинон	49,4	43,5	88 %
	80,5	71,5	89 %
	1 030,0	981,3	95 %

Ферментативное окисление гидрохинона, аскорбиновой кислоты, ABTS исследовали в широких концентрационных пределах – 0,04–17 мМ, 8,0–1670 мкМ, 3,0–2000 мкМ соответственно. Все кинетические кривые расходования субстратов

лакказы имеют вид кривых с насыщением. Значения V_0 определяли по тангенсу угла наклона начальных линейных участков. Зависимости начальных скоростей процесса от концентрации субстратов кроме аскорбиновой кислоты имеют вид кривых с насыщением (рис. 2), что предсказывается теоретическими основами ферментативной кинетики.

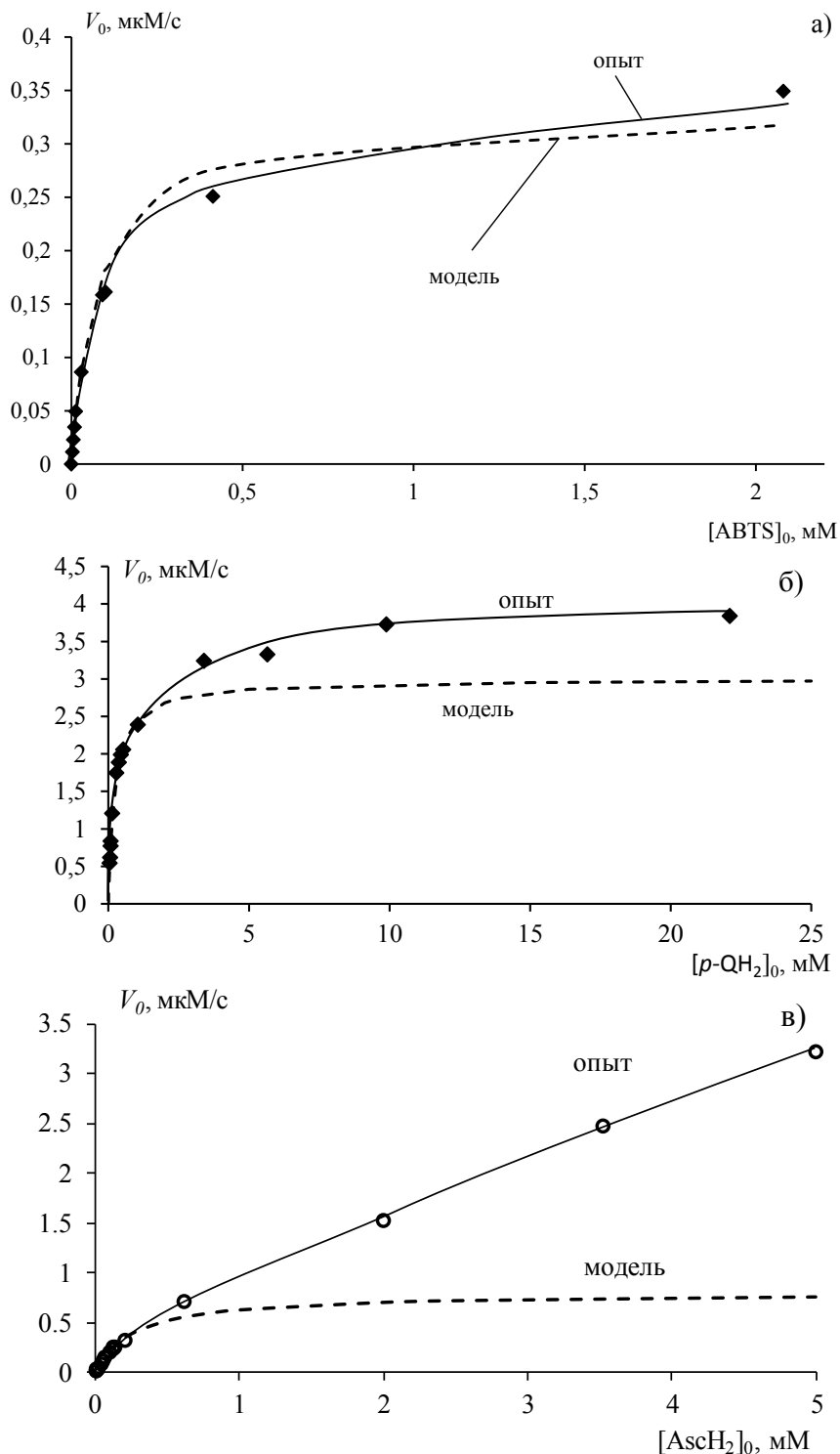


Рис. 2. Модельные (прерывистая линия) и экспериментальные (сплошная линия) кривые зависимости начальных скоростей лакказного окисления от начальных концентраций субстратов: а) ABTS; б) гидрохинон (p -QH₂); в) аскорбиновая кислота (AscH₂).

Соответствие модели Михаэлиса – Ментен и полученной в опытах зависимости V_0 от $[S]_0$ проверяли по точности совпадения экспериментальной и модельной кривых. В связи с этим, используя значения V_0 и S_0 на участке кривой от нуля до выхода ее на запределивание, рассчитывали параметры уравнения (2) – V_{max} , K_m , а затем эти константы применяли при моделировании.

Для вычисления V_{max} и K_m , применяли метод линеаризации зависимостей V_0 от S_0 в координатах уравнений Лайнуивера – Берка (6), Хейнса (7) и Иди – Хофсти (8) [7]. Экспериментальные данные с приемлемой точностью линеаризуются в координатах указанных уравнений в выбранных пределах концентраций (рис. 3). Однако в широком концентрационном интервале субстратов точность линеаризации экспериментальных данных снижается в ряду $ABTS > \text{гидрохинон} > \text{AscH}_2$. Можно отметить относительно небольшие значения погрешностей, вычисленных констант (табл. 2), характеризуемых величиной доверительного интервала (рассчитанного при $\alpha=0,05$).

$$\frac{1}{V_0} = \frac{K_m}{V_{max}} \cdot \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{V_{max}}, \quad (6)$$

$$\frac{[S]_0}{V_0} = \frac{[S]_0}{V_{max}} + \frac{K_m}{V_{max}}, \quad (7)$$

$$V_0 = -\frac{V_0}{[S]_0} \cdot K_m + V_{max}. \quad (8)$$

В работе [10] определены молекулярные массы лакказ, выделенных из шести макромицетов. Они незначительно отличаются друг от друга и находятся в пределах 64–70 кДа. Указания о том, что молекулярные массы отдельных лакказ составляют более 80 или даже 100 кДа встречаются в научных публикациях редко, например [11]. К тому же, молекулярная масса лакказы *Trametes versicolor*, определенная с помощью электрофореза в полиакриламидном геле в денатурирующих условиях, составляет примерно 66 кДа [12] или 68 кДа [13, 14]. То есть, в обоих случаях усредненное значение молярной концентрации фермента составляет 67 кДа, с применением которого рассчитывали значение $[E]_0$.

Константы скорости скоростylimитирующей стадии ферментативного окисления (k_2) рассчитывали исходя из уравнения $V_0 \approx k_2 \cdot [E]_0$. Этот параметр позволяет сравнить субстраты лакказы по реакционной способности. Учитывая, что активность фермента пропорциональна V_{max} и обратно пропорциональна K_m , рассчитан более прогностически значимый параметр $k_2/K_m = A$. Быстрее остальных ферментативное

превращение претерпевает $ABTS$ (табл. 2), который является одним из наиболее известных медиаторов лакказ [15]. В то же время, один из классических модельных субстратов ферментов этого семейства, гидрохинон, также окисляется с высокой скоростью. Значения K_m , V_{max} и k_2 , определенные по расходованию $ABTS$, гидрохинона и накоплению $ABTS^+$, *para*-бензохинона, отличаются незначительно (табл. 2). Это позволяет проводить кинетический анализ как по субстрату, так и по продукту ферментативного окисления при анализе кинетических данных.

Рассчитанные по уравнению (2) модельные кривые с различной точностью описывают экспериментальные данные полученные при окислении гидрохинона,

аскорбиновой кислоты и ABTS (рис. 2). Полное соответствие экспериментальной и модельной кривых наблюдается только в случае окисления ABTS, то есть субстрата, который превращается по одноэлектронному механизму. Для гидрохинона получено хорошее соответствие с моделью, но на начальном участке прямой. Экспериментальная кривая практически выходит на насыщение, но его уровень выше, чем должно быть согласно модельной кривой. При варьировании V_{max} и K_m в широких пределах не удается добиться лучшей сходимости между модельной и экспериментальной кривой для процесса лакказного окисления гидрохинона. Видимо, ферментативный механизм является более сложным, чем предсказывает модель Михаэлиса – Ментен, и имеются элементарные реакции, влияние которых на значения V_0 проявляется только при высоких начальных концентрациях субстрата. Используемая в данной работе кинетическая модель плохо описывает экспериментальную зависимость, полученную при окислении аскорбиновой кислоты, которое, как и в случае окисления гидрохинона, протекает по двухэлектронному механизму.

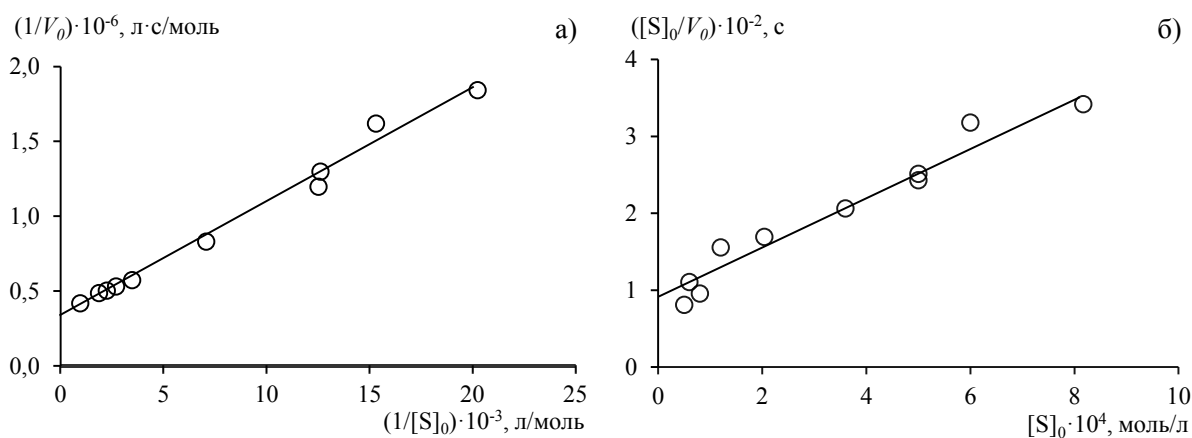


Рис. 3. Линейные анаморфозы уравнения Михаэлиса – Ментен для реакции лакказного окисления гидрохинона. В координатах уравнения: а) Лайнуивера – Берка; б) Хейнса.

В отдельных экспериментах установлено, что автоокисление изученных субстратов лакказы в условиях эксперимента либо отсутствует в случае ABTS и гидрохинона, либо ничтожно мало в случае аскорбиновой кислоты – скорость процесса меньше значения 1,0 нМ/с, то есть на два-три порядка меньше скорости ферментативного процесса. Таким образом, влиянием автоокисления невозможно объяснить отклонение экспериментальных данных от модельных кривых.

Таблица 2

Параметры ферментативного окисления

Параметры реакции	По расходованию субстрата			По накоплению продукта	
	<i>p</i> -QH ₂	ABTS	AscH ₂	<i>p</i> -QH ₂	ABTS
[E] ₀ , нмоль/л	300	15	300	300	15
K_m (среднее) ± Δх, мкМ	231 ± 21	82 ± 18	280 ± 18	253 ± 36	55 ± 13
V_{max} (среднее) ± Δх, мкМ/с	3,0 ± 0,1	0,33 ± 0,06	0,78 ± 0,05	3,8 ± 0,2	0,32 ± 0,06
k_2 (среднее) ± Δх, с ⁻¹	10,1 ± 0,4	22 ± 4,0	2,6 ± 0,2	12,8 ± 0,6	21,6 ± 4,0
<i>A</i> , л/(моль·с)	4,4·10 ⁴	2,7·10 ⁵	9,3·10 ³	5,1·10 ⁴	3,9·10 ⁵

Выводы. В работе определены параметры процесса ферментативного окисления гидрохинона, ABTS, аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в присутствии

лакказы *Trametes versicolor*. Исследованные субстраты по реакционной способности можно расположить в следующий ряд: ABTS > гидрохинон > аскорбиновая кислота. В рамках модели Михаэлиса – Ментен хорошо описывается только лакказное окисление ABTS в широком диапазоне концентраций. Это позволяет рекомендовать данный субстрат для использования в качестве маркера при определении кинетических параметров, характеризующих оксидазную активность по уравнению (2) в экстрактах питательных субстратов мицелия макромицетов. Классический субстрат лакказ, гидрохинон, также может быть использован для решения этой задачи, но точность применения метода Михаэлиса – Ментен необходимо предварительно устанавливать для используемого диапазона концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лакказа-медиаторные системы и их использование: обзор / О.В. Морозова, Г. П. Шумакович, С. В. Шлеев, А. И. Ярополов // Прикладная биохимия и микробиология. – 2007. – Т. 43. – С. 583-597.
2. Mate D. M. Laccase engineering: from rational design to directed evolution / D. M. Mate, M. Alcalde // Biotechnol. Adv. – 2015. – Vol. 33(1). – P. 25-40.
3. Hautphenne C. Product formation from phenolic compounds removal by laccases: A review / C. Hautphenne, F. Debaste, M. Penninckx // Environ. Technol. & Innov. – 2016. – Vol. 5. – P. 250-266.
4. Potti R. B. Occurrences, Physical and Biochemical Properties of Laccase / R. B. Potti, R. Pinnamaneni, S. Koona // Univers. J. Environ. Res. Technol. – 2012. – Vol. 2. – P. 1-13.
5. Micelle enhanced spectrofluorimetric assay for laccase activity by a flow-injection stopped-flow technique / H. Houping, C. Ruxiu, D. Yumin [et al] // Anal. Chim. Acta. – 1995. – Vol. 318. – P. 63-69.
6. Das N. Importance of Laccase in Vegetative Growth of *Pleurotus florida* / N. Das, S. Sengupta, M. Mukherjee // Appl. Environ. Microbiol. – 1997. – Vol. 63 (10). – P. 4120-4122.
7. Келети Т. Основы ферментативной кинетики. – М.: Мир, 1990. – 350 с.
8. Справочник биохимика: Пер. с англ. / Досон Р., Д. Эллиот, У. Эллиот, К. Джонс. – М.: Мир, 1991. – 544 с.
9. Смирнова О.В. Спектральное исследование форм аскорбиновой кислоты в процессах радикально-цепного окисления в апротонной среде / О.В. Смирнова, И.В. Ефимова, Й.А. Опейда // Вісн. Харків. нац. ун., сер. "Хімія". – 2017. – Вип. 28 (51). – С. 53-58.
10. Шлеев С. В. Функционирование, механизм регуляции активности и возможное практическое использование голубых медьсодержащих оксидаз: автореф. дис. ... д-ра. хим. наук / С. В. Шлеев. – М., 2010. – 51 с.
11. Baldrian P. Fungal laccases – occurrence and properties / P. Baldrian // FEMS Microbiol. Rev. – 2006. – Vol. 30. – P. 215-242.
12. Purification, characterization and application of laccase from *Trametes versicolor* for colour and phenolic removal of olive mill wastewater in the presence of 1-hydroxybenzotriazole / R. C. Minussi, M. A. Miranda, J. A. Silva [et al] // Afr. J. Biotechnol. – 2007. – Vol. 6 (10). – P. 1248-1254.
13. Höfer C. Novel enzymatic oxidation of Mn^{2+} to Mn^{3+} catalyzed by a fungal laccase / C. Höfer, D. Schlosser // FEBS Lett. – 1999. – Vol. 451. – P. 186-190.
14. Rogalski J. Purification and Immobilization of the Inducible Form of Extracellular Laccase of the Fungus *Trametes versicolor* / J. Rogalski, A. L. Dawidowicz, A. Leonowicz // Acts Biotechnol. – 1990. – Vol. 10(3). P. 261-269.
15. Branchi B. Kinetics of oxidation of benzyl alcohols by the dication and radical cation of ABTS. Comparison with laccase-ABTS oxidations: an apparent paradox / B. Branchi, C. Galli, P. Gentili // Org. Biomol. Chem. – 2005. – Vol. 3. – P. 2604 – 2614.

Поступила в редакцию 01.09.2020 г.

THE SUITABILITY THE KINETIC OF LACCASE OXIDATION TO
MICHAELIS – MENTEN MODEL

I. D. Odaryuk, E. M. Kravchenko

Enzyme-catalyzed oxidation by the oxygen of the three substrates which are often used in laccase activity assay was studied in a wide concentration range. Laccase oxidation of ABTS is described accurately by Michaelis – Menten model, but laccase oxidation of hydroquinone is described with acceptable accuracy. These substrates can be recommended as substrates for oxidase (laccase) activity assay in natural objects in terms of V_{max} and K_m .

Keywords: enzyme oxidation, laccase, molecular oxygen, hydroquinone, ascorbic acid, ABTS, Michaelis-Menten equation.

Одарюк Иван Дмитриевич

Кандидат химических наук;
доцент кафедры биохимии и органической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: odaryuk.iv@gmail.com

Odaryuk Ivan Dmitrievich

Candidate of Chemical Sciences;
Associate Professor of the Department of
Biochemistry and Organic Chemistry, SEI HPE
“Donetsk National University”, Donetsk, DPR.
E-mail: odaryuk.iv@gmail.com

Кравченко Елена Михайловна

Аспирант кафедры биохимии и органической химии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: elena_grazhina@mail.ru

Kravchenko Elena Michailovna

Postgraduate the Department of Biochemistry and
Organic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National
University”, Donetsk, DPR.
E-mail: elena_grazhina@mail.ru

УДК 532.7:532.783:539.213

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ *p*-ТЕРФЕНИЛА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ИЗ РАСПЛАВА

© 2020. *Е.А. Покинтелица*

Методом циклического термического анализа исследована кристаллизация расплава *p*-терфенила. Установлено, что в зависимости от величины предварительного прогрева расплава относительно температуры плавления и дальнейшего охлаждения фиксируются два вида кристаллизации: квазиравновесная (КРК) без переохлаждения и неравновесно-взрывная (НРВК) с переохлаждением. Переходы от КРК к НРВК и наоборот происходили скачкообразно и носили гистерезисный характер. Для кристаллизации типа НРВК рассчитаны энтальпии всех стадий кристаллизации (образования зародышей, их коагуляции и дальнейшей изотермической докристаллизации), а также критические размеры зародышей и работы их образования. Результаты трактуются с точки зрения молекулярного и кристаллического строения *p*-терфенила.

Ключевые слова: *p*-терфенил; термический анализ; плавление; перегрев; переохлаждение; квазиравновесная кристаллизация; неравновесно-взрывная кристаллизация; энтальпия; критические зародыши.

Введение. *Para*-терфенил в малых объемах в кристаллическом состоянии используется в качестве сцинтилляторов, люминофоров, фоторезисторов, пластификаторов, сенсibilизаторов, фотопроводников и др. [1]. Структура и свойства данного дифенилбензола во многом зависят от условий кристаллизации. Кроме того, этот углеводород может выступать в качестве модельного при изучении кинетики кристаллизации из расплава, поскольку он практически не подвержен окислению и деструкции вблизи температуры плавления. Информации по кинетике кристаллизации данного вещества при охлаждении расплава практически нет. Имеются только отдельные работы по росту монокристаллов *p*-терфенила и изучению их структуры [2–5].

Ранее в работе [6] методом термического анализа был исследован другой изомер терфенила, а именно *o*-терфенил. При этом было установлено, что в зависимости от термической предыстории расплава при охлаждении обнаруживается переход от квазиравновесной кристаллизации (КРК) практически без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) со значительным переохлаждением.

В данной работе была поставлена задача – провести подобные исследования на другом представителе дифенилбензолов, а именно на *p*-терфениле в тех же условиях, что и *o*-терфенил [6].

Методика экспериментов. Эксперименты проводили на лабораторной установке для циклического термического анализа (ЦТА) методом последовательного термоциклирования в координатах температура T – время τ [7]. Испытывали по 5 образцов массами по 0,01, 0,15 и 1,50 г марки ЧДА (Merck KGaA, 99.7 %) разной поставки. Терфенил в герметично закрытых стеклянных ампулах объемом 2 мл помещали в печь сопротивления. Головка термопары была полностью в образце и не касалась стенок ампулы. Для записи кривых нагревания и охлаждения использовали ХА термопары диаметром 0,5 мм, ЦТА-граммы записывались с помощью цифрового двухканального термоизмерителя UNI-T UT 325 через интерфейс RS 232 на персональный компьютер. Максимальная приборная погрешность измерения температуры составляла 0,2 К. Термографирование *p*-терфенила проводилось в пределах температур от 449 до 505 К.

Таким образом, охватывалась область температур на ~ 19 К выше температуры плавления n -терфенила T_L и на ~ 37 К ниже T_L . При этом нижняя граница в циклах поддерживалась постоянной, а верхняя температурная граница, либо также сохранялась постоянной, либо последовательно повышалась от цикла к циклу, либо понижалась. На каждом образце записывали до 20 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Скорость нагрева поддерживали постоянной $\sim 0,08$ К/с, а при отключении печи скорость охлаждения менялась в пределах от 0,08 до 0,03 К/с.

Результаты экспериментов. На первом этапе изучали параметры кристаллизации n -терфенила массами по 0,01, 0,15 и 1,50 г в условиях, при которых имели место устойчивые физические переохлаждения ΔT_F^- относительно температуры плавления T_L ($\Delta T_F^- = T_L - T_{min}$, где T_{min} – температура начала самопроизвольной кристаллизации), а кристаллизация носила неравновесно-взрывной характер.

На рис. 1 показаны термограммы нагревания и охлаждения n -терфенила, записанных в одинаковых условиях эксперимента. Все образцы на данном этапе термографировали в пределах от 449 до 495 К с сохранением указанных границ. При нагревании образцов регистрировали плато плавления в интервале от 485,5 до 486,5 К, что в среднем (486 К) совпадает со справочным значением температуры плавления данного вещества [2]. При анализе термограмм было установлено, что для малой массы (0,01 г) n -терфенила (термограмма I на рис. 1), регистрируются как бы два переохлаждения: физическое ΔT_F^- (от T_{min} до T_L) и «видимое» ΔT_V^- (по подъему температуры от T_{min} до T_{x_1}). Термограммы I-II на рис. 1 свидетельствуют о том, что процесс затвердевания n -терфенила массой 0,01 г начинается при T_{min} и заканчивается при температуре T_{x_1} , не достигающей температуры плавления T_L , а для образца массой 0,15 г – при температуре T_{x_2} , достигающей температуры плавления T_L .

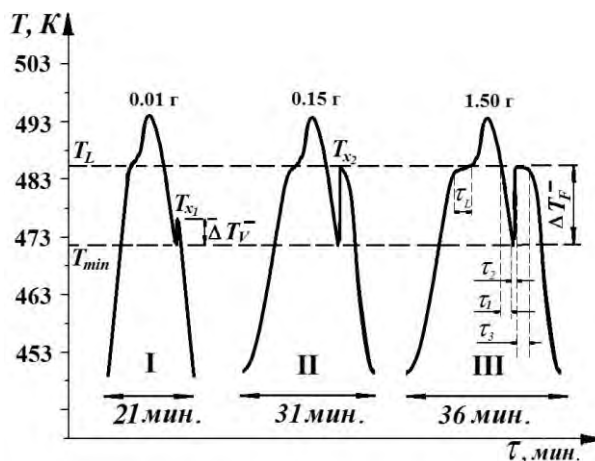


Рис. 1. Термограммы нагревания и охлаждения образцов n -терфенила массами 0,01 (I); 0,15 (II) и 1,50 (III) г.

Массивный образец (1,5 г) затвердевает в три стадии за общее время τ_S (термограмма III, рис. 1). Согласно кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [8] на первой стадии происходит зародышеобразование за инкубационный период τ_1 , на второй – процесс коагуляции зародышей за время τ_2 , в результате чего температура поднимается от T_{min} до T_L , а на третьей стадии – изотермическая докристаллизация при той же температуре за время τ_3 . Таким образом, общее время τ_S затвердевания можно записать в виде суммы $\tau_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$, причем это время всегда было больше времени плавления τ_L , а время $\tau_3 < \tau_L$.

На втором этапе было исследовано влияние перегрева расплава n -терфенила ΔT^+ ($\Delta T^+ = T - T_L$, $T > T_L$) на переохлаждение ΔT_F^- . Для этого использовали образцы

массами по 0,15 г. Рассмотрим подробно кристаллизацию *n*-терфенила по термограммам, показанным на рис. 2. После достаточно высокого прогрева расплава, например до температуры ~ 505 К, и охлаждения (термограмма I) кристаллизация происходила с переохлаждением $\Delta T_F^- \approx 12$ К относительно температуры плавления. При понижении верхней границы прогрева расплава (термограммы II-III) и охлаждении характер кристаллизации и величина переохлаждения практически не менялись. О взрывной кристаллизации свидетельствует быстрый подъем температуры от $T_{min} = 473$ К до T_L со скоростью ~ 10 К/с, что примерно на два порядка больше скорости охлаждения. После прогрева расплавов выше T_L до некоторой температуры T ниже «критической» T_k^+ (т.е. при перегревах $\Delta T^+ \leq 4$ К) и последующего охлаждения возникала квазиравновесная кристаллизация при температуре $T_S = T_L \approx 485 \pm 1$ К, т.е. $\Delta T_F^- \approx 0$. Стоило только в следующих циклах (рис. 2, термограммы VII, VIII) перегреть расплав *n*-терфенила выше 490 К ($\Delta T^+ > 4$ К) и охладить, так вновь появлялись переохлаждения $\Delta T_F^- \approx 12$ К. Таким образом, переход от НРВК к КРК и наоборот происходил не только при понижении верхней границы термоциклов, но и при ее повышении (рис. 2).

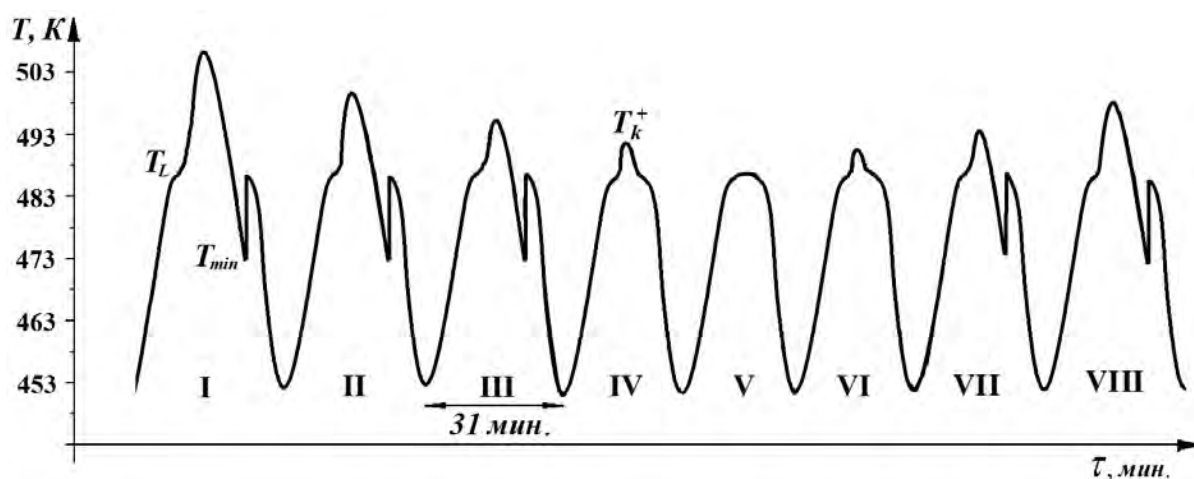


Рис. 2. Термограммы плавления и кристаллизации *n*-терфенила, характеризующие неравновесно-взрывную кристаллизацию с переохлаждением (I-III, VII-VIII) и равновесную практически без переохлаждения (IV-VI).

Установлено, что дальнейший перегрев расплава выше температуры плавления практически не влиял на средние значения переохлаждений $\langle \Delta T_F^- \rangle$ (рис. 2, термограммы I-IV).

Математическая зависимость ΔT_F^- от ΔT^+ представлена через функцию Хевисайда Θ . Для *n*-терфенила в соответствии с полученными данными $\Delta T_F^- = 12^\circ \Theta (\Delta T^+ - 4^\circ)$.

Таким образом, переохлаждения ~ 12 К можно считать предельными для *n*-терфенила в условиях наших экспериментов. Полученное переохлаждение для *n*-терфенила было использовано для расчета критических размеров l_k зародышей кристаллов и работ A'_k их образования на одну элементарную ячейку. Расчеты проводили для зародышей кубической формы по формулам [7]:

$$l_k = \frac{4\sigma_{LS}T_L}{\rho_S\Delta H_L\Delta T_F^-}, \quad A'_k = \frac{A_k}{N}, \quad A_k = \frac{32\sigma_{LS}^3T_L^2}{\rho_S^2\Delta H_L^2(\Delta T_F^-)^2},$$

где ΔH_L – энтальпия плавления (154,3 кДж/кг), σ_{LS} – межфазная поверхностная энергия на границе расплав – кристалл (24,9 мДж/м²), ρ_S – плотность твердой фазы (879 кг/м³) [9], $N = l_k^3/V$ – число элементарных ячеек в зародышах, $l_k^3 = 50 \cdot 10^3$ нм³ – объем зародыша, $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$ – объем ячейки (0,61 нм³), a, b, c, β – параметры моноклинной решетки. Таким образом, критические зародыши включают в себя десятки тысяч элементарных ячеек (в данном случае ~82 тыс.).

В результате расчетов получены значения $l_k = 35,56$ нм, $A'_k = 0,054$ эВ. Видно, что величина работы A'_k близка к энергиям ван-дер-ваальсовых связей между молекулами $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,4 в кристаллах *n*-терфенила [10].

Разный характер кристаллизации в зависимости от величины перегрева ΔT^+ сказывается и на структуре образцов. Наблюдается следующая картина – после слабых прогревов и последующего затвердевания кристаллиты имеют мелкозернистую структуру, а при неравновесной кристаллизации наблюдаются столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста.

По ниже следующим формулам с использованием информации, выявленной при анализе термограмм по методике [7], рассчитывали такие параметры кристаллизации *n*-терфенила как:

– доля α зародышей, образовавшихся во всем расплаве массой m за время τ_1 ($\alpha = \tau_1 / \tau_S$);

– доля β твердой фазы, закристаллизовавшейся в некотором объеме V_x образца массой m_x за время τ_2 ($\beta = m_x / m = c_p \cdot \Delta T_V^- / \Delta H_L$), где $c_p = 0,92$ кДж/кг·К – удельная теплоемкость твердой фазы вблизи температуры плавления;

– энтальпия ΔH_1 зародышеобразования ($\Delta H_1 = \alpha \Delta H_L \Delta T_F^- / 2T_L$);

– энтальпия ΔH_2 коагуляции зародышей ($\Delta H_2 = c_p \Delta T_V^-$) за время τ_2 ;

– энтальпия ΔH_3 изотермической докристаллизации оставшейся части $(1-\beta)$ расплава за время τ_3 ($\Delta H_3 = (1-\beta) \Delta H_L$);

– суммарная энтальпия ΔH_S при НРВК за время τ_S ($\Delta H_S = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$).

Расчетные значения параметров кристаллизации приведены в таблице. ΔH_{LS} означает разницу между ΔH_L и ΔH_S .

Таблица

 Параметры кристаллизации *n*-терфенила

$m, \text{ г}$	α	β	$\Delta T_F^-, \text{ К}$	$\Delta T_V^-, \text{ К}$	КРК	НРВК				$\Delta H_{LS}, \text{ кДж/кг}$	$\frac{\Delta H_{LS}}{\Delta H_L}, \%$
					$\Delta H_L, \text{ кДж/кг}$	$\Delta H_1, \text{ кДж/кг}$	$\Delta H_2, \text{ кДж/кг}$	$\Delta H_3, \text{ кДж/кг}$	$\Delta H_S, \text{ кДж/кг}$		
0,01	0,70	0,02	12,0	3,1	154,3	1,34	2,76	151,21	155,31	1,01	0,7
0,15	0,60	0,07	12,1	12,0	154,3	1,15	11,04	143,50	155,69	1,39	0,9
1,50	0,50	0,07	12,0	12,1	154,3	0,95	11,04	143,50	155,49	1,19	0,8

Как видно из этой таблицы суммарное значение энтальпии кристаллизации (ΔH_S) при НРВК практически совпадает с энтальпиями плавления (ΔH_L) и кристаллизации при КРК, т.к. в этом случае $\Delta H_L = \Delta H_S$.

Анализ результатов по кристаллизации *n*-терфенила. Как известно, движущей силой кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса ΔG_{LS} между жидкой G_L и твердой G_S фазами [7]. Как видно из проведенных экспериментов, в зависимости от термической предыстории расплава *n*-терфенила при кристаллизации фиксируются различные термограммы, характеризующие тот или иной процесс затвердевания. Проследим пути изменения энергий Гиббса $G_L(T)$ и $G_S(T)$, соответствующие термограммам на рис. 1. Учитывая, что при кристаллизации *n*-терфенила фиксировались несколько видов переохлаждений, можно предположить, что для образцов массами 0,01, 0,15 и 1,50 г при неравновесной кристаллизации пути будут проходить через точки: $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d_1 \rightarrow f$, $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow f$ и $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$ соответственно (рис. 3). Точка d_1 соответствуют промежуточной температуре T_{x_1} , а точка d – температуре T_S на рис. 1.

Путь квазиравновесной кристаллизации образцов любой массы пройдет через точки $a' \rightarrow b'(b) \rightarrow e'(e) \rightarrow f$, где точка a' соответствует критической температуре T_k^+ (или перегреву ΔT_k^+ на термограмме V рис. 1), b' – началу, e' – завершению кристаллизации при T_S , f – конечной температуре охлаждения в цикле. Если сравнивать перечисленные направления при любом виде кристаллизации с направлением изменения энергии Гиббса при нагревании, то получаются гистерезисные явления фазовых переходов плавление – кристаллизация.

Для трактовки переходов от КРК к НРВК в зависимости от термической предыстории расплава следует обратиться к молекулярной и кристаллической структурам 1,4-дифенилбензола. Ниже приведена структура молекулы $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,4 *n*-терфенила и ее проекция на плоскость Y-X (рис. 4). Фенильные группы B и C связаны друг с другом в положениях 1,4 от центрального ядра A. Согласно данным рентгеноструктурного анализа кристаллы *n*-терфенила имеют моноклинную сингонию с параметрами $a = 0,808$, $b = 0,560$, $c = 1,359$ нм, $\beta = 91^\circ 55'$ [3]. В кристаллах *n*-терфенила молекулы вытянуты вдоль одной оси.

Связь между молекулами $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,4 в кристаллах осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил, имеющих разные значения вдоль осей X, Y, Z. По параметрам

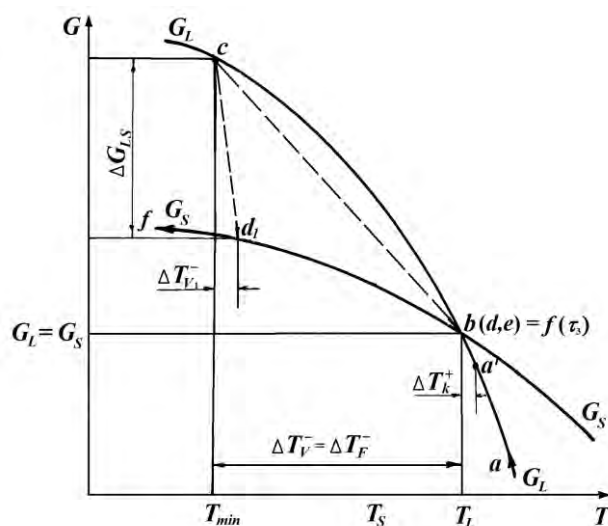


Рис. 3. Пути изменения энергии Гиббса при кристаллизации образцов различной массы

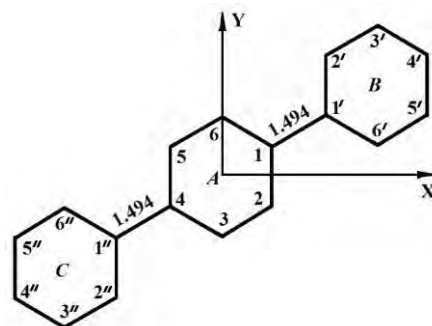


Рис. 4. Структура молекулы *n*-терфенила в проекции на плоскость Y-X.

a , b , c оценивались относительные энергии связей U вдоль этих направлений: $U^c \approx 0,37 U^b$, $U^c \approx 0,59 U^a$, $U^a \approx 0,62 U^b$, где U^a , U^b , U^c – энергии связей вдоль соответствующих осей X , Y , Z . Из этих энергетических соотношений, можно предположить, что при плавлении в первую очередь должны разрушаться наиболее слабые связи между молекулами вдоль направления c , а затем вдоль направления a с сохранением группировок связанных между собой молекул (кластеров). При охлаждении подобной, не совсем разрушенной решетки, связи могут легко восстанавливаться, а кристаллизация будет квазиравновесной. При больших прогревах жидкой фазы должны разрушаться все связи между молекулами в кристаллах. При охлаждении такой жидкости с хаотически расположенными молекулами необходим определенный инкубационный период для налаживания связей и встраивания в упорядоченную структуру. В течение этого времени расплав переохлаждается, а при образовании таких структурных единиц, как кристаллоподобные кластеры и зародыши, возможна их коагуляция, что и должно привести к началу неравновесной кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. New effective organic scintillators for fast neutron and short-range radiation detection / S. V. Budakovsky, N. Z. Galunov, N. L. Karavaeva, et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2007. – Vol. 54, No 6. – P. 2734-2740.
2. Бабиков Ю.М. Органические и кремнийорганические теплоносители / Ю.М. Бабиков, Д.С. Рассказов. – М.: Энергия, 1975. – 272 с.
3. Growth characteristics of p-terphenyl crystals from some organic solvents / B. Borecka, K. Sangwal, M. Rak, A. Lipinski // J. Cryst. Growth. – 1983. – Vol. 65, No 1-3. – P. 518-523.
4. X-ray and neutron diffraction examination of p-diphenylbenzene / C.J.B. Clews, E.N. Maslen, H.M. Rietveld, T.M. Sabine // Nature. – 1961. – Vol. 192, No 4798. – P. 154-155.
5. Zhuravlev K.K. Conformation of p-terphenyl under hydrostatic pressure / K. K. Zhuravlev, M. D. McCluskey // J. of chem. physics. – 2004. – Vol. 120, No 4. – P. 1841-1845.
6. Александров В.Д. Особенности кристаллизации *o*-терфенила при охлаждении жидкой фазы / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щebetовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – Вип. 1. – С. 54-62.
7. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред (Сборник избранных трудов) / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 590 с.
8. Александрова О.В. Анализ термических эффектов, характеризующих кристаллизацию переохлажденных расплавов / О.В. Александрова, Е.А. Покинтелица, М.В. Марченкова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Актуальные проблемы физико-химического материаловедения. – Макеевка. – 2013. – Вып. 2013-4 (102). – С. 58-67.
9. Chang Shu-Sing Heat capacity and thermodynamic properties of p-terphenyl: Study of order-disorder transition by automated high-resolution adiabatic calorimetry / J Chem Phys. – 1983. – Vol. 79, No 12. – P. 6229-6236.
10. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия / А.И. Китайгородский. – М.: АН СССР. 1955. – 558 с.

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

SOME FEATURES OF *P*-TERPHENYL CRYSTALLIZATION BY COOLING FROM MELT

O.A. Pokyntelytsia

The crystallization of the *p*-terphenyl melt was studied by cyclic thermal analysis. It was found that there are two types of crystallization: the quasi-equilibrium crystallization (QEC) accompanied with overcooling, and the nonequilibrium explosive crystallization (NEEC) that happens without overcooling. The type of crystallization depends on both thermal backhistory (degree of prior heating) and further cooling. The transition

from the QEC type to the NEEC one and backward happens abruptly, and it has a hysteresis feature. For the NEEC type of crystallization critical nucleus size and work of nucleation were calculated, along with enthalpies for all stages of crystallization: nucleation, coagulation of nucleus, and isothermal crystallization. Computed results have been explained in terms of molecular and crystalline structure of p-terphenyl.

Key words: p-terphenyl, thermal analysis, melting, overheating, overcooling, quasi-equilibrium crystallization, nonequilibrium explosive crystallization, enthalpy, critical nuclei.

Покинтелица Елена Анатольевна

кандидат технических наук, доцент ГОУ ВПО
«Донбасская национальная академия строительства
и архитектуры», г. Макеевка, ДНР.
E-mail: lnk0013@gmail.com

Pokyntelytsia Olena Anatoliyivna

candidate of technical sciences, associate professor
SEI HPE «Donbas national academy of civil
engineering and architecture», Makeyevka, DPR.

УДК 544.42 : (54.052 + 54.057)

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА) И
СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

© 2020. *Т.Г. Тюрина, Т.И. Завязкина*

Изучено влияние механообработки исходных полимеров, концентрации инициатора и термообработки композиции на свойства гидрогелей из смеси поливинилового спирта и поли(N-винилпирролидона). Методика, оптимизированная для этой смеси полимеров, использована для получения гидрогелей, включающих поливиниловый спирт, сополимер малеинового ангидрида с винилацетатом, а также лекарственный препарат (фурацилин). Рассмотрено высвобождение фурацилина из гидрогеля, установлено, что оно сопровождается взаимодействием этого препарата и сополимера малеинового ангидрида.

Ключевые слова: гидрогель; поливиниловый спирт; поли(N-винилпирролидон); сополимер малеинового ангидрида; механообработка; фурацилин; высвобождение.

Введение. Гидрогели – это химически сшитые полимерные сетки, обладающие гидрофильными свойствами, способностью обратимо набухать в воде и водных растворах, а также высокой сорбционной способностью и механическими свойствами. Использование биосовместимых исходных полимеров в качестве основы гидрогелей способствовало их широкому применению в качестве материалов биомедицинского и биотехнологического назначения (полимерные матрицы-платформы для доставки лекарственных препаратов, эмболизирующие агенты, раневые антибактериальные повязки, материалы для имплантатов, контактных линз и др.) [1]. Доставка лекарственного вещества с помощью гидрогелевых матриц характеризуется направленностью и пролонгированностью действия введенного препарата, например [2, 3].

В качестве основы для гидрогелей медицинского назначения часто используют такие полимеры, как поливиниловый спирт (ПВС) [3–6], поли(N-винилпирролидон) (ПВП) [7, 8] и их смеси [9, 10]. Перспективным представляется также использование сополимеров малеинового ангидрида, имеющих в своем составе карбоксильные группы [11, 12].

Целью данной работы было изучение влияния таких факторов, как механообработка исходных полимеров, концентрация инициатора, интенсивность и продолжительность термообработки пленок, на характеристики гидрогелей, полученных из смеси ПВС и ПВП, как модельной системы; выбор оптимальных условий и получение гидрогеля на основе ПВС и сополимера малеинового ангидрида с винилацетатом (МА-ВА); исследование способности карбоксил-содержащего гидрогеля к связыванию и высвобождению лекарственного вещества на примере фурацилина (5-нитрофурурола семикарбазон, НФС).

Экспериментальная часть. Для получения гидрогелей использовались полимеры со следующими характеристиками: ПВС (AppliChem GmbH, Германия, M = 72 000, содержание основного вещества 98,0 %), ПВП (AppliChem GmbH, Германия, M = 360 000 и 25 000 – 30 000, содержание основного вещества по N 11,5–12,8 %). Сополимер МА-ВА получали в растворе бензола по описанной ранее методике [13],

($M = 90\,000$, содержание основного вещества 96,0 %, мольная доля малеинового ангидрида 50 %).

В работе использован фурацилин (Furacilin), субстанция-порошок (Ярославская фармфабрика).

Изучение влияния температурного режима отверждения, механообработки и количества инициатора было проведено для смесей с соотношением ПВС : ПВП, равном 4:1 и 3:2. Их механообработку проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ (прилагаемая нагрузка 339–550 Н) в течение 2 мин или в лабораторной шаровой мельнице MLK KM1 с приложением нагрузки 20–30 Н в течение 2–4 ч, после чего готовили водный раствор с содержанием полимеров ~6% и вводили инициатор (персульфат аммония, ПСА). Полученные растворы использовали для полива как без предварительной обработки, так и после предварительного прогрева в атмосфере аргона. Полив производили на полистирольные подложки, пленки сушили, выдерживая по 3 ч при 40, 60 и 80 °С. Дополнительно к этому режиму отверждения применялась выдержка при 90 °С и 100 °С.

Для полученных пленок по результатам набухания в воде в течение 20 ч были определены массовая доля геля (G), степень набухания (DS) и равновесное содержание воды в набухшей пленке (WC) по формулам [9]:

$$G = \frac{W_c}{W_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$DS = \frac{W_n - W_c}{W_c} \cdot 100 \quad (2)$$

$$WC = \frac{W_n - W_c}{W_n} \cdot 100 \quad (3)$$

где W_0 – масса образца перед погружением в воду; W_n – масса набухшей пленки; W_c – масса высушенной пленки.

В качестве гидрогеля для связывания лекарственного вещества использовали систему ПВС:МА-ВА с соотношением полимеров 4:1 и концентрацией ПСА 0,76 мас.%. К раствору полимеров добавляли раствор НФС в воде (0,027 мас. %) или диоксане (0,25 мас. %).

Для анализа высвобождения НФС образец пленки погружали в бидистиллированную воду и регистрировали электронные спектры растворов при 298 К с помощью спектрофотометра «Specord UV-VIS» в области 300–750 нм, применяя кварцевые кюветы с толщиной слоя 10 мм.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены сравнительные показатели пленок с соотношением ПВС : ПВП = 4 : 1, [ПСА] = 0,23 мас.%; механообработка с нагрузкой 30 Н; режим отверждения: 40, 60, 80 °С – по 3 ч, 90 °С – 3 ч, 100 °С – 1 ч.

Таблица 1
Характеристики гидрогелей, полученных при различных режимах предварительного прогрева

Режим прогрева	Время МО, ч	Параметр		
		$DS, \%$	$G, \%$	$WC, \%$
–	2	554	82	85
–	4	590	74	85
1,5 ч / 70 °С	2	575	81	85
3 ч / 80 °С	4	477	81	83

Как следует из данных табл. 1, предварительное прогревание раствора полимеров незначительно влияет на степень набухания *конечного* гидрогеля, способствуя некоторому ее уменьшению при увеличении времени и температуры прогрева. В то же время в ряде экспериментов без предварительного прогрева раствора сшивка полимеров не достигалась, для образования геля требовалась выдержка пленки при 100 °С (табл. 2). Дополнительная выдержка при 100 °С позволяет получить образцы, которые характеризуются повышением массовой доли геля, т.е. имеют большую степень сшивки, что закономерно приводит к снижению степени набухания. С учетом полученных результатов в последующих экспериментах предварительный прогрев раствора не проводили.

Таблица 2

Характеристики гидрогелей, полученных при различных режимах прогревания пленок (ПВС : ПВП = 4 : 1, механообработка в течение 4 ч, нагрузка 20 Н, [ПСА] = 0,23 мас.%)

Режим предварительного прогревания	Продолжительность дополнительного нагревания при 100 °С, ч	Параметр		
		DS, %	G, %	WC, %
3 ч/80 °С	–	422	76	81
	1	477	81	83
	2	407	82	80
	3	469	79	82
–	–	Растворилась		
	1	590	74	86
	2	420	71	81
	3	507	79	84

Было выявлено, что для пленок с механообработкой при нагрузке 20–30 Н доля геля изменяется в пределах от 68 до 83 %, а равновесное содержание воды в набухших пленках – от 83 до 90 %. Механообработка при нагрузке 339–550 Н неоднозначно влияет на степень сшивки. Обнаружено, что после интенсивной механообработки, в результате которой снижается молекулярная масса полимеров, наблюдается уменьшение степени сшивки гидрогелей при малом количестве радикального инициатора (табл. 3). Так, пленки с концентрацией инициатора 0,5 мас.% без выдержки при 100 °С растворялись в воде, тогда как пленки аналогичного состава и способа отверждения из полимерной смеси, не подвергавшейся механообработке, образуют набухший гель. При концентрации ПСА 0,75 мас. % и выше пленки без выдержки при 100 °С, не подвергавшиеся механообработке, демонстрируют значительно более высокую степень набухания, чем гидрогели аналогичного состава и способа отверждения, приготовленные из полимерной смеси, прошедшей механообработку (табл. 3, рис. 1).

Таблица 3

Доля геля (G, %) в пленках, полученных при различном количестве инициатора в смеси и температурном режиме (механообработка в течение 2 мин, нагрузка 339–550 Н)

Полимерная основа	G ¹⁾ при количестве ПСА, мас.% и времени выдержки при 100 °С, ч											
	[ПСА] = 0,5			[ПСА] = 0,75			[ПСА] = 1,0			[ПСА] = 1,5		
	0	1	2	0	1	2	0	1	2	0	1	2
ПВС:ПВП _{Им} =4:1 без МО	85	80	59	70	87	85	74	81	80	81	89	92
То же, с МО	–	73	85	64	87	90	91	89	85	85	98	96
ПВС:ПВП _{Им} =3:2 без МО	82	83	86	80	85	86	75	84	85	82	88	87
То же, с МО	–	80	94	–	90	97	84	96	96	89	97	95

¹⁾ Ошибка определения показателя G 2%.

Прогревание пленок при 100 °С в течение 1 ч закономерно способствует снижению степени набухания и повышению доли геля, особенно в механоактивированных составах. Так, для пленок с соотношением ПВС:ПВП = 3:2 величина G в образцах с механообработкой выше, чем в образцах без нее (80–97 % и 73–88 % соответственно). Для пленок с соотношением ПВС:ПВП = 4:1 этот показатель в образцах с механообработкой колеблется в пределах 64–98 %, без механообработки – 59–92 %.

Можно заметить также влияние состава полимерной смеси: для образцов с соотношением ПВП:ПВС = 1:4 характерны более высокие степени набухания, чем для образцов с соотношением ПВП:ПВС = 2:3 (табл. 3)..

При увеличении времени выдержки при 100 °С более 1 ч величины DS и G изменяются незначительно или остаются постоянными, в пределах ошибки измерения (табл. 2, 3, рис. 1). Исключение составляют образцы с низкой концентрацией ПСА.

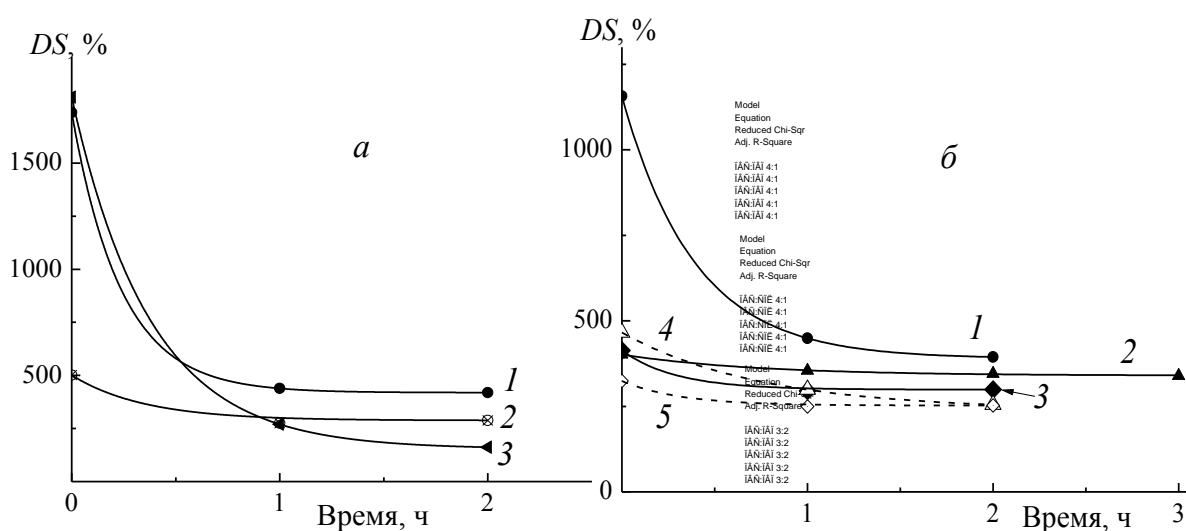


Рис. 1. Зависимость степени набухания от времени выдержки пленки при 100 °С: а) без механообработки полимерной смеси ПВС:ПВП 4:1 (1); ПВС:ПВП 3:2 (2); ПВС:МА–ВА 4:1 (3); ПСА 0,75%; б) при механообработке с нагрузкой 339–550 Н в течение 2 мин смеси полимеров ПВС:ПВП 4:1 (1–3); ПВС:ПВП 3:2 (4, 5); ПСА 0,75% (1), 1% (2, 4), 1,5% (3, 5).

Концентрацию инициатора варьировали в пределах от 0,5 до 1,5 мас.%. Параметром, наиболее чувствительным к ее изменению, оказалась степень набухания. Этот показатель в основном снижается при увеличении количества инициатора, что связано с возрастанием числа радикальных центров в макромолекулярных цепях, по которым может осуществляться сшивка. Интересно, что монотонная зависимость « DS – [ПСА]» и значительное снижение степени набухания при возрастании [ПСА] от 0,5 до 1 мас.% наблюдаются для пленок из смесей полимеров, подвергавшихся механообработке (рис. 2). Если исходная полимерная смесь не обрабатывалась, то закономерность в изменении показателя DS с ростом концентрации инициатора не просматривается.

Таким образом, прогревание при 100 °С в течение более 1 ч не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям свойств пленок (рис. 1), как и увеличение концентрации инициатора более 0,75 мас.% (табл. 3, рис. 2) не оказывает существенного влияния на характеристики пленок. Именно такой режим термообработки и данное количество ПСА были выбраны в качестве оптимальных.

В дальнейшем произвели замену ПВП в составе пленки на сополимер малеинового ангидрида и винилацетата (МА-ВА), который содержит в своем составе большое количество карбоксильных групп (~ 45 мас.% для состава МА:ВА 50:50 мол.%). Такая замена позволяет получить полиэлектролитный гидрогель, который может быть использован при создании медицинских материалов, эффективных влагоабсорбентов, комплексообразователей и т.п. [14, 15].

К составу ПВС : МА-ВА = 4 : 1 (с предварительной механообработкой смеси полимеров и без нее) применили отработанную на смесях ПВС и ПВП методику, в результате получили гидрогелевые пленки с показателями, близкими к таковым для системы ПВС:ПВП, как видно из сравнения кривых 3 и 1 на рис. 1а.

Введение в раствор полимеров фурацилина в виде раствора в воде или диоксане (ДО), как лучшим растворителе, позволило получить пленки с различным содержанием НФС в них (0,09–0,23 и 0,5–1,5 мас.% для H₂O и ДО соответственно). Такие составы могут служить моделью системы доставки лекарственных веществ.

При варьировании таких условий, как ввод НФС в различных концентрациях, наличие и отсутствие механообработки смеси полимеров, были получены материалы с близкими характеристиками, как показано в табл. 4.

Таблица 4

Свойства гидрогелей, включающих сополимер МА и НФС ([ПСА]=0,75%; 1 ч прогрева при 100 °С)

Образец	Механо-обработка	Растворитель НФС	Содержание НФС в пленке, % мас.	Доля НФС, перешедшего в р-р	DS, %	G, %
0	–	–	0	–	252	94
1	–	Вода	0,094	0,96	270	95
2	2 мин	Вода	0,261	0,42	233	98
3	–	Диоксан	1,455	0,62	235	97

Для изучения высвобождения НФС из гидрогеля пленки помещали в дистиллированную воду, отбирали пробы через фиксированные промежутки времени и регистрировали электронные спектры растворов в видимой области. Результаты исследования представлены в табл. 4 и на рис. 3.

При анализе электронных спектров водных растворов, полученных при погружении пленок, содержащих НФС, было отмечено снижение оптической плотности раствора НФС с течением времени (рис. 4). Было найдено, что на оптическую плотность растворов НФС, по которой определяли его количество в растворе, влияет облучение солнечным светом.

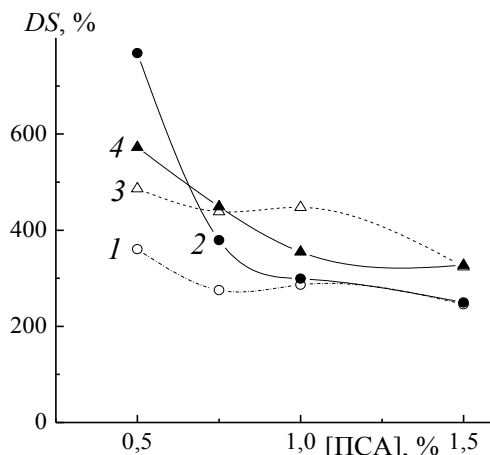


Рис. 2. Изменение степени набухания гидрогеля от концентрации ПСА для смесей ПВС:ПВП 3:2 (1, 2) и 4:1 (3, 4) без МО (1, 3) и с МО (2 мин при нагрузке 339-550 Н) (2, 4). Пленки прогреты 1 ч при 100 °С.

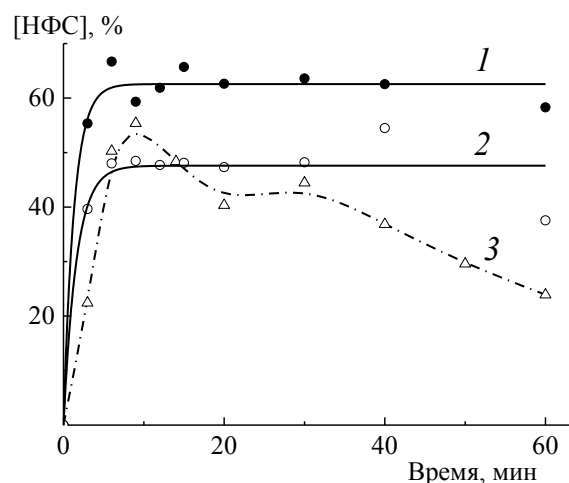


Рис. 3. Количество вышедшего в раствор НФС относительно его содержания в геле для образцов 3 (1, 2) и 2 (3) при проведении эксперимента в темновом режиме (1) и на свете (2, 3).

Чтобы объяснить нетипичный ход кривой высвобождения, была проведена серия экспериментов, в ходе которых изучали влияние МА-ВА, ПВС и смеси МА-ВА и ПВС на поглощение НФС в водных растворах под действием света и в темноте. Полученные результаты показали, что коэффициент экстинкции водного раствора НФС в темноте меньше, чем на свету на $\sim 20\%$, его величина составляет $1,04 \cdot 10^{-4}$ и $1,25 \cdot 10^{-4}$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ соответственно (рис. 5). При этом в последнем случае на величину ϵ незначительно влияет присутствие полимеров в количестве, выделяющемся из сетки при полученной доле геля 94–96 %.

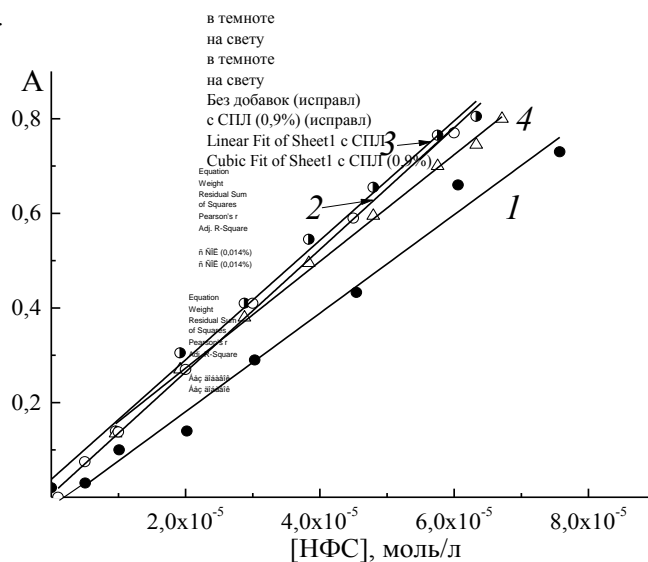
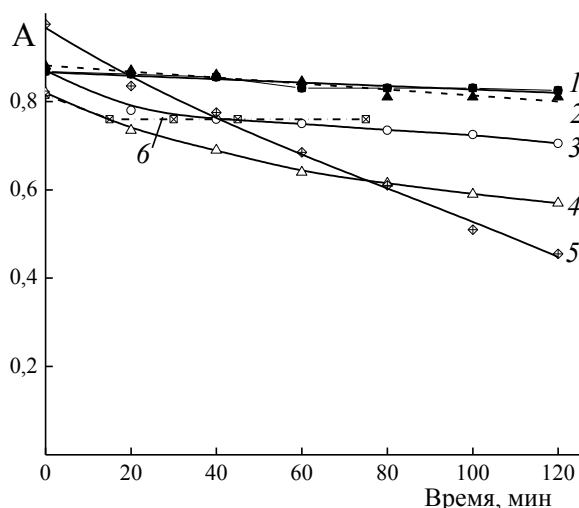


Рис. 4. Изменение оптической плотности от времени Рис. 5. Зависимость оптической плотности A от выдержки растворов НФС ($6,39 \cdot 10^{-5}$ моль/л) без концентрации НФС для его растворов без добавок добавок (1, 3), в присутствии 0,014 (2, 4) и 0,9% (1, 2) и в присутствии 0,014% МА–ВА (3) или ПВС МА–ВА (5), 0,014% ПВС (6), в темновом режиме (1, (4), в темновом режиме (1) и на свету (2–4). 2) и на свету (3–6).

Было обнаружено, что без облучения солнечным светом оптическая плотность раствора НФС в течение 2 ч изменяется незначительно, том числе и в присутствии МА–ВА (рис. 5). Напротив, при наличии освещения A снижается как для водного раствора НФС, так и в присутствии добавок полимеров. Особенно значительно влияние МА–ВА, которое усиливается с ростом концентрации сополимера. В растворах с добавкой ПВС, независимо от условий, оптическая плотность НФС остается практически постоянной, хотя наблюдалось некоторое снижение A в первые 20 мин выдержки раствора на свету.

Из вида ^1H ЯМР спектра раствора НФС в D_2O следует, что при его выдерживании на свету в течение 15 минут отмечается появление нового компонента, о чем свидетельствует появление дополнительных сигналов в количестве 10–15 % от исходного НФС (табл. 5). Это значит, что воздействие облучения на НФС сопровождается его химическими превращениями, а в ходе высвобождения НФС из гидрогеля скорость этой реакции может возрасти вследствие его взаимодействия с МА-ВА.

Таким образом, на поглощение растворов НФС влияет действие облучения, его продолжительность и наличие полимеров в водном растворе. Можно полагать, что под действием света протекает процесс разложения НФС, что подтверждают результаты ПМР спектроскопии, однако требуется более глубокое исследование процесса высвобождения лекарственного вещества.

Таблица 5

Величина интегральной интенсивности сигналов протонов ФРЦ и продуктов его превращения под воздействием светового излучения

Время выдержки раствора, мин	Интегральная интенсивность сигналов в области δ , м.д.					
	ФРЦ			продукт превращения		
	7.81 (s, CH=N)	7.54; 7.53 (d, N-CH=)	6.95; 6.94 (d, =CH-C)	7.59; 7.58 (d, N-CH=)	7.28 (s, CH=N)	7.07; 7.06 (d, =CH-C)
0	0,968	0,982	1,050	–	–	–
15	0,827	0,892	0,954	0,146	0,105	0,146
30	0,824	0,889	0,921	0,130	0,105	0,130

Выводы. С использованием поливинилового спирта и поли(*N*-винилпирролидона) или сополимера винилацетата и малеинового ангидрида получены гидрогелевые пленки, определены их основные характеристики. Установлено, что основным фактором, влияющим на характеристики пленок, является концентрация инициатора, а также режим отверждения и последующая термическая обработка. Оптимальное соотношение параметров набухания гидрогелей достигается при концентрации инициатора 0,75 мас.% и выдержке высушенных пленок при 100 °С в течение 1 ч. Высвобождение фурацилина из гидрогеля в водный раствор при действии солнечного света сопровождается разложением лекарственного вещества, а также его взаимодействием с сополимером малеинового ангидрида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grigorieva M.V. Polymer systems with controlled release of biologically active compounds / M.V. Grigorieva // *Biotechnology*. – 2011. – No 4(2) – P. 9–23.
2. Исследование кинетики высвобождения антибиотика из глазных лекарственных пленок с моксифлоксацином / Г.А. Азаматова, Г.Я. Гайсина, М.Т. Азнабаев и др. // *Мед. вестн. Башкортостана*. – 2015. – Т. 10, № 2. – С.112–114.
3. Методы доставки лекарств при лечении онкологических заболеваний / Н.Д. Олтаржевская, Г.Е. Кричевский, М.А. Коровина и др. // *Biomed. Chem.: Res. Meth.* – 2019. – Vol. 2, No 1. – С. 1–11.
4. Пашкова Л. И. Полимерные гидрогели на основе сшитого поливинилового спирта: Автореф. дис. канд. хим. наук. – М., 2012. – 18 с.
5. Получение стабильных рецепторных элементов на основе гидрогеля поливинилового спирта для создания БПК-биосенсора / Л.Д. Асулян, О.А. Камаева, В.А. Арляпов и др. // *Известия ТулГУ. Естественные науки*. – 2016. – Вып. 1. – С. 37–45.
6. Артюхов А.А. Полимерные гидрогели сшитого поливинилового спирта и его сополимеров и их биомедицинское применение: Автореф. дис. докт. хим. наук. – М., 2017. – 34 с.
7. Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels produced by Fenton reaction [Text] / J.A.G. Barros, G.J.M. Fachine, M.R. Alcantara, L.H. Catalani // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47. – P. 8414–8419.
8. Структура и свойства полимерных сеток *N*-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля / С.В. Курмаз, Н.В. Фадеева, Е.И. Кнерельман, Г.И. Давыдова // *Высокомолек. соед. Серия Б*. – 2018. – Т. 60, № 2. – С. 147–155.
9. Lakouraj M.M. Synthesis and swelling characterization of cross-linked PVP/PVA hydrogels / M.M. Lakouraj, M. Tajbakhsh, M. Mokhtary // *Iran. Polym. J.* – 2005. – Vol. 14, No 12. – P. 1022–1030.
10. Kyoung Ran Park. Preparation and characterization by radiation of hydrogels of PVA and PVP containing Aloe vera / Kyoung Ran Park, Young Chang Nho // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 91, No 3. – P. 1612–1618.
11. Shafaghi S. Synthesis and characterization of a drug-delivery system based on melamine-modified poly(vinyl acetate-co-maleic anhydride) hydrogel / S. Shafaghi, P.N. Moghadam, A.R. Fareghi, M.M. Baradarani // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 131, No 12. – 40389.
12. Synthesis of a new magnetic nanocomposite hydrogel based on poly(vinyl acetate-co-maleic anhydride)/melamine for efficient dye removal / H. Rezazadeh, P.N. Moghadam, S. Ehsanimehr, A.R. Fareghi // *J. Elastomers Plast.* – 2020. – Vol. 52, No 1. – P. 70–89.

13. Крюк Т.В. Модификация сополимеров малеинового ангидрида с винилацетатом аминокислотами / Т.В. Крюк, Т.Г. Тюрина, О.С. Кобцева // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2019. – № 1. – С.100–102.
14. Будтова Т.В., Сулейменов И.Е., Френкель С.Я. Сильнонабухающие полимерные гидрогели некоторые современные проблемы и перспективы (обзор) // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 4. – С. 529-539.
15. Зайцев С.Ю. Полимерные пленки на основе сополимеров N-винилпирролидона как перспективные медицинские препараты / С.Ю. Зайцев, Т.Г. Тюрина, В.В. Зайцева // Ветеринария, зоотехния и биотехнология. – 2015. – № 8. – С. 70–76.

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

OBTAINING AND PROPERTIES OF HYDROGELS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL, POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) AND POLY(MALEIC ANHYDRIDE-CO-VINYL ACETATE)

T.G. Tyurina, T.I. Zavyazkina

The effect of the initial polymers mechanical treatment, the initiator concentration and the composition heat treatment on the properties of hydrogels from a mixture of polyvinyl alcohol and poly(N-vinylpyrrolidone) has been studied. A technique optimized for this polymer mixture has been used to prepare hydrogels containing polyvinyl alcohol, poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate) and a drug (furacilin). The release of furacilin from the hydrogel has been considered. This process is accompanied by furacilin and a maleic anhydride copolymer interaction.

Keywords: hydrogel; polyvinyl alcohol; poly(N-vinylpyrrolidone); maleic anhydride copolymer; mechanical treatment; furacilin; release.

Тюрина Татьяна Григорьевна

доктор химических наук;
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: t_tyurina@mail.ru

Tyurina Tatyana

Doctor of Chemical Sciences;
SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Завязкина Татьяна Ивановна

Аспирант, ведущий инженер;
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: tatzavyazkina@gmail.com

Zavyazkina Tatyana

post-graduate student, leading engineer;
SI «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

УДК 544.463:532.612:631.4

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ЭТОКСИЛИРОВАНИЯ ГУМИНОВЫХ И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

© 2020. С.Л. Хилько, М.И. Рогатко, Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова,
О.И. Невечеря, В.С. Шелест, А.С. Хилько

Получены этоксилированные производные природных полимеров – гуминовых кислот – методом механохимического синтеза в вибрационном аппарате. Строение и физико-химические свойства полученных макромолекул изучены методами ИК спектроскопии и кислотно-основного титрования. Показано, что в результате процесса этоксилирования гуминовой кислоты образуется два вида производных. Процесс механохимического этоксилирования гуминовых кислот был смоделирован на примере механохимического взаимодействия бензойной, гидрокоричной, салициловой и фталевой кислот с полиэтиленгликолем. Результаты исследования показали, что реакции этоксилирования гуминовой и ароматических кислот могут протекать по карбоксильным группам.

Ключевые слова: гуминовая кислота; бензойная кислота; гидрокоричная кислота; салициловая кислота; фталевая кислота; механохимические реакции; ИК спектроскопия; кислотно-основное потенциометрическое титрование.

Введение. Гуминовые кислоты (ГК) представляют собой один из наиболее обширных классов природных соединений. Это наноразмерные ароматические полиоксиполикарбоновые кислоты, способные вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, участвовать в окислительно-восстановительных и сорбционных процессах [1, 2], что позволяет использовать их в качестве эффективных и дешевых ПАВ, антиоксидантов, ингибиторов коррозии металлов, редокс-полимеров, сорбентов, основы для получения новых лекарственных препаратов и др. [1, 3–8].

Разработка методов структурного модифицирования гуминовых кислот путем введения в состав их макромолекул новых функциональных фрагментов является перспективным направлением создания новых материалов с заданными свойствами. Введение в состав ГК оксиэтиленовых групп (-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-) позволит получать новые виды ПАВ, совмещающие анионоактивные, за счет присутствующих в макромолекулах ГК -COOH и -ОН групп, и неионогенные свойства – за счет оксиэтиленовых групп.

Реакция этоксилирования важна в органическом синтезе, поскольку продукты этой реакции используются в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ. Этоксилирование органических соединений с получением этоксилатов обычно проводят при добавлении этиленоксида (ЭО) к соединениям, содержащим активный водород [9, 10].

В настоящее время возрос интерес к твердофазным механохимическим реакциям, которые более экологически безопасны и экономически выгодны по сравнению с традиционными методами [11, 12].

В процессах механосинтеза под действием механических сил вещества изменяют свой состав и строение. В результате чисто физические процессы измельчения и трения становятся причиной химических реакций. Тонкое измельчение твердых материалов сопровождается интенсивной электризацией, эмиссией электронов, выделением тепла и другими эффектами [13, 14]. Механохимические процессы деструкции органического вещества полимерных субстратов связаны, прежде всего, с радикальным механизмом реакций [15, 16].

Целью работы было проведение реакции этоксилирования гуминовых и ароматических кислот полиэтиленгликолем механохимическим методом в вибрационном аппарате и исследование продуктов реакции методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования.

Экспериментальная часть. Механохимические твердофазные реакции гуминовых и ароматических кислот с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации $\nu = 50$ Гц и амплитуде $A = 3,0 \div 5,0$ мм. Величина виброускорения ($I = 4\pi^2 A \nu^2$) составляла $296 \div 493$ м/с²; сила, действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой $M_T = 1,13$ кг, составляла $334 \div 557$ Н ($F = M_T \times I$).

После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции гуминовой кислоты с полиэтиленгликолем многократно промывали водой. При этом отделяли избыток водорастворимого непрореагировавшего ПЭГ-6000. Нерастворимое в воде производное гуминовой кислоты отделяли центрифугированием. В случае ароматических кислот избыток нерастворимой в воде исходной кислоты отделяли путем растворения реакционной смеси в холодной воде и фильтрования осадка. Фильтрат упаривали и выделяли продукт реакции.

Регистрацию ИК-спектров ГК проводили на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr

Количество активных кислотных групп ($-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$) определяли методом кислотно-основного титрования. Значение pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы солей ГК и продуктов этоксилирования (50 мл 0,05 %) титровали 0,1 н раствором HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых $\Delta \text{pH} / \Delta V = f(V_{\text{HCl}})$.

Результаты и их обсуждение. Присоединение оксиэтиленовых групп может происходить по фрагментам макромолекулы ГК, содержащим «кислый» водород: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ группам [9, 10].

В результате механохимической реакции ГК с ПЭГ-6000 в ИК спектре продукта (ГК_{этокси}), наряду с характерными типичными для ГК полосами поглощения, появляется полоса поглощения в области 1100 см^{-1} , соответствующая валентным $\nu_{\text{C-O}}$ колебаниям эфирной группы ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), которая наблюдается в ИК спектре ПЭГ-6000, но отсутствует в спектре ГК_{исх} (рис. 1). Кроме того в спектре продукта значительно увеличивается интенсивность полос поглощения валентных колебаний C-H связей ($2800-3000 \text{ см}^{-1}$).

По данным кислотно-основного потенциометрического титрования в продуктах этоксилирования ГК снижается количество $-\text{COOH}$ групп по сравнению с исходной ГК (рис. 2, таблица), что может указывать на участие этих групп в механосинтезе производных ГК. С другой стороны, механохимические превращения полимеров связаны с разрывом макромолекулярных цепей, в результате чего реакции могут идти и по другим путям [17].

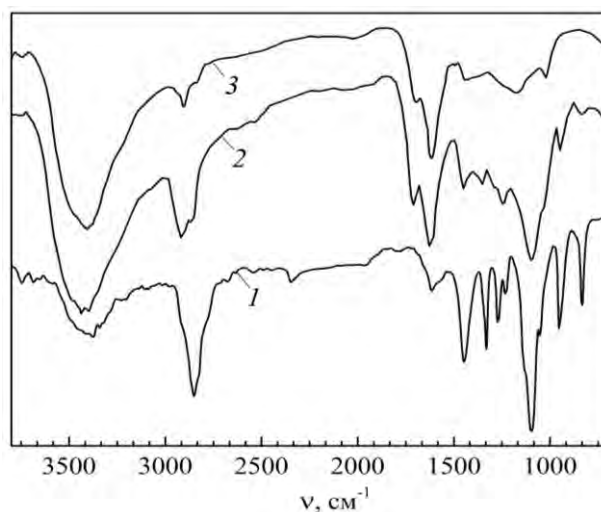


Рис. 1. ИК спектры образцов (в таблетках KBr): 1 – ПЭГ-6000, 2 – ГК_{этокси}, 3 – ГК_{исх}

Было замечено, что при промывании реакционной смеси (ГК+ПЭГ-6000) часть продукта этоксилирования гуминовых кислот оказывается в осадке (образец 1), тогда как другая его часть переходит в воду (образец 2). Нерастворимую часть отделяли, как указано выше. В надосадочной жидкости фотоколориметрическим методом определяли концентрацию растворенного вещества, которая составила 0,25 %, то есть 0,125 г от исходной навески ГК – 0,5 г ($V_{ГК} = 50$ мл, $C = 1,0$ % – исходный раствор). Из этого следует, что при механохимическом этоксилировании образуются два вида производных ГК. Количество растворимой в воде фракции составляет 25 %, а нерастворимой в воде основной фракции – 75 %.

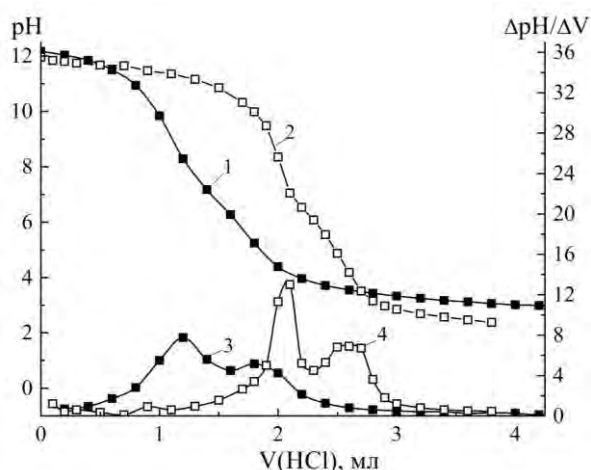


Рис. 2. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (3, 4) кривые кислотно-основного потенциометрического титрования солей ГК (образец 1). 1, 3 – $ГК_{исх}$; 2, 4 – $(ГН_{исх}+ПЭГ-6000)$

Таблица
Количество функциональных групп в образцах ГК

Образец	[ОН], мг-экв/г	[COOH], мг-экв/г
$ГК_{исх}$	3,2	3,2
$ГК_{исх}+ПЭГ-6000$ (образец 1)	3,2	2,4
$ГК_{исх}+ПЭГ-6000$ (образец 2)	2,4	2,8

По данным потенциометрического титрования в растворимой в воде фракции этоксилированных гуминовых кислот (образец 2) снижается количество и $-COOH$, и $-OH$ групп (рис. 3, таблица).

Для доказательства возможности протекания реакции этоксилирования гуминовых кислот по $-COOH$ группам были исследованы реакции ароматических кислот с ПЭГ-6000, проведенные механохимическим методом в тех же условиях.

На рис. 4–7 приведены ИК спектры исходных компонентов механохимической реакции, ароматических кислот (бензойная, гидрокоричная, салициловая и фталевая кислоты, ПЭГ-6000) и продуктов взаимодействия этих кислот с ПЭГ-6000. О протекании реакций этоксилирования свидетельствуют изменения в спектрах продуктов реакции по сравнению с исходными реагентами. Так, в спектрах продуктов реакции полосы поглощения $C=O$ колебаний ($\nu = 1650-1750$ $см^{-1}$) смещены в высокочастотную область по сравнению с полосами поглощения исходных кислот. Это указывает на то, что $-COOH$ группа является реакционным центром, по которому протекает взаимодействие с полиэтиленгликолем.

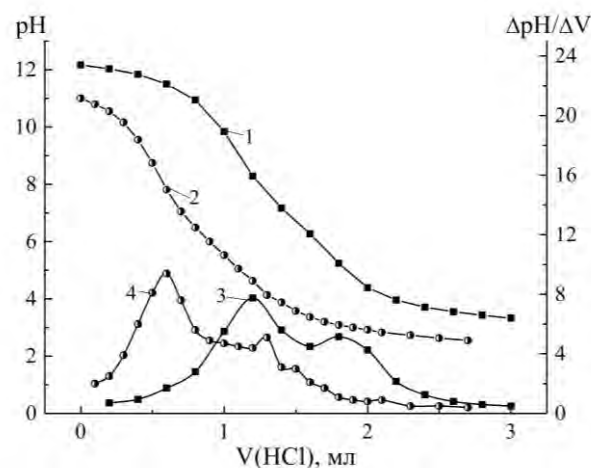


Рис. 3. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (3, 4) кривые кислотно-основного потенциометрического титрования солей ГК (образец 2). 1, 3 – $ГК_{исх}$; 2, 4 – $(ГН_{исх}+ПЭГ-6000)$

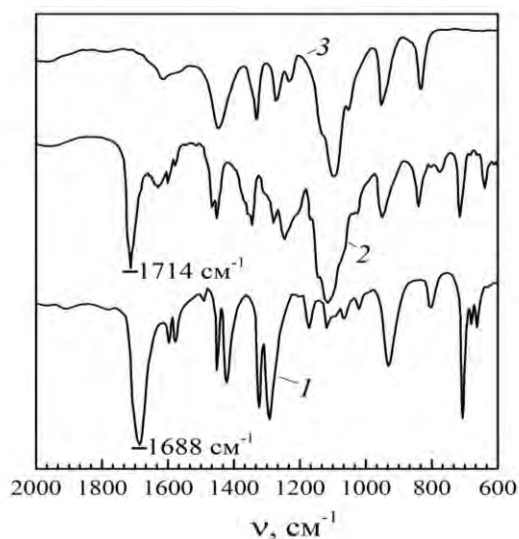


Рис. 4. ИК спектры в таблетках КВг:
1 – бензойная кислота;
2 – бензойная кислота+ПЭГ-6000;
3 – ПЭГ-6000

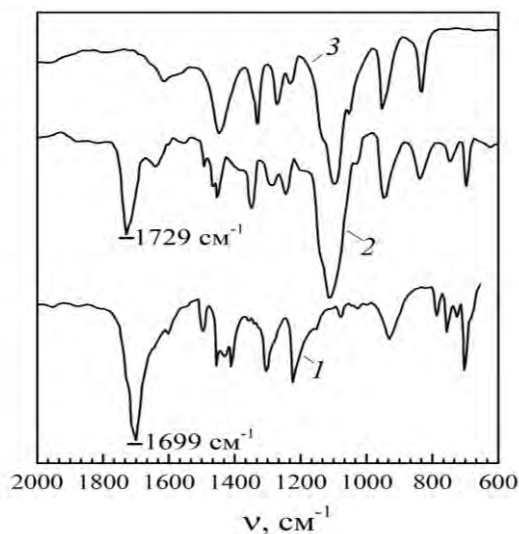


Рис. 5. ИК спектры в таблетках КВг:
1 – гидрокоричная кислота;
2 – гидрокоричная кислота+ПЭГ-6000;
3 – ПЭГ-6000

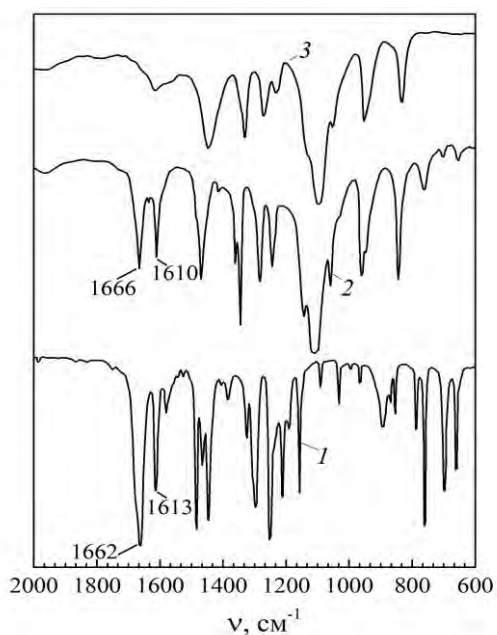


Рис. 6. ИК спектры в таблетках КВг:
1 – салициловая кислота;
2 – салициловая кислота+ПЭГ-6000;
3 – ПЭГ-6000

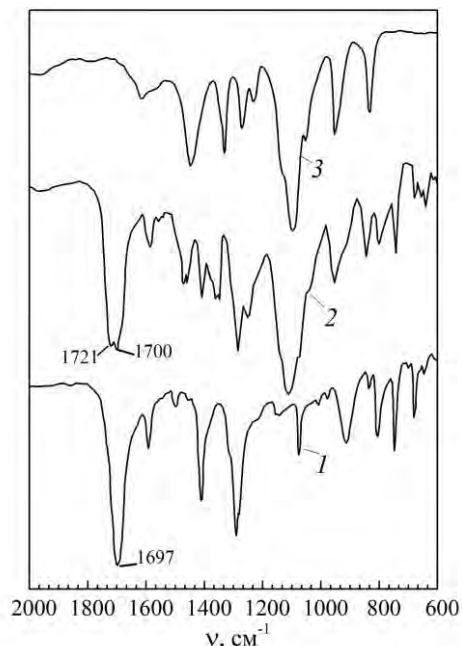


Рис. 7. ИК спектры в таблетках КВг:
1 – фталевая кислота;
2 – фталевая кислота+ПЭГ-6000;
3 – ПЭГ-6000

Незначительный сдвиг полосы поглощения С=О в спектре продукта этоксилирования салициловой кислоты в высокочастотную область по сравнению с исходной кислотой, возможно, связан с наличием в молекуле водородной связи. У продукта этоксилирования фталевой кислоты наблюдаются полосы поглощения при 1721 и 1700 см^{-1} , тогда как у исходной кислоты регистрируется сложная широкая полоса поглощения с максимумом в области 1697 см^{-1} . Наличие двух полос поглощения С=О колебания и двойной полосы поглощения ПЭГ-6000 в области

1460 см⁻¹ может быть связано с этоксилированием по обеим карбоксильным группам, так как известно, что фталевая кислота может образовывать сложные эфиры за счет как одной, так и двух карбоксильных групп [18].

Таким образом, показана возможность синтеза нового вида ПАВ – этоксилированных производных гуминовых кислот механохимическим методом в вибрационном аппарате. Введение функциональных групп в структуру макромолекул ГК подтверждено методами ИК спектроскопии и потенциометрического титрования. На примере модельных реакций этоксилирования ароматических кислот подтверждено, что реакция этоксилирования может протекать по карбоксильным группам. Процесс этоксилирования ГК может сопровождаться образованием двух видов производных. В растворимых продуктах присоединение оксиэтиленовых групп происходит по –COOH и –ОН группам гуминовой кислоты, а в нерастворимых производных – только по –COOH группам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Ермакова Е.И. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 248 с.
2. Piccolo A. The supramolecular structure of humic substances // Soil Science. – 2001. – V. 166(11). – P. 810-832.
3. Влияние механохимического модифицирования на поверхностно-активные и структурные свойства гуминовых и гиматомелановых кислот / Н.В. Юдина, Е.В. Мальцева, Н.С. Шеховцова, Л.П. Шилиева // Журн. физ. химии. – 2017. – Т. 91, № 7. – С. 1174-1179.
4. Urazova T. S. Mechanochemical modification of the structure of brown coal humic acids for preparing a sorbent for heavy metals / T. S. Urazova, A.L. Bychkov, O.I. Lomovskii O.I. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 87, No. 5. – P. 651-655.
5. Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water / T.S. Skripkina, A.L. Bychkov, V.D. Tikhova [et al.] // Environmental Technology & Innovation. – 2018. – V. 11. – P. 74-82.
6. Адсорбционные и реологические характеристики солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ / С.Л. Хилько, А.И. Ковтун, В.Б. Файнерман, В.И. Рыбаченко // Коллоид. журн. – 2010. – Т. 72, № 6. – С. 851-859.
7. Хилько С.Л. Влияние добавок электролитов и неэлектролитов на адсорбционные и поверхностные реологические характеристики растворов солей гуминовых кислот / С.Л. Хилько, А.И. Ковтун, В.Б. Файнерман // Коллоид. журн. – 2011. – Т. 73, № 1. – С. 97-104.
8. Беркович А.М. Применение гуминовых и гуминоподобных препаратов в ветеринарии и медицине. – URL: <http://www.humipharm.ru/research/prim.pdf>. 2007. 29 с.
9. Umbach W. Continuous alkoxylation process / W. Umbach, W. Stein. // J. Am Oil Chem. Soc. – 1971. – Vol. 48, No 8. – P. 394-397.
10. Novel General Procedure for the Preparation of Homogeneous Nonionic Surfactants / P. Sallaya, L. Farkas, Z. Szlovák, G. Fogassy // J. Surfactants Deterg. – 2002. – Vol. 5, No 4. – P.353-357.
11. Болдырев В.В. Механохимия и механохимическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.
12. James S.L. Mechanochemistry: fundamentals and applications in synthesis / S.L. James, T. Friscic // Chem. Commun. – 2013. – Vol. 49. – P. 5349-5365.
13. Эмиссия электронов в процессе измельчения углей./ Ю.А. Хрусталева, Т.М. Хренкова, В.В. Лебедев [и др.] // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 257, № 2. – С. 418-422.
14. Механоэмиссия и механохимия углей / Ю.А. Хрусталева, Т.М. Хренкова, В.В. Лебедев, Ю.П. Топоров // Химия тверд. топлива. – 1983. – № 4. – С. 64-68.
15. Радциг В.А. Механохимия полимеров глазами метода ЭПР // Химическая физика. – 2004. – Т. 23, № 10. – С. 70-109.
16. Механохимическая модификация углей / В.В. Лебедев, Л.П. Никанорова, Т.М. Хренкова [и др.] // Химия тверд. топлива. – 1985. – № 2. – С. 35-40.
17. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
18. Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза / И.И. Юкельсон. – М.: Химия, 1968. – 848 с.

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

Хилько С.Л., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г.,
Невечеря О.И., Шелест В.С., Хилько А.С.

FEATURES OF REACTIONS OF ETHOXYLATION OF HUMIC AND AROMATIC ACIDS

S.L. Khil'ko, M.I. Rogatko, R.A. Makarova, R.G. Semenova, O.I. Nevecherya, V.S. Shelest, A.S. Khil'ko

Ethoxylated derivatives of natural polymers - humic acids - were obtained by the method of mechanochemical synthesis in a vibrating apparatus. The structure and physicochemical properties of the obtained macromolecules were studied by IR spectroscopy and potentiometric titration. It is shown that as a result of the process of ethoxylation of humic acid, two types of derivatives are formed. The process of mechanochemical ethoxylation of humic acids was modeled on the example of the mechanochemical interaction of benzoic, hydrocinnamic, salicylic and phthalic acids with polyethylene glycol. The results of the study showed that the reactions of ethoxylation of humic and aromatic acids can proceed along carboxyl groups.

Keywords: humic acid; benzoic acid; hydrocinnamic acid; salicylic acid; phthalic acid; mechanochemical reactions; IR spectroscopy; acid-base potentiometric titration.

Хилько Светлана Леонидовна

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник; ведущий научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: sv-hilko@yandex.ru.

Семенова Римма Григорьевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: reemma2010@yandex.ua

Рогатко Марина Игоревна

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: marina.rogatko@gmail.com

Невечеря Оксана Ивановна

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: nevecherya@bk.ru

Шелест Валентина Сергеевна

Студентка ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

Хилько Алексей Сергеевич

Инженер I категории ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Макарова Раиса Александровна

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.
E-mail: makarova.ra@yandex.ru

Khil'ko Svetlana Leonidovna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher. Leading Researcher, SI "The L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

Semenova Rimma Grigor'evna

Candidate of Chemical Sciences Senior Researcher. SI "The L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

Rogatko Marina Igorevna

Junior Researcher, SI "The L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

Nevecherya Oksana Ivanovna

Junior Researcher, SI "The L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

Shelest Valentina Sergeevna

Student, Donetsk National University, Donetsk, DPR.

Khil'ko Alexey Sergeevich

Engineer, SI "The L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

Makarova Raisa Aleksandrovna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher. SI "The L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

УДК 532.7+544.228

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РЕЗОРЦИНА И ГИДРОХИНОНА© 2020. *Н.В. Щebetовская*

В данной работе сообщаются результаты исследований процессов плавления и кристаллизации изомеров в ряду дигидроксibenзолов: резорцина и гидрохинона. Изучаемыми параметрами кристаллизации являлись: кривые охлаждения в координатах температура T – время τ , охватывавшие области фазовых превращений; степени переохлаждения; инкубационный период зарождения новой фазы; время коагуляции зародышей; время изотермического затвердевания. Проанализированы зависимости установившихся переохлаждений этих веществ от их молекулярной и кристаллической структуры.

Ключевые слова: плавление; кристаллизация; переохлаждение; резорцин; гидрохинон; кристаллическая структура; молекулярная структура.

Введение. Ранее нами в работах [1–3] был изучен большой класс органических веществ ароматического ряда (бензол, нафталин, дифенил, дибензил, терфенилы и др.). При этом были подробно описаны особенности кристаллизации этих веществ и условия перехода от квазиравновесной кристаллизации (КРК) с практическим отсутствием переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) с существенным переохлаждением относительно температуры плавления. Особый интерес представляет изучение процессов кристаллизации изомеров и зависимости параметров их кристаллизации от молекулярной и кристаллической структуры. В связи с этим, возникла необходимость исследования процессов кристаллизации изомеров в ряду дигидроксibenзолов (пирокатехин, резорцин и гидрохинон), тем более, что пирокатехин [4] ранее был изучен.

В данном сообщении представлены результаты исследований предкристаллизационных переохлаждений ΔT^- других дигидроксibenзолов таких как, резорцин ($C_6H_4(OH)_2-1,3$) и гидрохинон ($C_6H_4(OH)_2-1,4$) относительно соответствующих температур плавления $T_L = 383,8$ К и $345,0$ К [5] и влияния перегрева расплава ΔT^+ относительно T_L и времени изотермической выдержки жидкой фазы на величину ΔT^- . Эти вещества, как и пирокатехин, относятся к фенольной группе и отличаются друг от друга по молекулярной структуре перестановкой гидроксильных OH . Поэтому представляет интерес изучить влияние этих особенностей строения молекул пирокатехина (П), резорцина (Р) и гидрохинона (Г) на характер кристаллизации.

Методика эксперимента. Исследования проводили совмещенным методом ЦТА и ДТА на образцах марки (ЧДА) объемом $0,8$ см³. Всего испытано по десять образцов, на каждом из которых записывали по 20 термограмм нагревания и охлаждения. В качестве тиглей использовали кварцевые ампулы. Исследования проводили со скоростями нагревания и охлаждения $0,05 \div 0,07$ К/с. Кроме того, кристаллизацию и плавление Р и Г исследовали методами оптической микроскопии.

Вначале изучали влияние температуры прогрева жидкого резорцина на его переохлаждение ΔT^- при кристаллизации. Характер кристаллизации резорцина в зависимости от перегрева расплава был схож с тем, который был описан ранее для пирокатехина. В качестве примера на рис. 1 приведены термограммы двух циклов нагревания и охлаждения, характеризующие процессы плавления и кристаллизации резорцина. Под этими кривыми даны соответствующие им ДТА-граммы. На участках

abcd (термоцикл 1) и *ghkl* (термоцикл 2) происходил нагрев резорцина с его плавлением на участках *bc* (1) и *hk* (2) при $T_L \approx 383$ К, что близко к справочному значению $T_L = 383,8$ [5]. На линии *dd'e* (термограмма 1) образец охлаждается. Участок *d'e* свидетельствует о том, что жидкий резорцин находился в переохлажденном состоянии в течении времени τ_1 . Охладившись до минимальной температуры $T_m = 323$ К, образец за время τ_2 самопроизвольно прогревался со скоростью ~ 40 К/с до температуры $T_S < T_L$ ($T_L - T_S \approx 13$ К) (линия *ef*). Как только образец нагревался до T_S , его температура сразу же начинала падать. Это свидетельствует о том, что при T_S завершается затвердевание всего образца резорцина.

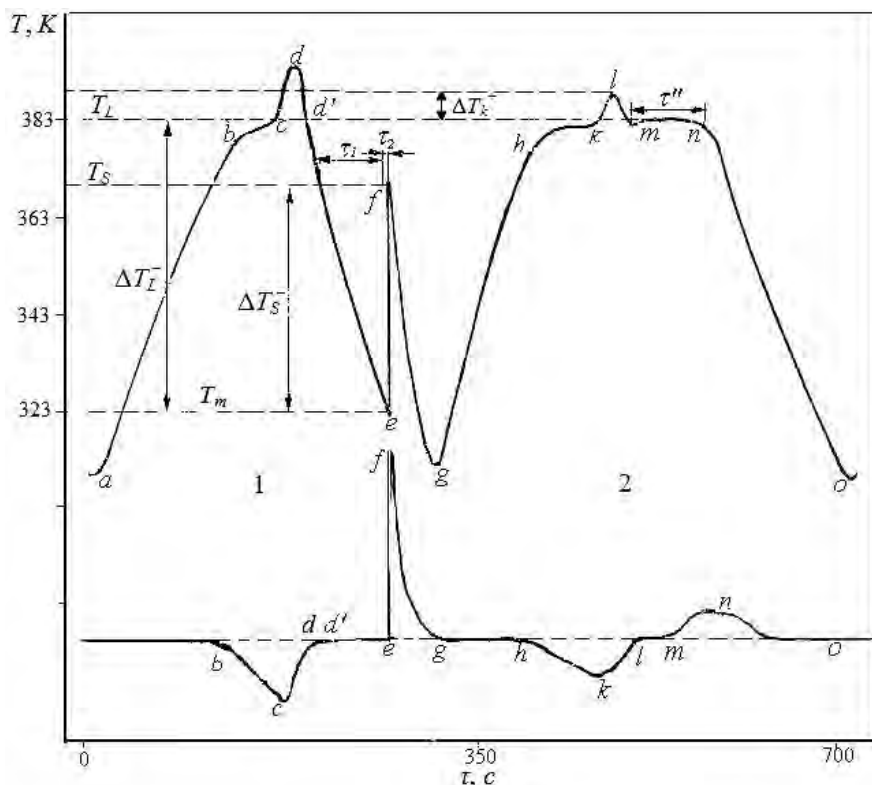


Рис.1. Кривые нагревания и охлаждения резорцина, характеризующие кристаллизацию с переохлаждением (термоцикл 1) и без переохлаждения (термоцикл 2). Кривые получены методами ЦТА (вверху) и ДТА (внизу).

В случае с резорцином за физическое переохлаждение бралась разница между T_m и T_L , которое оказалось в среднем 63 К. Точки *bcd'efghklmno* на кривой ДТА совпадают с одноименными точками на кривой $T=f(\tau)$, полученной методом ЦТА. По ДТА-граммам по методике [6] была рассчитана удельная теплота плавления резорцина: $\Delta H_L \approx 21,5$ кДж/моль при литературном значении $\Delta H_L = 21,3$ кДж/моль [5].

Из рис. 1 виден переход от неравновесно-взрывной кристаллизации, сопровождающейся относительно большим переохлаждением ~ 63 К (термоцикл 1) к квазиравновесной, происходящей почти без переохлаждения (термоцикл 2). Этот переход связан с некоторым предварительным перегревом ΔT_k^+ расплава резорцина выше T_L ($\Delta T_k^+ = T_k^+ - T_L$, $T_k^+ > T_L$). Величина ΔT_k^+ для исследованных образцов не превышает ~ 5 К. Перегретый (выше T_k^+) расплав при охлаждении кристаллизовался с средним переохлаждением $\langle \Delta T \rangle = 63$ К. Разброс переохлаждения относительно среднего значения $\langle \Delta T \rangle$ наблюдается при статистической обработке

термоциклов на разных образцах и составлял ± 3 К. При недогреве жидкого резорцина до T_c^+ и дальнейшем охлаждении кристаллизация была равновесной и происходила при T_L (2-й термоцикл).

При исследовании влияния изотермической выдержки переохлажденного расплава резорцина на переохлаждение установлено следующее. После выдержки расплава в течение $\sim 1,5$ часа при температурах $T_x = 343 \div 345$ К, наблюдалась самопроизвольная кристаллизация, при которой температура образца резко повышалась от T_x до T_S . При выдержке расплава в переохлажденном состоянии до 6-7 часов ниже температуры плавления всего на 5 К самопроизвольный экзоэффект не наблюдался. В данном случае для инициирования кристаллизации расплав необходимо было вновь охладить от T_x до T_m . При этом опять происходила кристаллизация типа НРВК, а температура в образце поднималась от T_m до T_S .

На гидрохиноне выявлен аналогичный характер перехода от КРК к НРВК, как и на резорцине.

В качестве примера на рис. 2 приведены термограммы двух циклов нагревания и охлаждения, характеризующие процессы плавления и кристаллизации гидрохинона в координатах температура T – время τ . Под этими кривыми даны соответствующие им ДТА-граммы.

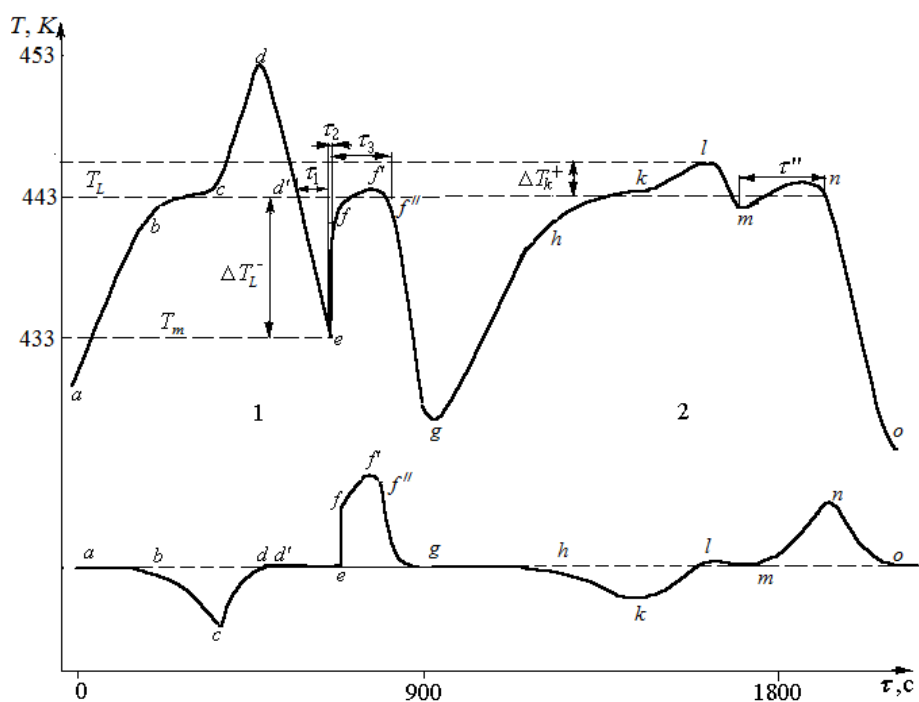


Рис. 2. Кривые нагревания и охлаждения гидрохинона, характеризующие кристаллизацию с переохлаждением (термоцикл 1) и без переохлаждения (термоцикл 2). Кривые получены методами ЦТА (вверху) и ДТА (внизу).

Плавление гидрохинона происходило в интервале температур от 442 до 446 К, что согласовывается с справочным значением $T_L \approx 445$ К для α -гидрохинона [5]. Гидрохинон затвердевал в два этапа: за время τ_1 от температуры T_m до T_L с взрывным характером, а затем кристаллизация происходила при температуре плавления за время τ_3 (от точки f до точки f'). После затвердевания гидрохинон охлаждался до 410 К (участок $f'g$).

Скачкообразный характер зависимости предкристаллизационного переохлаждения ΔT^- от перегрева ΔT^+ расплавов резорцина и гидрохинона на основании многочисленных термоциклов, полученных методами ЦТА и ДТА, показан на обобщающем графике зависимости ΔT^- от ΔT^+ на рис. 3. При дальнейшем перегреве расплава выше ΔT_{κ}^+ относительно T_L переохлаждения ΔT^- практически не меняются и имеют средние значения $\langle \Delta T^- \rangle = 63$ К для резорцина и $\langle \Delta T^- \rangle = 10$ К для гидрохинона. Эмпирическая зависимость ΔT^- от ΔT^+ для резорцина имеет ступенчатый вид: $\Delta T^- = 63 \cdot \Theta(\Delta T^+ - 5)$ К, для гидрохинона $\Delta T^- = 10 \cdot \Theta(\Delta T^+ - 5)$, где

функция Хэвисайда Θ имеет вид $\Theta = \begin{cases} 0, \Delta T^+ < \Delta T_{\kappa}^+ \\ 1, \Delta T^+ \geq \Delta T_{\kappa}^+ \end{cases}$.

Поскольку методами термического анализа было установлено влияние перегрева расплава на вид кристаллизации, можно было ожидать и изменение структуры кристаллов после того или иного вида кристаллизации. Для этого капли резорцина и гидрохинона на стеклянных подложках нагревали в термостате до заданной температуры, затем охлаждали и помещали на предметный столик поляризационного микроскопа МИН-6. Наблюдения показали, что сразу после плавления разрушался не весь кристалл (при перегреве $\Delta T^+ = 3 \div 5$ К), а в расплаве оставались его небольшие остатки размерами 5–10 мкм. При охлаждении подобного жидко-кристаллического расплава затвердевание происходило практически без переохлаждения. При этом неразрушенные кристаллики служили центрами кристаллизации.

После повышения температуры прогрева образца на 10 и более градусов выше температуры плавления в поле зрения исчезали все признаки кристалличности и капля становилась прозрачной. При охлаждении подобного расплава кристаллизация происходила после глубокого переохлаждения жидкой фазы.

На рис. 4 представлены фотографии микроструктуры резорцина и гидрохинона, полученных при кристаллизации недогретых (а,в) и перегретых (б,г) образцов резорцина (а,б) и гидрохинона (в,г). Видно, что в первом случае (а,в) структура мелкозернистая, а во втором (б,г) – крупнозернистая в виде столбчатых кристаллов.

Анализ результатов. В работе [4] при изучении пирокатехина были установлены аналогичные закономерности как для резорцина и гидрохинона. Учитывая, что все эти вещества являются изомерами дигидроксibenзолов, возникла необходимость анализа зависимости установившихся переохлаждений этих веществ от их молекулярной и кристаллической структуры. Для этого на рис. 3 были нанесены переохлаждения и для пирокатехина, а в таблицах 1, 2 приведены физико-химические характеристики и кристаллографические параметры этих веществ. Кроме того, на рис. 5 показаны элементарные ячейки пирокатехина, резорцина и гидрохинона.

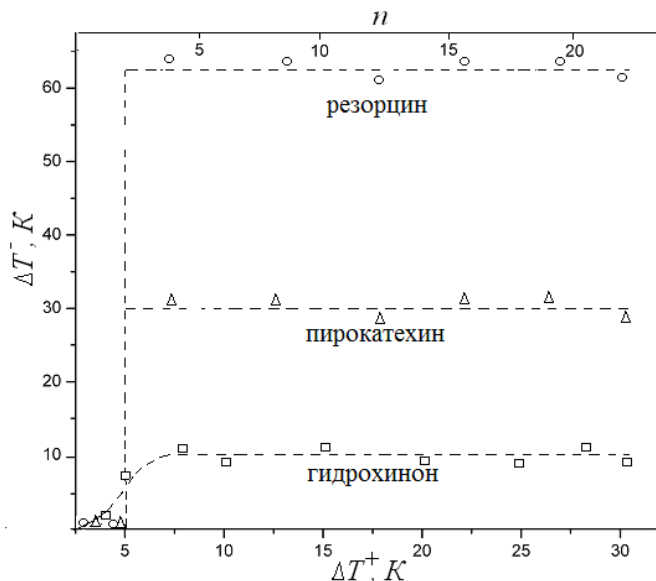


Рис. 3. Графики зависимости ΔT^- от ΔT^+ при кристаллизации резорцина, пирокатехина и гидрохинона. Пунктиром отмечены средние значения переохлаждений ΔT^- , n – число термоциклов.

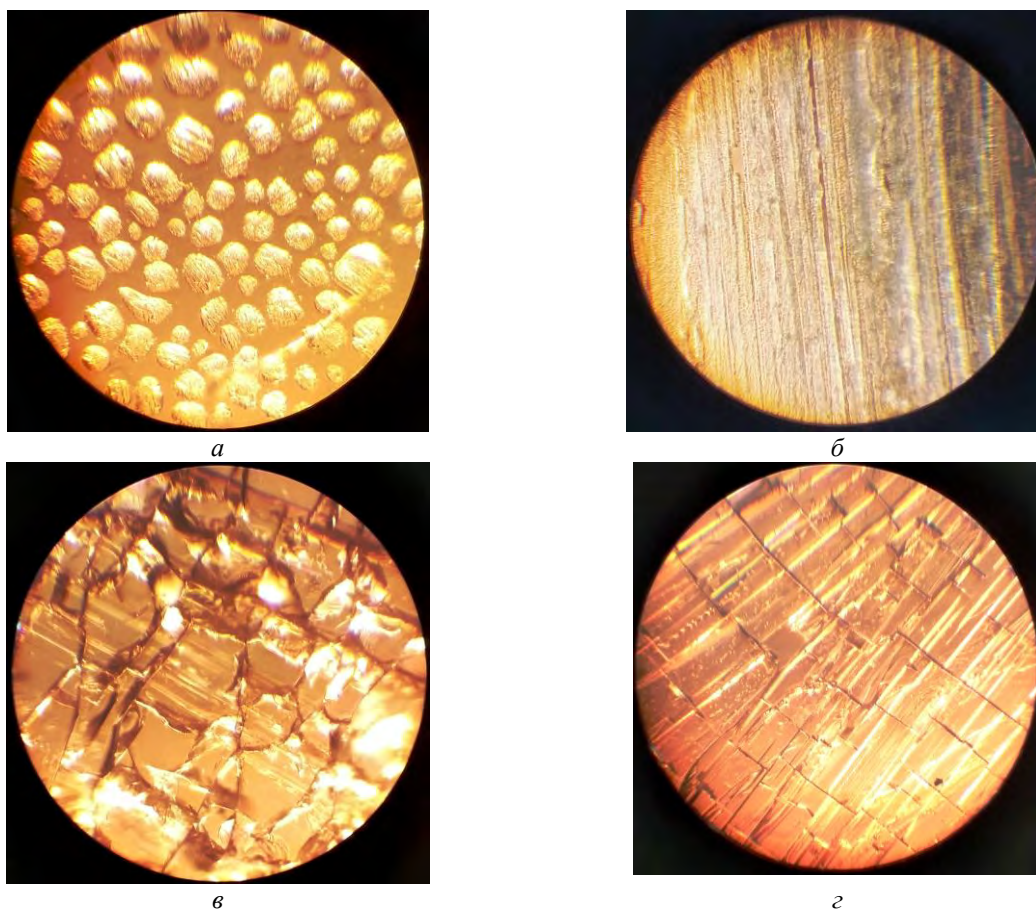


Рис. 4. Фотографии микроструктуры резорцина и гидрохинона, полученных при кристаллизации недогретых (а,в) и перегретых (б,з) образцов резорцина (а,б) и гидрохинона (в,з).

Таблица 1

Параметры кристаллизации пирокатехина, резорцина, гидрохинона и их физико-химические характеристики [5]

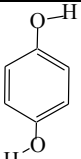
Вещество	T_L, K	$\Delta H_{LS}, \frac{ккал}{моль}$	$\Delta V/V_S$	T_{min}, K	T_{min}/T_L	$\langle \Delta T^- \rangle, K$
1,2- $C_6H_6O_2$	378.0	22.79	0.133	348	0.92	30
1,3- $C_6H_6O_2$	383.8	21.32	0.100	325	0.85	60
1,4- $C_6H_6O_2$	445.3	27.10	0.135	436	0.98	9

Таблица 2

Кристаллографические параметры изомеров дигидроксибензолов [8]

Вещество	Химическая формула	Структурная формула	Тип кристаллической решетки	Параметры решетки, Å	Объем элементарной ячейки, Å ³
Пирокатехин	$C_6H_4(OH)_2$ -1,2		Моноклинная	$a = 10.94,$ $b = 5.51,$ $c = 10.07,$ $\beta = 119^\circ$	515.3
Резорцин	$C_6H_4(OH)_2$ -1,3		α -фаза Моноклинная	$a = 10.53,$ $b = 9.53,$ $c = 5.66$	558.0
			β -фаза Ромбическая	$a = 7.91,$ $b = 12.57,$ $c = 5.50$	

Продолжение табл. 2

Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2$ - 1,4		α -фаза Ромбоэдрическая	$a = 8.07$ $b = 5.20$ $c = 13.20$ $\beta = 107^\circ$	529.7
------------	-------------------------	---	-----------------------------------	--	-------

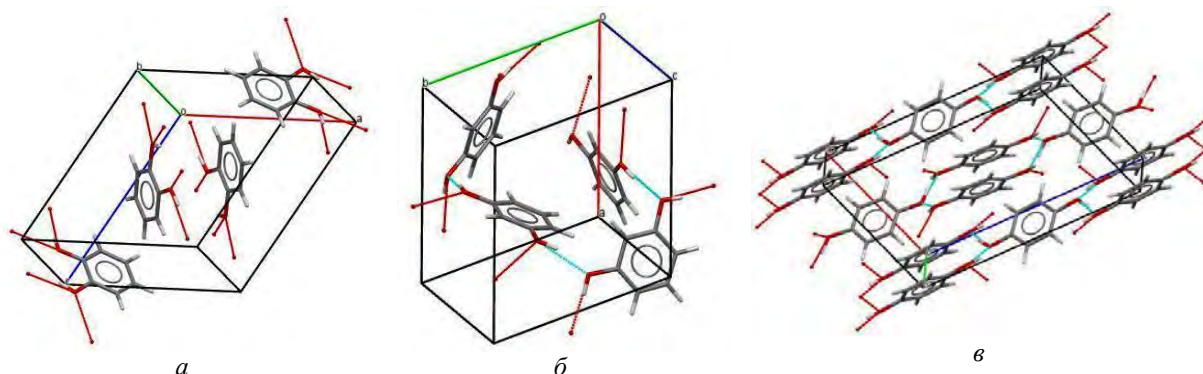


Рис. 5. Элементарные ячейки пирокатехина (а), резорцина (б) и гидрохинона (в).

Проанализированы величины средних переохлаждений для гидрохинона, пирокатехина и резорцина в зависимости от различных физико-химических характеристик данных веществ. В таблице 1 приведены температуры T_L и энтальпии ΔH_{LS} [5] плавления этих веществ, изменения объемов $\Delta V/V_S$ [7] при плавлении – кристаллизации, средние минимальные температуры T_{min} в области переохлаждения на начало кристаллизации, отношение T_{min}/T_L и средние переохлаждения $\langle \Delta T^- \rangle$.

Из данной таблицы можно установить определенную закономерность изменения переохлаждений ΔT^- при переходе от одного гидроксила к другому с изменениями усадочных явлений $\Delta V/V_S$, энтальпии плавления ΔH_{LS} и отношением T_{min}/T_L , где T_{min} – минимальная температура в метастабильной области на начало кристаллизации.

Если проследить изменения $\langle \Delta T^- \rangle$ в порядке ее увеличения по схеме гидрохинон (10°) → пирокатехин (30°) → резорцин (60°), то в таком же порядке уменьшаются энтальпии плавления ($27.10 \rightarrow 22.79 \rightarrow 21.32$ ккал/моль), усадки ($0.135 \rightarrow 0.133 \rightarrow 0.100$) и отношения T_{min}/T_L ($0.98 \rightarrow 0.92 \rightarrow 0.85$) соответственно (рис. 6).

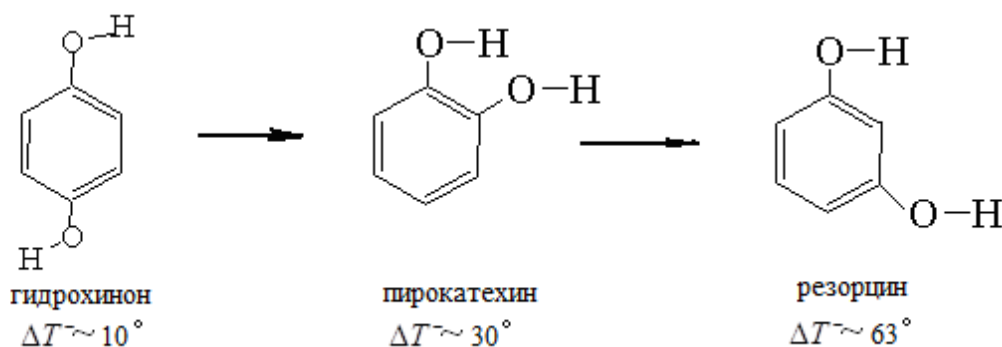


Рис. 6. Схема изменения предкристаллизационных переохлаждений от гидрохинона к резорцину

С точки зрения молекулярного строения переохлаждения растут при переходе от одного гидроксила к другому по схеме *пара*-дигидроксибензол → *орто*-дигидроксибензол → *мета*-дигидроксибензол. Относительно невысокое переохлаждение у гидрохинона можно объяснить тем, что «второй» гидроксил в молекуле находится в *пара*-положении. Благодаря этому молекула обладает одной поворотной и двумя осями инверсии второго порядка. Как и для бензола и нафталина наличие элементов симметрии должно способствовать более облегченному ходу кристаллизации с невысокими переохлаждениями. В резорцине и пирокатехине расположение *ОН*-групп делает ассиметричной форму молекулы, что приводит к хаотическому расположению молекул друг относительно друга в жидкой фазе. Кроме того, на величину ΔT^- может оказывать сила и направленность межмолекулярного взаимодействия.

Еще одним вариантом трактовки результатов, по-видимому, была бы определенная связь между видами кристаллических решеток углеводородов с их склонностью к переохлаждениям. Однако имеющиеся справочные данные [8] по параметрам решеток пирокатехина, резорцина и гидрохинона относятся к комнатным температурам, а не к температурам близким к T_L . Поэтому такой анализ провести практически не представляется возможным. Судя же по строению элементарных ячеек, молекулы гидрохинона (рис. 5с) имеют по сравнению с молекулами пирокатехина (а) и резорцина (б) более упорядоченную упаковку в виде «паркетных» слоев, что, по-видимому, должно способствовать более «облегченной» кристаллизации при небольших переохлаждениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щебетовская Н.В. Особенности кристаллизации капель нафталина, дифенила, дибензила и антрацена / Н.В. Щебетовская // Труды Одесского политехнического университета. – 2010. – Вып. 1(33). – С. 221-225.
2. Александров В.Д. Анализ кинетических и термодинамических параметров кристаллизации дибензила / В.Д. Александров, Н.В. Щебетовская, Е.А. Покинтелица // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2013. – Вип. 2(21). – С. 57-65.
3. Александров В.Д. Особенности кристаллизации *о*-терфенила при охлаждении жидкой фазы / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – Вип. 1. – С. 54-62.
4. Александров В.Д. Исследование кинетики кристаллизации пирокатехина / В.Д. Александров, В.А. Постников // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2005. – Т. 48, вип. 12. – С. 118-122.
5. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин – Л.: Химия, 1978. – 356 с.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа: Пер. с англ. / У. Уэндландт – М.: Химия, 1981. – 519 с.
7. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества: Пер. с англ. / А.Р. Уббелоде – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
8. Китайгородский А.И. Строение органического вещества / А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Вельский – М.: Мет., 1982. – 548 с.

Поступила в редакцию 30.11.2020 г

MELTING AND CRYSTALLIZATION OF RESORCINOL AND HYDROQUINONE

N.V. Shchebetovskaya

This work reports the results of studies of the processes of melting and crystallization of isomers in the series of dihydroxybenzenes: resorcinol and hydroquinone. The studied crystallization parameters were: cooling curves in the coordinates temperature T - time τ , covering the region of phase transformations; overcooling; the incubation period for the emergence of a new phase; embryo coagulation time; isothermal hardening time. The dependences of the steady-state overcooling of these substances on their molecular and crystal structure are analyzed.

Key words: melting, crystallization, overcooling, resorcinol, hydroquinone, crystal structure, molecular structure.

Щебетовская Наталья Витальевна

Кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Мкеевка, ДНР.
E-mail: nvs_phyz@mail.ru

Shchebetovskaya Nataly Vitalievna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Physics and Physical Materials Science, SEI HPE «Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture», Makeevka, DPR.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ



УДК 581.15 : 502 (477.60)

ВЕГЕТАТИВНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ *AMBROSIA ARTEMISIIFOLIA* L. В УРБАНОСИСТЕМАХ ДОНБАССА

© 2020. Т.И. Кравсун

Многоцелевая система борьбы с экспансией *Ambrosia artemisiifolia* L. в городах Донбасса имеет несколько недочетов, в результате которых предпринятые меры только увеличивают численность агрессивного аллергена. Показано и доказано, что скашивание и вырывание только надземной части растения формирует в архитектонике *Ambrosia artemisiifolia* L. специфические трансформации в вегетации отдельных особей, позволяющие стратегически реализовывать репродуктивную успешность вида в условиях городов Донбасса.

Ключевые слова: экологический мониторинг, стратегии выживания, фитоиндикация, Донбасс, *Ambrosia artemisiifolia* L.

Введение. В реализации системы изучения растений техногенно трансформированной среды особое место занимает процедура нормирования по данным фитоиндикационного мониторинга [1]. При изменениях внешних условий среды у растений возникают ответные реакции на действие фактора нарушения, что может существенно переориентировать привычную жизненную стратегию [2] таким образом, чтобы сформировались адаптационные возможности выживания в условиях, например, промышленного напряжения [3–5]. Наряду с изучением индикационных особенностей условно аборигенной флоры Донбасса [6, 7], определенная часть наблюдений в рамках экологического мониторинга посвящена спорово-пыльцевым характеристикам растений на территории Северного Приазовья [8–11] – именно тех видов, которые являются причиной аллергических проявлений у человека в результате их неэкспансии в обозначенном регионе [9–10]. Важным звеном диагностики экотопов рассматривается частота показателя тератообразования [12], используемого в квантификационных мероприятиях в донецком экономическом регионе [5, 13, 14]. Неразрывным образом выявленные структурные трансформации у растений связаны с факторами химического загрязнения среды [15–17], что важно для повсеместно проводимого мониторинга качества экотопов в Донбассе [1, 11, 18, 19].

Цель работы – провести статистический учет возможных вегетативных трансформаций *Ambrosia artemisiifolia* L. в урбаносистемах Донбасса в вегетационный сезон 2020 г. в пробных площадках при реализуемых мероприятиях санитарного ухода (целевого антропогенного вмешательства) за территориями селитебного и рудерального назначения.

Представленная работа является продолжением темы по изучению выживания видов растений в промышленных зонах Северного Приазовья по вегетативным стратегиям [20].

Материал и методика исследования. Эксперимент реализован в 12 административно-территориальных единицах Донецкой Народной Республики (в крупных промышленных городах и населенных пунктах с обозначенным уровнем антропогенной нагрузки). Учетные площадки были заложены в локалитетах мест с осуществляемым

регулярным контролем численности адвентивных аллергенно-индуцируемых растительных организмов в летнее время (июль–август 2020 г.), т.е. в местах скашивания и инициативного вырывания некоторых особей вида амброзии полыннолистной. Методом конверта был осуществлен статистический учет оставшихся особей, которые продолжили вегетацию после обозначенных мер санитарной обработки.

Анализ результатов. Учет вегетативных стратегий на пробных площадях указанных административных единиц Донецкой Народной Республики позволил констатировать часто встречающуюся стратегию резкого и полного восстановления надземной массы растения-эксплоранта *Ambrosia artemisiifolia* L. после проведения мероприятий традиционной санации, – так называемой формы уборки надземной массы. В большинстве случаев санитарными службами были использованы государственные конструкции газонокосилок. Однако, через 10–11 дней после проведения таких мероприятий ухода, были зафиксированы массовые вспышки восстановления численности агрессивного аллергенного вида, причем важным структурно-функциональным приобретением является появление у многих экземпляров амброзии полыннолистной такого морфологического элемента как каудексовая форма (см. рис. 1) на месте (участке корневой шейки, или прикорневой розетки) условно идентифицированной раневой меристемы. По сравнению с неповрежденными экземплярами полученные каудексовые особи формировали полицентрические модели побегообразования, каждый из элементов которых характеризовался побегами с тканевыми структурами стебля – более развитыми тканями механического типа, поэтому в целом численность особей, не смотря на все предпринятые меры, была восстановлена.



Рис. 1. Варианты каудексовых образований (новообразований прикорневой шейки) *Ambrosia artemisiifolia* L. в результате первичного скашивания или обрывания надземной фитомассы: *а* – двойной каудекс (слева), особи без вырывания фитомассы (норма – справа); *б* – экземпляры со сформированным первичным каудексом (единичным центром вегетативного источника побегообразования)

Для анализа соотношения реализованной вегетативной стратегии была предпринята попытка подсчета при разделении всех форм структурной трансформации на три варианта: интенсификация побегообразования без каудексовой формы с полицентрическим побегообразованием (рис. 2, а), формирование каудексового двойного образования (рис. 2, б), что, по-видимому, связано с разрастанием меристем как корня, так и стебля (корневой шейки и прикорневой розеточной части нижних формаций листовых пластинок); интенсивное моноцентрическое побегообразование с одной каудексовой формой преимущественно стебля (рис. 2, в). Все указанные варианты новообразований в реализованных стратегиях вегетации численно представлены в табл. 1.



Рис. 2. Реализованные вегетативные жизненные стратегии *Ambrosia artemisiifolia* L. в урбаноэмах Донбасса: а – экстенсивное побегообразование полицентрической модели; б – каудексовое двойное новообразование – трансформация прикорневой шейки из раневой меристемы, в – интенсивное моноцентрическое побегообразование из каудексового единичного новообразования

Таблица 1

Количественный учет вариантов специфически реализованных вегетативных стратегий *Ambrosia artemisiifolia* L. в урбаноэмах Донбасса по типизации тератологических новообразований

№ п/п	Населенный пункт	Реализованные вегетативные жизненные стратегии в трансформации прикорневой шейки, % от общего количества особей на учетной площадке		
		экстенсивное побегообразование полицентрической модели	каудексовое двойное новообразование	интенсивное моноцентрическое побегообразование
1	г. Донецк (Куйбышевский район): селитебная зона, рудеральный полигон	3,49	2,05	4,15
		4,07	3,20	6,85
2	г. Донецк (Калининский район): селитебная зона, рудеральный полигон	4,78	2,26	5,10
		6,02	2,75	6,70
3	г. Донецк (Пролетарский район), селитебная зона, рудеральный полигон	3,11	2,14	4,01
		3,25	3,19	4,34
4	г. Макеевка: селитебная зона, рудеральный полигон	5,35	2,54	6,04
		5,30	3,40	6,22
5	г. Горловка: селитебная зона, рудеральный полигон	5,67	3,00	5,94
		5,09	4,50	6,27

Продолжение табл. 1

6	г. Енакиево: селитебная зона, рудеральный полигон	2,21	3,62	6,90
		6,13	4,86	6,28
7	г. Харцызск, селитебная зона	2,23	2,64	2,12
8	г. Ясиноватая, селитебная зона	3,29	2,95	4,03
9	г. Шахтерск, селитебная зона	3,78	2,73	5,16
10	г. Снежное, селитебная зона	4,72	2,97	5,38
11	пгт. Кировское, рудеральный полигон	4,18	4,06	6,17
12	пгт. Ждановка, селитебная зона	4,77	2,74	5,07

Из морфологических отличий особей, переживших травматический стресс после удаления надземной части растения в результате газонокоснения отмечено следующее:

1) листовые пластинки имеют большую площадь, более интенсивно пигментированы, формируют розетку разреженного типа, поскольку органическая матричность переориентирована на формирование генеративных побегов, то есть ускоряется процесс перехода в генеративную стадию развития;

2) механический состав черешков листовых пластин указывает на большую склерофитизацию и формирование волокон уголкового колленхимы, что позволяет формировать растению большую прочность; вырвать с корнем такую особь гораздо сложнее, чем контрольные экземпляры, не пережившие травматический шок;

3) устьичный индекс листовых пластинок нижней формации листьев в 1,5–2 раза выше, что косвенно указывает на гиперфункцию обменных процессов и увеличение процессов вторичного синтеза в компенсацию за неиспользованные ранее запасы для корневой системы;

4) подземная вегетативная масса по-прежнему представлена исключительно стержневой архитектурой, однако, корни 2–3 порядков гораздо сильнее развиты, что в том числе и обеспечивает растению повышенную механическую устойчивость в сложившихся условиях для новых атак повторного коснения или вырывания.

Экопическое сравнение (см. табл. 1) результатов появившихся новых вегетативных стратегий в связи с вторичным вмешательством в спонтанные урбанизированные фитосистемы было реализовано преимущественно в двух категориях блоков: для селитебных зон и рудеральных полигонов, поскольку именно эти экотопы представляют собой большую опасность в биогенных последствиях воздействий аллергенных адвентиков Донбасса.

В подсчете количества описанных новообразований общая численность случаев трансформации вегетативной стратегии для рудеральных полигонов составляла 11–16 (19) % от всех особей учета, тогда как в селитебных зонах – преимущественного 6–9 (11) %. Предположительно такие различия можно объяснить характеристикой олиготрофности почвенных субстратов в селитебных районах и возможностью использовать более прогрессивную технику и частоту скашивания на учетных площадях именно экой категории экотопа.

В целом полученные морфологические трансформации не были ранее описаны для территории Северного Приазовья и в научной литературе подобные стратегии для вида *Ambrosia artemisiifolia* ранее не были отмечены.

Выводы.

1. В условиях антропогенного воздействия на природные экосистемы формируются определенные изменения во флорокомплексах урбаноосреды, что представляет угрозу функциональной целостности естественно сформированным степным фитоценозам Донбасса; *Ambrosia artemisiifolia* при этом является одним из

злостных адвентивных видов, требующих внедрения обязательных мер по регулированию его численности как минимум на селитебных территориях.

2. Выявленные структурные перестройки для особей адвентивного сорного вида растения *A. artemisiifolia* морфологически описаны как каудексовые формы корневой шейки или прикорневого участка стебля розетки нижней формации листьев и интенсификация побегообразования механизированных единиц, являются ответной реакцией растительного организма на неправильно реализуемые санитарные нормы газонокосшения на учетных площадках в городах Донбасса.

3. С точки зрения фундаментальной экологии растений рассматриваем зафиксированные перестройки в строении растения как факт успешной реализации вегетативной стратегии эксплерентного вида *A. artemisiifolia*, а для прикладных разработок в сложившихся условиях рекомендация ручного извлечения особей с корневой системой растений в первой половине июля месяца является самой действенной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глухов А.З. Экосистемное нормирование по данным фитоиндикационного мониторинга / А.З. Глухов, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2016: Образование, наука и вызовы современности: Матер. I Междунар. науч. конф. (Донецк, 16–18 мая 2016 г.). – Т. 1. Физ.-мат., техн. науки и экол. Донецк: Изд-во ЮФУ, 2016. – С. 311-312.
2. Огородова Т.В. Формирование термина «жизненные стратегии» / Т.В. Огородова // Проблемы современной науки и образования. – 2015. – № 11. – С. 238-240.
3. Bepalova S.V. Determination of bioindicators sensitivity thresholds for ecologically unfavourable environmental factors / S.V. Bepalova, O.S. Goretsky, A.I. Safonov // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2010. – № 1(10). – С. 9-25.
4. Bepalova S.V. The criteria of assessment of ecological state of environment on thresholds of sensitivity of bioindicators / S.V. Bepalova, O.S. Goretsky, A.I. Safonov // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2011. – № 1. – С. 25-43.
5. Bepalova S.V. Conceptual approaches to standardization in system of environmental biomonitoring / S.V. Bepalova, A.D. Shtirts, A.I. Safonov // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2013. – № 1. – С. 8-15.
6. Сафонов А.И. Новые виды растений в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 1. – С. 96-100.
7. Сафонов А.И. Динамика фитомониторинговых показателей антропогенеза в Донбассе (2000-2019 гг.) / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2020. – № 1-2. – С. 31-36.
8. Мирненко Н.С. Спорово-пыльцевой метод в Донбассе на основе научных рекомендаций ученых России / Н.С. Мирненко, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса: Матер. Междунар. науч. конф. студ. и молодых ученых (Донецк, 17–20 октября 2017 г.). – Т. 2. Хим.-биол. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2017. – С. 97-99.
9. Мирненко Н.С. Тератоморфы пыльцевых зёрен *Ambrosia artemisiifolia* L. селитебных территорий г. Донецка / Н.С. Мирненко // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2017. № 1–2. – С. 26-31.
10. Сафонов А. И. Палинологический скрининг в мониторинговой программе Центрального Донбасса / А.И. Сафонов, Н.С. Мирненко // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 3-4. – С. 43-48.
11. Safonov A.I. Approbation of botanical expertise method in ecological monitoring / A.I. Safonov, Y.S. Safonova // Геополитика и экогеодинамика регионов. – 2014. – Т. 10, № 2. – С. 219-221.
12. Сафонов А.И. Тератогенез растений-индикаторов промышленного Донбасса / А.И. Сафонов // Разнообразие растительного мира. – 2019. – № 1 (1). – С. 4-16.
13. Сафонов А.И. Фитоквантификация как информационный ресурс экологического мониторинга Донбасса / А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2018: Образование, наука, инновации, культура и

- вызовы современности: Матер. III Междунар. научн. конф. (Донецк, 25 октября 2018 г.). – Т. 2. Хим.-биол. науки. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2018. – С. 216-217.
14. Сафонов А.И. Индикаторная роль растений в системе управления городом в промышленном регионе / А.И. Сафонов // Экологическая ситуация в Донбассе. – М.: Изд-во МНЭПУ, – 2016. – Т. 1. – С. 288-293.
 15. Жуйкова Т.В. Адаптации растительных систем к химическому стрессу: популяционный аспект / Т.В. Жуйкова, В.С. Безель // Вестник Удмуртского ун-та. Биол. Науки о Земле. – 2009. – Вып. 1. – С. 31-42.
 16. Алемасова А.С. Накопление тяжелых металлов мохообразными в различных экотопах Донбасса / А.С. Алемасова, А.И. Сафонов, А.С. Сергеева // Трансформация экосистем под воздействием природных и антропогенных факторов: Матер. Междунар. научн. конф. (Киров, 16-18 апреля 2019 г.). – Киров: ВятГУ, 2019. – С. 60-65.
 17. Морозова Е.И. Мониторинг в условиях промышленных экотопов с помощью мохообразных / Е.И. Морозова, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2016 : Образование, наука и вызовы современности: матер. I Междунар. науч. конф. (Донецк, 16–18 мая 2016 г.). – Т. 1. Физ.-мат., техн. науки и экол. – Донецк: Изд-во ЮФУ, 2016. – С. 317-318.
 18. Сафонов А.И. Фитозембриональный скрининг в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // Зеленый журнал – бюллетень ботанического сада Тверского государственного университета. – 2017. – Вып. 3. – С. 6-14.
 19. Safonov A.I. Phyto-qualimetry of toxic pressure and the degree of ecotopes transformation in Donetsk region / A.I. Safonov // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2013. – № 1. – С. 52-59.
 20. Кравсун Т.И. Морфологические тактики реализации жизненных стратегий видов сорных растений в Донбассе / Кравсун Т.И. // Донецкие чтения 2019: Образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы IV Междунар. науч. конф. (Донецк, 31 октября 2019 г.). – Т. 2. Хим.-биол. науки. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2019. – С. 241–243.

Поступила в редакцию 21.09.2020 г.

VEGETATIVE TRANSFORMATIONS OF *AMBROSIA ARTEMISIIFOLIA* L. IN THE URBAN SYSTEMS OF DONBASS

T.I. Kravsun

The multipurpose system of combating the expansion of *Ambrosia artemisiifolia* L. in the cities of Donbass has several shortcomings, as a result of which the measures taken only increase the number of the aggressive allergen. It has been shown and proven that mowing and pulling out only the aerial part of the plant forms specific transformations in the vegetation of individual individuals in the architectonics of *Ambrosia artemisiifolia* L., which allow strategically realizing the reproductive success of the species in the conditions of Donbass cities.

Keywords: environmental monitoring, survival strategies, phytoindication, Donbass, *Ambrosia artemisiifolia* L.

Кравсун Татьяна Ивановна
аспирант ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

Kravsun Tatyana
postgraduate, Donetsk National University,
Donetsk, DPR.

УДК 616.915+616.916.1/.4]-036.2:575

МОНИТОРИНГ ГЕНОТИПОВ ЦИРКУЛИРУЮЩИХ ВИРУСОВ КОРИ И КРАСНУХИ В ПЕРИОД ЭЛИМИНАЦИИ ЭТИХ ИНФЕКЦИЙ

© 2020. Т.А. Романенко, А.А. Горохова

На этапе элиминации кори и краснухи генотипирование патогенов является важным элементом мониторинга, позволяющим государствам дифференцировать случаи заболевания, связанные с передачей вируса внутри страны или импортированием его из-за рубежа, что облегчает процесс проверки статуса элиминации. Проанализированы данные мониторинга глобальной циркуляции вирусов кори и краснухи в Европейском регионе ВОЗ, включая страны СНГ. Европейский регион ВОЗ представляет собой единое эпидемическое пространство с распространением одних и тех же генетических вариантов кори. Генетическое разнообразие и география циркуляции вируса краснухи полностью не известны. Необходимо улучшить организацию генотипирования краснухи.

Ключевые слова: корь; краснуха; генотипирование; мониторинг; элиминация.

Введение. Многолетняя всеобщая вакцинопрофилактика кори и краснухи привела к значительному снижению заболеваемости и циркуляции возбудителей, что позволило Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) внедрить Программу элиминации кори, краснухи и синдрома врожденной краснухи. В современных условиях отсутствия заболеваний в течение длительного времени на больших территориях (страна, регион) актуальным является то, что возникновение новых случаев требует установления причин и источников инфицирования, эпидемиологических связей. Сейчас имеется проблема организации во всемирном масштабе качественных лабораторных исследований, позволяющих подтвердить диагноз кори/краснухи, выделить и идентифицировать возбудитель, сравнить с циркулирующими генотипами, верифицировать отсутствие местной циркуляции вирусов.

Цель работы – анализ имеющихся данных о генотипировании вирусов и оценка его роли в достижении элиминации кори и краснухи. С помощью эпидемиологического метода проанализированы источники современной литературы и данные Госсанслужбы ДНР об организации и результатах генотипирования.

Результаты исследования свидетельствуют, что повседневное лабораторное подтверждение подозрительных случаев и генотипирование их возбудителей являются важными компонентами надзора в условиях элиминации кори и краснухи. Молекулярно-генетическая информация позволяет определить географическое происхождение штамма и проследить пути его распространения, документировать особенности передачи циркулирующих штаммов вирусов кори и краснухи [1, 2]. Эта информация используется для идентификации эндемичных (местных) вирусов, а также для определения потенциальных источников импортированных вирусов.

Ранее коревая и краснушная инфекции считались моноэтиологическими. Сейчас установлено генетическое разнообразие этих вирусов. Номенклатура генотипов вируса кори включает 24 генотипа, представляющих 8 филогенетических клейдов (групп), обозначаемых буквами английского алфавита от А до Н. Для всех генотипов описаны эталонные штаммы вируса, как правило, исторически изолированные первыми, либо отражающие гетерогенность штаммов генотипа, циркулирующих в последнее время [3, 4]. Некоторые клейды содержат только один генотип вируса. В таких случаях

обозначения генотипа и клэйда совпадают. Другие клэйды, такие как D, включают несколько генотипов, которые обозначаются буквой клэйда и номером генотипа. Генотипы E, F, G1 и D1 определены как неактивные, потому что за последние 15 лет не было выделено ни одного вируса этих генотипов [4]. Геномы вакцинных штаммов вируса кори, а также многих диких штаммов были полностью секвенированы, и последовательный анализ генов белков NP, H, P и M показал, что существует несколько разных линий вирусов дикого типа [5]. Биологическое значение различий в геномах диких штаммов неизвестно, и нет никаких доказательств, что они как-то влияют на вирулентность (способность заражать организм человека) или пути передачи вирусов. То есть иммунитет, выработанный с помощью вакцинации от кори или в результате перенесенного заболевания, защищает от всех штаммов вируса, независимо от их происхождения и генотипа. Однако информация о распространении и циркуляции штаммов различных генотипов вируса в мировом масштабе имеет большое значение для контроля вакцинации против кори и прогнозирования возможных вспышек, верификации состояния элиминации коревой инфекции на определенных территориях.

Номенклатура генотипов вируса краснухи включает две большие филогенетические группы вирусов краснухи, которые имеют 8–10 % отличий в нуклеотидных последовательностях, формируют 2 клэйда. Референс-штаммы для 7 групп внутри клэйдов – генотипы 1B, 1C, 1D, 1E, 1F, 2A и 2B. Еще два генотипа (2c и 1g) были определены как условные [6, 7]. Условные генотипы (обозначаются строчными буквами) приобретут статус утвержденных (обозначаются прописными буквами), когда для них будут получены референс-штаммы, и прояснятся их филогенетические взаимосвязи с другими генотипами [4]. Для всех генотипов вируса краснухи описаны эталонные штаммы, как правило, исторически изолированные первыми. Некоторые генотипы не изолировались достаточно давно и считаются вымершими. С 2004 года действует утвержденный ВОЗ протокол генотипирования диких штаммов вируса краснухи [3, 6].

ВОЗ создала глобальную базу данных, где представлены все 24 генотипа вируса кори [8], а в 2000 г. появилась глобальная сеть лабораторий по борьбе с корью и краснухой, построенная на базе лабораторной сети по ликвидации полиомиелита. В настоящее время сеть включает более 730 лабораторий во всех шести регионах ВОЗ. Благодаря этой программе появилась возможность контролировать распределение генотипов вирусов по всему миру и делать выводы о том, насколько широки границы миграции отдельных генотипов вирусов [1, 2]. По критериям ВОЗ, демонстрация отсутствия циркуляции какого-либо из генетических вариантов вируса на протяжении не менее 12 месяцев при условии генотипирования не менее 80 % вспышек (цепочек циркуляции) на определенной территории является необходимым для подтверждения достижения элиминации инфекции [9, 10]. Отсутствие эндемичной циркуляции вируса на протяжении не менее 36 месяцев рассматривается в качестве одного из ключевых показателей, используемых в верификации элиминации.

Со времени введения такого контроля циркуляция вирусов кори дикого типа уменьшилась: из 24 известных генотипов лишь 13 были зарегистрированы в течение 2005–2014 гг. [1]. Часть генотипов не изолировалась на протяжении более 10 лет, и считаются вымершими («инактивированными»). По данным мониторинга, в период с августа 2017 г. по июль 2018 г. в мире циркулировали генотипы D8, B3, H1, D9, D4 [3]. В последние годы наблюдается глобализация циркуляции некоторых генотипов вируса кори (B3, D8), что обусловлено миграцией населения в мировом масштабе, ростом

пассажиропотока международных перевозок, в первую очередь авиационных, расширением географии туризма и международной торговли, участием граждан разных стран в спортивных, культурных и политических мероприятиях [3].

На современном этапе элиминации кори и краснухи в Европейском Регионе ВОЗ (ЕР ВОЗ) государства-члены должны уметь разграничивать эндемичную передачу инфекции и передачу, связанную с завозным случаем, что способствует процессу верификации состояния элиминации. Данные генотипирования кори и краснухи наряду с эпидемиологической информацией являются важными элементами, позволяющими государствам-членам проводить такие различия. Анализ данных по кори, представленных в ВОЗ в 2017 г., говорил о том, что 94 % адекватных проб материала, взятого у больных с подозрением на корь, были исследованы в профильных лабораториях высокого уровня, а происхождение инфекции было известно в 64 % случаев с положительным результатом анализа. Хотя в последние годы в ЕР ВОЗ повышалось качество данных расшифровки нуклеотидной последовательности генома вируса кори, объем отчетных данных по геному вируса краснухи оставался низким [11].

В 2019 г. 104 248 случаев кори зарегистрировано в 49 странах, представивших данные по кори. Из общего числа заболевших в ЕР ВОЗ 78 681 случаев (75 %) были зарегистрированы в 4 странах: Украине – 57 282 случаев (55 %), Казахстане – 13 326 сл. (13 %), Российской Федерации – 4 153 сл. (4 %) и Грузии – 3 920 сл. (4 %). При этом большинство стран (90 %) представили информацию о геномных последовательностях 4 016 случаев в базу данных нуклеотидных последовательностей вирусов кори (MeaNS) через аккредитованные ВОЗ референс-лаборатории. В ЕР ВОЗ выявлены следующие генотипы: D8 (3289 случаев), B3 (724 сл.) и H1 (163 сл.). Преобладающим штаммом генотипа D8 был MVs/Gir Somnath.IND/42.16/ – 68 % всех представленных и 83 % всех вариантов D8. Другие штаммы варианта генотипа D8 включали в себя генетические линии Herborn.DEU/05.17/ (2,6 %), MVs/Samut Sakhon.THA/8.18/ (1 %) и MVs/Dagon Seikkan.MMR/5.18 (0,4 %). Реже встречавшаяся (по сравнению с 2018 г.) генетическая линия Dublin.IRL/8.16/, в 2019 г. вновь стала преобладающим штаммом вируса кори генотипа D3 (24,4 % всех вариантов D3). За ней следуют генетические линии MVs/Kabul.AFG/20.2014/3 (11,9 %) и MVs/Oslo.NOR/16.18 (9,5 %). Были зарегистрированы лишь три последовательности генотипа H1 и ни одной генотипа D4 [12].

Организация мониторинга за циркуляцией вирусов кори в Российской Федерации (РФ) на сегодня осуществляется согласно Методическим рекомендациям «МР 3.1.2.0135-18». Распространение вирусов кори в РФ контролируется с помощью единой сети по надзору за корью и краснухой в странах СНГ и РФ. В лаборатории Национального научно-методического центра по надзору за корью и краснухой на базе ФГУН МНИИЭМ им. Г.Н. Габричевского осуществляют генотипирование диких штаммов вируса кори в рамках мониторинга их циркуляции. Исследования, проведенные специалистами этой лаборатории в 2003–2007 гг., продемонстрировали эндогенный характер трансмиссии вируса кори генотипа D6 в РФ, то есть циркуляцию местных штаммов [13–15].

С января 2008 г. по апрель 2009 г. генотипировали 32 штамма вируса кори (изоляты вируса и образцы РНК), выделенных в РФ. Были идентифицированы пять генотипов, представленные разными генетическими вариантами: D4 циркулирующего в Индии и Восточной Африке, D8 – в Индии, D9 – в Таиланде, H1 и B3 – в Западной Африке. Данные генотипирования в сочетании с данными эпидемиологического расследования случаев кори подтвердили множественное импортирование вируса.

Штаммы генотипа D6, доминировавшие в РФ с 2003 по 2007 гг., выделены не были. Представленная информация показала прерывание эндогенной трансмиссии генотипа D6, а также связь заболеваемости корью в 2008–2009 гг. с множественными случаями завоза вируса в страну [13, 16].

В 2017 г. проведено генотипирование вирусов от 200 больных из 24 субъектов РФ. Тогда зарегистрировали разные генетические варианты генотипов D8 (32 %), H1 (4 %) и B3 (64 %), в большинстве своем ранее на территории России активно не циркулировавшие [17]. В 2018 г. в рамках молекулярно-генетического мониторинга было изолировано 389 штаммов вируса кори генотипов B3 и D8. Часть генетических вариантов вируса кори была изолирована на территории РФ впервые, как правило в результате импортирования, и не получила дальнейшего распространения.

В Европейском регионе ВОЗ в целом, включая страны СНГ и Российскую Федерацию, циркулировали одни те же генетические варианты вируса кори, что свидетельствует о том, что регион является единым эпидемическим пространством. Большое количество генетических вариантов вируса демонстрирует связь с множественным повторным импортированием, как из соседних стран, так и из эндемичных по кори регионов мира [18].

С целью определения генотипов вирусов кори, циркулирующих в Украине, в 2013 г. в Региональную Референс-лабораторию ВОЗ (ФБУН МНИИЭМ им. Г.М. Габричевского, г. Москва) доставлено 16 образцов мочи и 14 изолятов вирусов, которые выделены специалистами вирусологических лабораторий ГУ «УЦКМЗ», а также Одесского и Хмельницкого областных лабораторных центров Госсанслужбы Украины. Выделенные в АР Крым, Волынской, Днепропетровской, Донецкой, Запорожской, Кировоградской, Львовской, Одесской, Хмельницкой областях и г. Киев штаммы вирусов кори относились к генотипу D4, который активно циркулировал в Западной Европе (Германия, Франция, Италия, Греция, Румыния, Хорватия). Однако на территории Днепропетровской области отмечена также циркуляция штаммов генотипа D8 индийского происхождения. В 2012–2013 гг. штаммы этой генетической линии вызвали вспышку кори в Таиланде, откуда были повторно экспортированы в ряд стран Западной Европы и России [19].

В 2017 г. при исследовании с целью определения генотипа вируса кори 232 образцов материала от больных корью в Украине получены позитивные результаты от 68 больных. Установлена циркуляция на территории Украины разных генетических линий с превалированием генотипа D8 – у 45 больных (66,2 %). Генотип B3 был идентифицирован у 22 больных корью (32,3 %) и у одного больного впервые выявлен генотип D9 (1,5 %). Среди генотипа D8 превалировала генетическая линия MVs/Cambridge.GBR/5.16 (40 больных). У 4 больных определена генетическая линия MVi/Hulu Langat.MYS/26.11 и у одного заболевшего – MVi/Villupuram.IND/03.07. Среди генотипа B3 преобладала генетическая линия MVs/Kabul.AFG/20.2014/3 (21 больной) и у одного больного установлена генетическая линия MVs/Dublin.IRL/8.16. Таким образом, выявленные на территории Украины штаммы вируса кори были подобны тем, которые происходят из Великобритании, Малайзии, Индии, Ирландии и Афганистана [20, 21]. В 2018 г. проведено генотипирование тринадцати вспышек. В MeaNS (База данных ВОЗ о нуклеотидной последовательности генома вирусов кори) направлены данные о следующих генотипах: D8-Cambridge, D8-Gir Somnath, B3-Kabul, B3-Dublin, а также другие варианты B3 и D8 [22].

В ДНР в 2015–2016 гг. случаи кори не зарегистрированы. В 2017 г. произошел занос коревой инфекции из Шри-Ланки (генотип D8, имеющий индийское

происхождение). Диагноз подтвержден ИФА с коревым антигеном и вирусологическим исследованием смывов из носоглотки и мочи. Генотипирование проводилось в ФБУН МНИИЭМ им. Габричевского. Результаты показали, что вспышка 2018 г. обусловлена генотипом B3 Dublin MeaNS-4299 (генетическая линия MVs/Dublin. IRL/8.16/) [23, 24].

Данных о распространенности различных генотипов вируса краснухи значительно меньше по сравнению с вирусом кори. Ограниченность данных по генотипам вируса краснухи, циркулирующим в мире, обусловлена особенностями биологии вируса, трудностями его изоляции на культуре клеток и типирования, небольшим количеством стран, в которых осуществляется генетический мониторинг его циркуляции. Так, в 2015 г. из 106 стран-членов ВОЗ, регистрировавших случаи краснухи, только 11 предоставили информацию о генотипах циркулирующих вирусов [25]. Таким образом, доступные данные не отражают в полной мере генетическое разнообразие и географию циркуляции вируса краснухи.

Данные мониторинга глобальной циркуляции вируса краснухи в период 2010–2015 гг. демонстрируют активную циркуляцию 5 генотипов. Наиболее часто изолировались штаммы генотипа 2В, представленные двумя основными группами вируса африканского либо азиатского происхождения. Генотип 2В в настоящее время характеризуется глобальным распространением. Вторым по частоте изоляции является генотип 1Е, эндемичный для Китая [3]. В 2019 г. зарегистрировано 628 случаев краснухи в 18 странах ЕР ВОЗ среди 49 стран (92 % из 53 государств-членов), представивших данные по краснухе. Заболевания регистрировались в Польше – 292 случаев (46 %), за ней следуют Украина – 138 сл. (22 %), Германия – 56 сл. (9 %), Турция – 45 сл. (7 %) и РФ – 34 сл. (5 %). В 2019 г. данные о секвенировании 11 штаммов вирусов краснухи были внесены в базу данных нуклеотидных последовательностей вирусов краснухи (RubeNS). Выявлены генотипы 2В (6 случаев) и 1Е (5 случаев) [12].

В Москве проводили генотипирование штаммов вируса краснухи, послуживших причиной заболеваний, зарегистрированных в 2008–2009 гг. Результаты свидетельствовали о том, что заболеваемость была вызвана как вирусами характерными для России (1h), так и завозом инфекции из стран Юго-Восточной Азии (2В). Этот штамм был выделен в России впервые в 2009 г. в Москве [16]. В 2018 г. в РФ идентифицирован генотип 2В при вспышке, состоявшей из двух случаев [21].

В изученных нами источниках научной литературы данных о проведении генотипирования вируса краснухи в Украине нет. В 2017–2018 гг. информация о генотипировании краснухи в Украине не предоставлялась в соответствующую Базу данных ВОЗ (RubeNs) [21, 22]. Эпидемиологический надзор за краснухой на субклеточном уровне в стране не проводился до 2019 г., когда был издан приказ № 954 от 23.04.2019 г. «Об утверждении Порядка проведения эпидемиологического надзора за корью, краснухой и синдромом врожденной краснухи».

Недостаточная расшифровка генотипов циркулирующих вирусов краснухи снижает чувствительность эпидемиологического надзора на этапе элиминации этой инфекции. Организация лабораторного тестирования случаев краснухи и генотипирования возбудителя в странах-участниках Программы элиминации ВОЗ нуждаются в укреплении и лучшем документировании в группах оперативного реагирования.

Большинство стран в настоящее время предоставляют информацию о геномных последовательностях в отношении вируса кори в базу данных эпиднадзора за нуклеотидной последовательностью генома (MeaNs), но предоставление информации в

базу данных о нуклеотидной последовательности генома в отношении вируса краснухи (RubeNs) остается низким [22]. Молекулярно-эпидемиологические данные имеют большое значение для верификации элиминации кори и краснухи на территориях отдельных стран и регионов ВОЗ. Государства-члены ВОЗ должны помнить, что пробы, полученные от всех подтвержденных спорадических случаев кори и краснухи, а также от репрезентативного числа ($\geq 80\%$) вспышек должны быть направлены в аккредитованные лаборатории для проведения геномного секвенирования. Эта информация должна быть полностью интегрирована в эпидемиологические данные об отдельных случаях заболевания.

Таким образом, в период элиминации кори, краснухи и синдрома врожденной краснухи очень важно дифференцировать случаи этих заболеваний как возникшие в результате эндемичной (местной) передачи вируса, или как связанные с его завозом в страну с других территорий. Молекулярно-генетические исследования установили, что Европейский регион ВОЗ, включая страны СНГ и Российскую Федерацию, является единым эпидемическим пространством с циркуляцией одних и тех же генетических вариантов вируса кори. Генетический мониторинг циркуляции вируса краснухи осуществляется в небольшом количестве стран, поэтому доступные данные не отражают в полной мере генетическое разнообразие и географию циркуляции вируса краснухи, что снижает чувствительность надзора и нуждается в укреплении и лучшем документировании. В настоящее время необходимо обеспечить высокое качество мероприятий с целью выявления всех спорадических случаев, получения адекватной информации о распространении генотипов циркулирующих вирусов. Такую информацию необходимо собирать, анализировать и использовать эффективно и оперативно, чтобы обеспечить своевременное проведение соответствующих противоэпидемических мероприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Элиминация кори и краснухи. Основы процесса верификации в Европейском регионе ВОЗ, 2012. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0011/180776/e96153-Rus-final-version.pdf (дата обращения: 13.07.2020).
2. Руководство по эпидемиологическому надзору за корью, краснухой и синдромом врожденной краснухи в Европейском регионе ВОЗ. Обновленное издание, 2012. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0017/126422/e93035R-final.pdf?ua=1 (дата обращения: 13.07.2020).
3. Генетический мониторинг циркуляции вирусов кори и краснухи: Методические рекомендации. – М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2019. – С. 10-16.
4. Руководство по лабораторной диагностике кори и краснухи, Вторая редакция, 2012. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.who.int/ihr/elibrary/manual_diagn_lab_mea_rub_ru.pdf?ua=1 (дата обращения: 17.07.2020).
5. Identification of Several Different Lineages of Measles Virus / M. J. Taylor, E. Godfrey, K. Baczko, V. ter Meulen, T. F. Wild, B. K. Rima. // Journal of General Virology. – 1991. – Vol. 72. – P. 83-88.
6. Standardization of the nomenclature for genetic characteristics of wild-type rubella viruses // Wkly Epidemiol. Rec. – 2005. – No 14. – P. 126-132.
7. Rubella virus nomenclature update: 2013 // Wkly Epidemiol. Rec. – 2013. – No 32. – P. 337-348.
8. Measles virus nomenclature update // WHO Wkly. Epidemiol. Rec. – 2012. – Vol. 87. – P. 73-80.
9. Руководство по эпидемиологическому надзору за корью, краснухой и синдромом врожденной краснухи в Европейском регионе ВОЗ. Обновленное издание. 2012. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0017/126422/e93035R-final.pdf?ua=1 (дата обращения: 13.07.2020).

10. Элиминация кори и краснухи. Основы процесса верификации в Европейском регионе ВОЗ. 2014. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/251671/MR-framework_rev-2014-FINAL-RUS.pdf (дата обращения: 14.07.2020).
11. Европейский план действий в отношении вакцин на 2015-2020 гг., Среднесрочный отчет. 2014. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/255514/64wd15_Rus_EVAP_140459.pdf (дата обращения: 13.07.2020).
12. Ежемесячная сводка эпидемиологических данных ВОЗ за январь-декабрь 2018 г. 2019. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0019/403156/EpiBrief_1_2019_RU.pdf (дата обращения: 18.07.2020).
13. Изменение спектра циркулирующих генотипов вируса как показатель элиминации индигенной кори в России / С.В. Шульга, Н.Т. Тихонова, М.А. Наумова [и др.] // Эпидемиология и Вакцинопрофилактика. – 2009. – № 4 (47). – С. 4.
14. Genotyping of recent measles virus strains from Russia and Vietnam by nucleotide-specific multiplex PCR / J.R. Kremer, G.H. Nguyen, S.V. Shulga et al. // J. Med. Virol. – 2007. – No 79 (7). – P. 987–994.
15. Genetic variability of wildtype measles viruses, circulating in the Russian Federation during the implementation of the National Measles Elimination Program, 2003 – 2007 / S.V. Shulga, P.A. Rota, J.R. Kremer et al. // Clin. Microbiol. Infect. – 2009. – Jun. 15 (6). – P. 528–537.
16. Лыткина И.Н. Создание унифицированной системы управления эпидемическим процессом кори, краснухи и эпидемического паротита : Автореф. дис. ... канд.мед.наук: 14.02.02 / Лыткина Ирина Николаевна; Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Первый Московский медицинский университет им. И.М.Сеченова» Росздрава. – М., 2011. – С. 14-22.
17. Государственный доклад о состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия в 2017 году. 2018. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.rospotrebnadzor.ru/documents/details.php?ELEMENT_ID=10145 (дата обращения: 13.07.2020).
18. Письмо Роспотребнадзора от 30.07.2019 № 02/10901-2019-32 «Об эпидемиологической ситуации по кори и краснухе в 2018 году». 2019. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.rospotrebnadzor.ru/deyatelnost/epidemiologicalsurveillance/?ELEMENT_ID=12345&spphrase_id=2661588 (дата обращения: 13.07.2020).
19. Стан лабораторної діагностики кору та краснухи в Україні у 2013 р. / Л. С. Некрасова, І. В. Демчишина, В. В. Куцева, [і інші] // Проблеми військової охорони здоров'я. – 2014. – Вип. 42(2). – С. 275-281.
20. Актуальні питання вакцинації та епідеміологічного нагляду за кором і краснухою в Україні / Г.М. Дараган, Т.Ю. Крушинська, Д.О. Степанський, [і інші] // Клінічна медицина. – 2018. – Т. 18(1). – С. 41-42.
21. 7-ое совещание Европейской РКВ. Всемирная организация здравоохранения. 2018. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0007/387160/7th-rvc-mtg-rus.pdf (дата обращения: 14.07.2020).
22. 8-ое совещание Европейской РКВ. Всемирная организация здравоохранения. 2019. [Электронный ресурс]. – URL: https://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0003/417900/RVC_Rus.pdf (дата обращения: 14.07.2020).
23. Клинико-эпидемиологические особенности кори 2018 г. в Донецке. / О.Н. Домашенко, В.А. Гридасов, О.О. Демкович [и др.] // Университетская Клиника. – 2019. – № 1 (30). – С. 54.
24. Аналіз проведення лабораторної діагностики кору як показника організації епідеміологічного нагляду за кором на організаційному рівні / Т.А. Романенко, Т.А. Біломеря, Л.І. Єктова, [і інші] // Вісник гігієни та епідеміології. – 2005. – Т. 9, № 2. – С. 245-250.
25. Global measles and rubella laboratory network support for elimination goals, 2010 – 2015 // Wkly Epidemiol. Rec. – 2016. – No 48. – P. 240-246.

Поступила в редакцію 28.09.2020 г.

**MONITORING OF CIRCULATING GENOTYPES OF MEASLES AND RUBELLA VIRUSES
DURING THE PERIOD OF ELIMINATION OF THESE INFECTIONS**

T.A. Romanenko, A.A. Horokhova

During the measles and rubella elimination phase, pathogen genotyping is an important element of the monitoring to enable countries to distinguish between endemic and imported transmission, thus facilitating the process of verifying elimination status. Information about the organization and the results of genotyping was analyzed. The WHO European Region is a single epidemic space with the circulation of the same genetic variants of measles. The genetic diversity and geography of rubella virus circulation are not fully known. It is necessary to improve the organization of rubella genotyping.

Key words: measles; rubella; genotyping; monitoring; elimination.

Романенко Тамара Анатольевна

доктор медицинских наук, доцент;
профессор кафедры гигиены и экологии
ГОО ВПО «Донецкий национальный медицинский
университет им. М. Горького», г. Донецк, ДНР.
E-mail: tamara3007@yandex.ru

Romanenko Tamara Anatolyevna

doctor of medical science, docent;
professor of department of hygiene and ecology,
The Donetsk National Medical University named after
M. Gorky, Donetsk, DPR

Горохова Анастасия Андреевна

аспирант кафедры гигиены и экологии
ГОО ВПО Донецкий национальный медицинский
университет им. М. Горького, г. Донецк, ДНР.
E-mail: emily54@yandex.ru

Horokhova Anastasia Andreevna

a graduate student of department of hygiene and ecology,
The Donetsk National Medical University named after
M. Gorky, Donetsk, DPR

УДК 581.3 : 581.82 : 504.06 : 502: 582.999 (477)

ТКАНЕВАЯ ДИАГНОСТИКА ЭМБРИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР ФИТОИНДИКАТОРОВ ДОНБАССА

© 2020. *А.И. Сафонов*

Получены данные гистологического анализа эмбриональных структур растений, используемых в экологическом мониторинге территорий Центрального Донбасса. Из предложенного перечня аномального (нетипичного) строения конформационных тканей семени, зародыша и эмбрионального аппарата *s. lato* растений выделены те, которые имеют наибольшее значение для экспресс анализа уровня трансформации или загрязнения антропогенных экотопов.

Ключевые слова: фитоиндикация, экологический мониторинг, Донбасс, эмбриология и гистология растений.

Введение. Фитоиндикационные исследования в районах интенсивной хозяйственной деятельности являются интересом научно-исследовательских лабораторий экологической специфики [1] и базируются на фундаментальных идейно-эволюционных принципах [2]. Аспекты изучения растительных организмов в нестабильных условиях среды касаются морфо-физиологических параметров изменчивости и устойчивости [3, 4], на основании которых строятся мониторинговые концепции оценки отдельных территорий [5]. Для Центрального Донбасса сформированные традиции биомониторинговых исследований представляют собой стратегическую задачу [6–9], реализуясь на протяжении последних лет в разных направлениях. Интегральная фитоквантификация по карполого-эмбриональным структурам учитывает динамику реперных точек оценивания [10], палинологические сведения [11], частоту встречаемости аномальных форм и проявлений [12] с условием постоянно поиска и добавления новых информативных видов и их характеристик [13], в том числе и для экологического менеджмента городов [14]. Фитоэмбриональный скрининг [15] и установление специфики структурной разнокачественности видов растений индикационной значимости [16] сформировали возможность актуализации таких исследований в Донбассе, учитывая также прикладную разноплановость и высокую активность работы российских научных школ и лабораторий эколого-ботанического профиля [1, 3, 5, 17–22].

Цель работы – дать наглядные структурные модели состояния отдельных тканевых участков зародышевого аппарата для растений, которые в условиях Донбасса характеризуются фитоиндикационным значением по факторам специфического и неспецифического стрессов промышленно напряженной среды.

Материал и методика исследования. Технология работы с фитоиндикаторами для экологического мониторинга представлена в предыдущих публикациях [12–16] и соответствует общей концепции биоиндикационных исследований в донецком экономическом регионе [6, 7]. Поскольку в задачу представленной серии эксперимента было положено выявление крайних состояний структурных трансформаций, то в качестве контроля для сбора семенного материала выбраны экотопы дендрария ГУ "Донецкий ботанический сад" и буферная территория РЛП "Донецкий Кряж", а для опытных образцов семенной материал анализировали в условиях формирования семязачатков при непосредственном воздействии металлургических комплексов городов Донецк, Макеевка и Енакиево (промышленные площадки). Основным метод

получения информации – светооптический (микроскоп Ergaval). Экспозиция целевого эксперимента – вегетативные сезоны 2015–2020 гг., локальные сведения получены за период наблюдений с 1998 по 2020 гг.

Анализ результатов. При формировании гистоструктурных трендов необходимо проанализировать наглядные (визуализационные) модели степени выраженности маркерного признака по локализации в индикационных органах или системах органов. При этом прослежено, что тканевой уровень (учитывая текущую целевую программу) является аддитивным и обуславливает проявление внешних модификаций растений преимущественно в соматическом аспекте при полевой идентификации. Например, такие тератные преобразования, как появления каудексовых форм, шишковидные соцветия, фасциация генеративных органов, олигомеризация, петализация, дистопия частей цветка всегда сопровождаются деструктивными или гиперфункциональными процессами на уровне конформационных тканей. Ранее в диагностике техногенных экотопов при экологическом мониторинге Донбасса разнообразие видимых в полевых условиях признаков-аномалий или морфологических уродств [12] было классифицировано на уровне внешних проявлений органов, или частей органов, например, цветка. Однако причин изменения строения отдельных органов растительного организма может быть несколько, – при этом возникает необходимость полевого гистологического анализа, а в дальнейшем и гистохимического анализа, что потребует освоения новой техники хирургического разделения тканей до необходимой в аналитической химии навески пробы (дифференцированного тканевого образца).

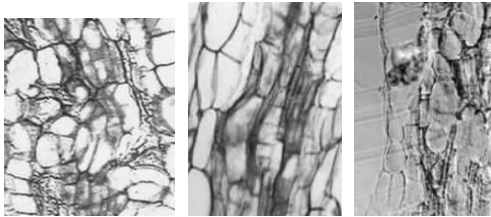
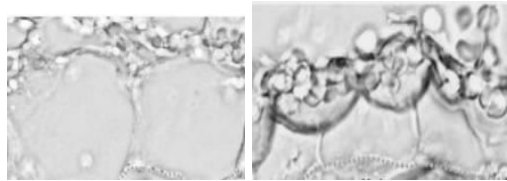
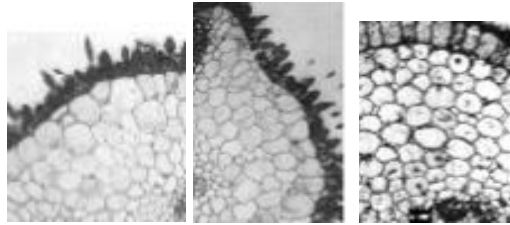
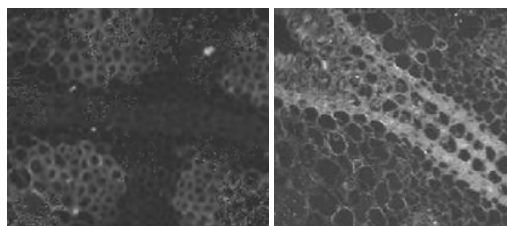
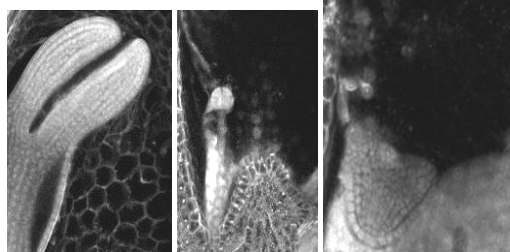
Все признаки фиксируемых особенностей строения тканей в эмбриональной локализации фитоиндикаторов были сгруппированы в пять стратегически дифференцируемых трендов условной дестабилизации природного структурного консерватизма, характерного для диапазона вариации по видовой принадлежности.

Удлинение элементов и элиминация многих клеток дерматогена была выделена в диагностический признак как прозенхимная деградация дерматогена (см. табл.); такой признак выявляли только при первых этапах прорастания семенного материала или замачивания после периода покоя; важно, что этот признак отражает также качество реализации первичных точек роста и сказывается на показателях всхожести, энергии прорастания, вегетативного усилия и образования проростка в целом (лучше всего просматривается для *Berteroa incana* (L.) DC., *Artemisia absinthium* L., *Amaranthus albus* L. и *Centaurea diffusa* Lam.), при этом такой признак функционально связан с формируемыми проводящей системой и комбинацией заложения механических тканей всей особи и детерминирует архитектуру побегообразования.

Структурная деградация внешнего эндосперма также является хронически сформированным диагностическим признаком для априори считающейся самой уязвимой ткани по пластичности; определенные клетки дифференцируемой в признаке ткани становятся мельче, поверхностные оболочки клеток подвержены разрушению до крайних позиций. Возможно, что существенная разница формирования эндосперма, в том числе его обнаружения на поэтапных стадиях созревания эмбриональных структур, для разных семейств цветковых растений может иметь четкую видоспецифичность, однако выявленный тренд по визуализационной модели признака (см. табл.) указывает на общность биохимических процессов на тканевом уровне в условиях загрязнения среды на промплощадках металлургического производства (фитоиндикационный признак наиболее удобен в анализе для видов *Artemisia absinthium* L., *Centaurea diffusa* Lam., *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik., *Cichorium intybus* L., *Achillea collina* J. Becker ex Rchb.).

Таблица

Визуализационные модели гистологических трендов эмбриональных структур некоторых фитоиндикаторов Донбасса

Диагностический признак	Гистоструктурная визуализация признака	Виды (фото – по первому)
прозенхимная деградация дерматогена	 <p>1 2 3</p>	<i>Berteroa incana</i> (L.) DC., <i>Centaurea diffusa</i> Lam., <i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop., <i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) Sch.Bip., <i>Artemisia absinthium</i> L., <i>Amaranthus albus</i> L., <i>Reseda lutea</i> L., <i>Digitaria sanguinalis</i> (L.) Scop., <i>Erucastrum armoracioides</i> (Czern. ex Turcz.)
структурная деградация внешнего эндосперма	 <p>1 2</p>	<i>Artemisia absinthium</i> L., <i>Centaurea diffusa</i> Lam., <i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik., <i>Cichorium intybus</i> L., <i>Achillea collina</i> J. Becker ex Rchb., <i>Tanacetum vulgare</i> L., <i>Galinsoga parviflora</i> Cav., <i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop., <i>Chelidonium majus</i> L.
отсутствие гиалиновых оболочек и, соответственно, кутикулярного слоя	 <p>1 2 3</p>	<i>Plantago major</i> L., <i>Agrostis stolonifera</i> L., <i>Berteroa incana</i> (L.) DC., <i>Artemisia vulgaris</i> L., <i>Polygonum aviculare</i> L., <i>Senecio vulgaris</i> L., <i>Sonchus arvensis</i> L., <i>Chenopodium album</i> L., <i>Plantago lanceolata</i> L., <i>Galium mollugo</i> L., <i>Centaurea diffusa</i> Lam.
гиперфункция ткани, гомологичной гиалиновой оболочке	 <p>1 2</p>	<i>Cichorium intybus</i> L., <i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop., <i>Bromopsis inermis</i> (Leyss.) Holub, <i>Tanacetum vulgare</i> L., <i>Amaranthus retroflexus</i> L., <i>Lactuca tatarica</i> (L.) C. A. Mey., <i>Achillea collina</i> J. Becker ex Rchb., <i>Artemisia absinthium</i> L., <i>Cyclachaena xanthiifolia</i> (Nutt.) Fresen., <i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik.
элиминация тканей, идентифицированных как протодермальные образования с разных сторон зародыша	 <p>1 2 3</p>	<i>Diplotaxis muralis</i> (L.) DC., <i>Capsella orientalis</i> Klokov, <i>Agrostis stolonifera</i> L., <i>Arrhenaterum elatius</i> (L.) J. et C. Presl., <i>Tripleurospermum inodorum</i> (L.) Sch.Bip., <i>Echium vulgare</i> L., <i>Ailanthus altissima</i> (Mill.) Swingle, <i>Atriplex hortensis</i> L., <i>Melilotus officinalis</i> (L.) Pall.
матрикулярная гетероспермия		<i>Echinocystis lobata</i> (Michx.) Torr. & Gray, <i>Fagopyrum esculentum</i> Mill. и <i>Atriplex tatarica</i> L.

Примечание: цифры 1, 2 и 3 в ряду крайних наглядных трансформаций,
1 – норма, 2, 3 – степень проявления указанного признака.

Элиминация гиалиновой оболочки и необнаружение кутикулярного слоя в зародышевом аппарате более точно установлены для *Plantago major* L., *Berteroa incana* (L.) DC., *Artemisia vulgaris* L., *Polygonum aviculare* L., *Senecio vulgaris* L., *Sonchus arvensis* L., *Plantago lanceolata* L. (см. табл.).

В случае с анализом наличия гиалиновых оболочек, их элиминацией (предыдущий признак) или разрастанием (для, например, *Cichorium intybus* L., *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Tanacetum vulgare* L., *Amaranthus retroflexus* L., *Artemisia absinthium* L., *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. и др.), констатированные противоположные процессы, возможно, связаны с функциональной потребностью этой ткани в защитных реакциях при поддержании пластичного баланса или водного обмена в семенном аппарате. Поскольку принадлежность ткани к гиалиновой оболочке в эмбриональном аппарате растения представляет собой преимущественно спорный вопрос для практической микроскопии, то четвертый блок идентифицируемого признака был сформулирован как гиперфункция ткани, гомологичной гиалиновой оболочке, и считалась реализованной при закладывании 3-4-слойной ткани (тканевого участка) в зародышевых структурах растений, имеющих доказанную ранее фитоиндикационную пластичность в условиях промышленной среды. Проявления признаков блоков 3 и 4 определены структурными антагонистами на практике, то есть либо гиалиновая оболочка не идентифицируется, либо разрастается от 1–2-клеточного слоя до 3–4(5) клеток ткани в толщину с возможными разрывами на протяжении заложения сплошного кольца.

Блок признаков по элиминации тканей, идентифицированных в работе как протодермальные образования с разных сторон зародыша (для преимущественно *Diplotaxis muralis* (L.) DC., *Tripleurospermum inodorum* (L.) Sch.Bip., *Echium vulgare* L., *Atriplex hortensis* L., *Melilotus officinalis* (L.) Pall.) выявил достоверную корреляционную зависимость с макроморфологическим в карпологии признаком, таким как матрикальная гетероспермия (см. табл.), которая по определению формирует разнокачественность семенного материала вследствие разного перераспределения продуктов вторичного синтеза (питания) семязачатков в системе транспорта веществ в соцветии. Матрикальность так же рассматривается как основание для выявления тератных форм растительных организмов. Боковые поверхности зародыша по степени развития обуславливают также асимметричность сопряженных структур семени и сказываются на форме карполого-эмбрионально дифференцируемого элемента диссеминации.

Чистота эксперимента была подтверждена однородностью первичной выборки, то есть сформированные эмбриональные структуры отражают указанные проявления в первый год вегетации при занесении семенного материала с территорий условного контроля в экологически неблагоприятные места по фактору близости объектов металлургического производства.

Выводы.

1. В условиях промышленной среды Донбасса у растений индикационной фенотипической пластичности локально формируются признаки нетипичного для видовой характеристики строения – выявлены доказательства такого проявления на тканевом уровне, что в целом отражается при анализе нео-субпопуляционных группировок.

2. Доказано, что тканевой уровень является аддитивным и обуславливает дальнейшее проявление внешних модификаций растений преимущественно в соматическом аспекте при полевой диагностике (вариант структурно-функциональной фитоквантификации).

3. Блоки тканевой идентификации по установленным визуальным трендам степени трансформации могут использоваться в качестве непараметрической характеристики силы воздействия факторов промышленной среды на функциональный статус эмбрионального аппарата растений-индикаторов Донбасса.

4. Признаки строения дерматогена, эндосперма, гиалиновых оболочек, кутикулярного слоя и конформационных тканей зародыша находятся в системе индикационных причинно-следственных связей для проявления большинства в дальнейшем сформированных растением макроструктур вегетативных и генеративных органов; наибольшая информация получена при анализе строения эмбриональных систем *Berteroa incana* (L.) DC., *Centaurea diffusa* Lam., *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik., *Tanacetum vulgare* L., *Tripleurospermum inodorum* (L.) Sch.Bip. и *Cichorium intybus* L.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Panidi E. Application of phyto-indication and radiocesium indicative methods for microrelief mapping / E. Panidi, L. Trofimetz, J. Sokolova // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – No 34. – P. 12-29.
2. Васильев А.Г. Эволюционная экология в XXI веке: новые концепции и перспективы развития / А.Г. Васильев // Экология. – 2019. – № 2. – С. 88-100.
3. Внутривидовая изменчивость металлоустойчивости семенного потомства *Taraxacum officinale* Wigg. s.l.: анализ на основе зависимостей "доза – эффект" / В.С. Безель, Т.В. Жуйкова, О.В. Дуля, Н.С. Балыбердина // Экология. – 2019. – № 4. – С. 263-269.
4. Khondhodjaeva N.B. Bioindication and its importance in the conducting of ecological monitoring / N.B. Khondhodjaeva, K.B. Ismillaeva, N.T. Ruzimbayeva // European Science. – 2018. – № 4 (36). – P. 68-70.
5. Pozolotina V.N. Temporal variability of the quality of *Taraxacum officinale* seed progeny from the East-Ural radioactive trace: is there an interaction between low level radiation and weather conditions? / V.N. Pozolotina, E.V. Antonova // Intern. J. of Radiation Biology. – 2017. – V. 93, No 3. – P. 330-339.
6. Bepalova S.V. The criteria of assessment of ecological state of environment on thresholds of sensitivity of bioindicators / S.V. Bepalova, O.S. Goretsky, A.I. Safonov // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2011. – № 1. – С. 25-43.
7. Глухов А.З. Экосистемное нормирование по данным фитоиндикационного мониторинга / А.З. Глухов, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2016: Образование, наука и вызовы современности: Матер. I Междунар. науч. конф. (Донецк, 16–18 мая 2016 г.). – Т. 1. Физ.-мат., техн. науки и экол. Донецк: Изд-во ЮФУ, 2016. – С. 311-312.
8. Алемасова А.С. Накопление тяжелых металлов мохообразными в различных экотопах Донбасса / А.С. Алемасова, А.И. Сафонов, А.С. Сергеева // Трансформация экосистем под воздействием природных и антропогенных факторов: Матер. Междунар. научн. конф. (Киров, 16-18 апреля 2019 г.). – Киров: ВятГУ, 2019. – С. 60-65.
9. Морозова Е.И. Мониторинг в условиях промышленных экотопов с помощью мохообразных / Е. И. Морозова, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2016: Образование, наука и вызовы современности: матер. I Междунар. науч. конф. (Донецк, 16-18 мая 2016 г.). – Т. 1. Физ.-мат., техн. науки и экол. – Донецк: Изд-во ЮФУ, 2016. – С. 317-318.
10. Сафонов А.И. Динамика фитомониторинговых показателей антропогенеза в Донбассе (2000-2019 гг.) / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2020. – № 1-2. – С. 31-36.
11. Сафонов А. И. Палинологический скрининг в мониторинговой программе Центрального Донбасса / А.И. Сафонов, Н.С. Мирненко // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 3-4. – С. 43-48.
12. Сафонов А.И. Терактогенез растений-индикаторов промышленного Донбасса / А.И. Сафонов // Разнообразие растительного мира. – 2019. – № 1 (1). – С. 4-16. – DOI: 10.22281/2686-9713-2019-1-4-16.
13. Сафонов А.И. Новые виды растений в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 1. – С. 96-100.

14. Сафонов А.И. Индикаторная роль растений в системе управления городом в промышленном регионе / А.И. Сафонов // Экологическая ситуация в Донбассе. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2016. – Т. 1. – С. 288-293.
15. Сафонов А.И. Фитоэмбриональный скрининг в экологическом мониторинге Донбасса / А.И. Сафонов // Зеленый журнал – бюллетень ботанического сада Тверского государственного университета. – 2017. – Вып. 3. – С. 6-14.
16. Сафонов А.И. Структурная разнокачественность эмбриональных структур фитоиндикаторов в Донбассе / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2016. – № 3-4. – С. 23-29.
17. Антонова Е.В. Изменчивость костреца безостого в условиях хронического облучения в зоне Восточно-Уральского радиоактивного следа / Е.В. Антонова, В.Н. Позолотина, Э.М. Каримуллина // Экология. – 2014. – № 6. – С. 459-468.
18. Лянгузова И.В. Динамические тренды содержания тяжелых металлов в растениях и почвах при разном режиме аэротехногенной нагрузки / И.В. Лянгузова // Экология. – 2017. – № 4. – С. 250-260.
19. Тамахина А.Я. Мониторинг состава растительных сообществ на отвалах из отходов обогащения цветных металлов / А.Я. Тамахина, А.А. Ахкубекова // Теоретическая и прикладная экология. – 2019. – № 2. – С. 61-67.
20. Зыкова Ю.Н. Подходы к оценке состояния городских почв методами биотестирования с использованием организмов различной систематической принадлежности и данных химического анализа / Ю.Н. Зыкова, С.Г. Скугорева, Т.Я. Ашихмина // Теоретическая и прикладная экология. – 2017. – № 3. – С. 38-46.
21. Душкова Д.О. Применение биоиндикационных методов при проведении мониторинговых исследований окружающей среды / Д.О. Душкова, А.Г. Горецкая, А.В. Евсеев // Проблемы региональной экологии. – 2017. – № 2. – С. 10-15.
22. Ибрагимова Э.Э. Мониторинг состояния окружающей среды методами фитоиндикации техногенного химического загрязнения / Э.Э. Ибрагимова // Человек – Природа – Общество: Теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии. – 2018. – № 4 (11). – С. 57-61.

Поступила в редакцию 22.10.2020 г.

TISSUE DIAGNOSTICS OF EMBRYONIC STRUCTURES OF PHYTOINDICATORS OF DONBASS

A.I. Safonov

The data of the histological analysis of the embryonic structures of plants used in environmental monitoring of the territories of Central Donbass were obtained. From the proposed list of anomalous (atypical) structure of the conformational tissues of the seed, embryo and embryonic apparatus *s. lato* plants, those that are most important for the express analysis of the level of transformation or pollution of anthropogenic ecotopes are identified.

Keywords: phytoindication, environmental monitoring, Donbass, plant embryology and histology.

Сафонов Андрей Иванович

Кандидат биологических наук, доцент;
заведующий кафедрой ботаники и экологии
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, ДНР.
E-mail: a.safonov@donnu.ru

Safonov Andrey

Candidate of Biological Sciences, Docent;
Head of the Department of Botany and Ecology,
Donetsk National University, Donetsk, DPR.



Вячеслав Владимирович Белоусов
(30.08.1954 – 02.06.2020)

2 июня 2020 года скоропостижно скончался заведующий кафедрой физики неравновесных процессов, метрологии и экологии имени И.Л. Повха Донецкого национального университета **Вячеслав Владимирович Белоусов**.

Белоусов Вячеслав Владимирович – известный ученый в области гидродинамики, теплофизики, численного моделирования.

Родился 30 августа 1954 г. в городе Донецке. В 1976 году окончил физический факультет Донецкого государственного университета. После окончания физического факультета, работал инженером кафедры физической гидродинамики, а с 1981 года младшим научным сотрудником. В 1986 году **Вячеслав Владимирович** защитил кандидатскую диссертацию в Институте технической теплофизики АН СССР (г. Киев) на тему «Гидродинамические и теплофизические процессы в расплаве в условиях термоконцентрационной конвекции» по специальности «Теплофизика и молекулярная физика». В 1988 году получил научное звание «старший научный сотрудник». В 1995 году – ученый секретарь НИЧ ДонНУ. В 1996 году защитил докторскую диссертацию в Институте технической теплофизики НАН Украины на тему «Гидродинамика и тепломассоперенос в больших стальных слитках» по специальностям «Теплофизика и промышленная теплоэнергетика» и «Металлургия черных металлов». С сентября 2000 года – первый заместитель начальника Главного управления образования и науки Донецкой облгосадминистрации, начальник отдела науки и высшего образования. С 2002 года – главный научный сотрудник Донецкого национального университета, тогда же избран по конкурсу на должность профессора кафедры физики неравновесных процессов, метрологии и экологии.

С 2013 года **Вячеслав Владимирович** продолжил дело своих учителей **Ивана Лукича Повха** и **Александра Борисовича Ступина** на посту заведующего кафедрой физики неравновесных процессов, метрологии и экологии имени И.Л. Повха.

Под научным руководством **Белоусова В.В.** подготовлены 3 кандидата наук, получено 67 патентов СССР и Украины, написано и напечатано 14 монографий, 20 учебников и учебных пособий, издано более 400 научных трудов.

Его научные разработки нашли применение в металлургической, машиностроительной, пищевой промышленности и в медицине. Результаты научных исследований внедрены на ПО «Серп и Молот», НПО «Темп», НПО «Шельф» (г. Москва), ПО «Невский завод», ПО «Балтийский завод», ПО «Ижорский завод», ПО «Большевик» (г. Санкт-Петербург), НПО «Ижсталь» (г. Ижевск), НПО «Звезда» (Минсредмаш), ПО «Красный Октябрь» (г. Волгоград), Технологический институт стали и сплавов НАНУ (г. Киев), ПО «Днепродзержинский металлургический комбинат», Днепродзержинский государственный технический университет (г. Днепродзержинск), Институт черных металлов НАНУ, Днепропетровская национальная металлургическая академия (г. Днепропетровск), ПО «Южнотрубный металлургический завод» (г. Никополь), Институт черной металлургии, Донецкий металлургический завод (г. Донецк), ЗАО «Азовсталь» (г. Мариуполь). В 2014 году стал Лауреатом Государственной премии Украины в области науки и техники.

Белоусов В.В. – член редколлегии научных журналов «Математическое моделирование», «Вестник Донецкого национального университета», член двух специализированных советов по защите диссертаций на соискание научных степеней доктора и кандидата наук.

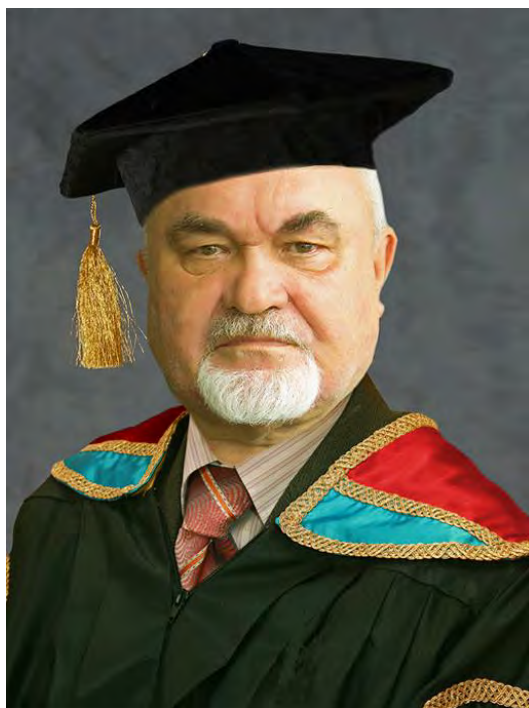
В последние годы на посту заведующего кафедрой он внес определяющий вклад в сохранение научного и педагогического потенциала кафедры, сохранение и развитие её материальной базы.

Вячеслав Владимирович Белоусов пользовался огромным авторитетом среди коллег, был примером для студентов. Будучи требовательным к себе и другим, он всегда оставался доброжелательным, простым в общении, готовым оказать профессиональную и человеческую помощь, всегда умел поделиться оптимизмом и неиссякаемой жизненной и творческой энергией.

Выражаем глубокие искренние соболезнования семье и близким в связи с кончиной этого достойного человека.

Светлая память о **Вячеславе Владимировиче** – добром, отзывчивом, жизнерадостном человеке – навсегда сохранится в наших сердцах.

*Коллектив физико-технического факультета
Донецкого национального университета*



Борис Владимирович Бондарев
(27.03.1945 – 18.06.2020)

18 июня 2020 года после тяжелой продолжительной болезни скончался почетный профессор Донецкого Национального Университета, заведующий кафедрой теории вероятностей и математической статистики **Борис Владимирович Бондарев**.

Борис Владимирович родился 27 марта 1945 года в селе Турмадеево Ермишинского района Рязанской области. В 1964 году с золотой медалью окончил среднюю школу и поступил на механико-математический факультет Ростовского-на-Дону государственного университета, который окончил в 1969 году по специальности «Математика».

Во время обучения в Ростовском-на-Дону государственном университете принимал участие в работе межфакультетской группы «Нейрокибернетика». В то время научным консультантом **Б. В. Бондарева** был известнейший специалист в области нейрокибернетики профессор А. Б. Коган (впоследствии директор НИИ нейрокибернетики при Ростовском-на-Дону государственном университете). А. Б. Коган привлек **Бориса Владимировича** к исследованию нейронных сетей, при изучении которых был широко задействован аппарат теории случайных процессов, что, видимо, и определило направление научных интересов Бориса Владимировича: теория вероятностей, математическая статистика, теория случайных процессов и их применения в самых различных отраслях науки и техники. С тех пор «стохастика» присутствовала практически в любом научном исследовании **Б. В. Бондарева**. В 1968 году он был направлен для написания дипломной работы в г. Донецк, куда в то время переехал из Киева известный специалист в области теории вероятностей член-корреспондент Национальной академии наук Украины, профессор И. И. Гихман.

После окончания университета в 1969 году **Борис Бондарев** был принят в аспирантуру в отдел теории вероятностей и математической статистики Института

прикладной математики и механики НАН Украины (г. Донецк). Вся его дальнейшая деятельность связана с Донецким национальным университетом: с 1972 года – старший научный сотрудник НИЧ; с февраля 1973 года – ассистент кафедры алгебры и теории вероятностей, старший преподаватель той же кафедры, доцент.

После защиты в 1993 г. докторской диссертации «Неасимптотические методы статистики случайных процессов» **Б. В. Бондарев** работал профессором кафедры теории вероятностей и математической статистики, а с 1996 г. – заведующим кафедрой алгебры и теории вероятностей.

В 1995 году по инициативе и под непосредственным руководством профессора **Бондарева Б. В.** была открыта новая специализация «Актuarная и финансовая математика» (АФМ). Непосредственно профессором **Б. В. Бондаревым** подготовлено и осуществлено в 1999 г. преобразование специализации «АФМ» на математическом факультете ДонНУ в специальность «Статистика» по двум специализациям «АФМ» и «Математическая экономика». Профессор **Бондарев Б. В.** в соавторстве со своими учениками активно работал над созданием учебно-методической литературы для студентов специальности «Статистика». Начиная с 1996 года издаются учебные пособия: «Введение в финансовую математику», «Финансовая математика», «Теория вероятностей и математическая статистика», «Сборник задач по финансово-экономическим расчетам», «Инвестиции», «Математическая теория» (с грифом МОН Украины), «Математические модели в страховании» (с грифом МОН Украины), «Облигации. Математическая теория» (с грифом МОН Украины). За период существования кафедры ТВМС преподавателями под руководством **Бондарева Б. В.** разработано более 40 новых общих и специальных курсов. С 2000 г. по 2014 г. на кафедре дважды в год издавался научный журнал «Прикладная статистика. Актuarная и финансовая математика». Главным редактором этого журнала был профессор **Бондарев Б. В.** Под руководством **Бондарева Б. В.** защищено 15 кандидатских диссертаций и еще 5 работ подготовлены к защите.

Б. В. Бондарев является автором более двухсот пятидесяти научных работ в области теории вероятностей и её применений, множества учебных пособий, среди которых учебники с грифом Министерства науки и образования. **Б. В. Бондарев** награжден знаком «Отличник образования Украины» и орденом «За заслуги» III-й степени (2013 г.), избран почетным профессором ДонНУ (2013 г.)

Борис Владимирович был широко одаренным человеком, яркой творческой личностью. Прекрасно играл на нескольких музыкальных инструментах, обладал изумительным лирическим баритоном. Талантливо исполнял песни под гитару, в том числе и собственного сочинения.

Кафедра теории вероятностей и математической статистики и факультет математики и информационных технологий Донецкого национального университета глубоко скорбит об утрате **Бориса Владимировича**. Его вклад в развитие кафедры, факультета и Донецкого национального университета является бесценным. Выражаем глубокие искренние соболезнования близким в связи с кончиной этого достойного человека. Светлая память о **Бондареве Борисе Владимировиче**, ярком, неординарном, одаренном, сильном и мужественном человеке, навсегда сохранится в наших сердцах.

*Коллектив факультета математики и информационных технологий
Донецкого национального университета*



Фёдор Викторович Недопёкин
(12.03.1949 – 22.10.2020)

22 октября 2020 года, после тяжелой болезни, ушел из жизни заслуженный профессор Донецкого Национального Университета, заведующий кафедрой физики неравновесных процессов, метрологии и экологии имени И.Л. Повха Донецкого национального университета, доктор технических наук **Фёдор Викторович Недопёкин**.

Недопёкин Фёдор Викторович – известный ученый в области аэрогидродинамики и теплофизики. Родился в 1949 г. в городе Лисичанске Луганской области. С 1966 по 1971 г. – студент физического факультета Донецкого госуниверситета. С 1969 г. на кафедре физической гидродинамики прошёл путь от лаборанта до профессора, заведующего кафедрой.

В 1976 г. защитил кандидатскую диссертацию и в 1982 г. получил ученое звание доцента. С 1988 г. – доктор технических наук по специальности «Теплофизика и молекулярная физика», с 1991 г. – профессор кафедры «Физики неравновесных процессов».

Академик Академии наук высшей школы и Академии инженерных наук Украины. Награждён Знаком «Отличник образования», двумя Почетными грамотами от Министерства образования и науки Украины, Почетным дипломом «Лучший преподаватель ДонНУ», лауреат награды Ярослава Мудрого АН ВШ.

Недопёкин Ф.В. внёс весомый вклад в теорию моделирования гидродинамики и теплопереноса. Основное направление его научных исследований – физическое и математическое моделирование гидродинамических и теплофизических процессов в металлургических технологиях. Впервые с единых позиций теплофизики кристаллизации бинарных расплавов им исследованы и установлены закономерности гидродинамических и теплообменных процессов.

Под руководством **Федора Викторовича** предложена и реализована методика проведения автоматизированного вычислительного эксперимента для решения задачи оптимального управления тепловым процессом во время формирования слитков и отливок.

Фёдор Викторович являлся членом двух специализированных ученых советов по защите кандидатских и докторских диссертаций, научным руководителем госбюджетной НИР, членом редакционных коллегий четырех научных журналов, автором 500 работ научного и учебно-методического характера, в том числе 14 научных монографий и 20 учебных пособий, 6 патентов и 2 свидетельств авторского права, соавтором учебника «Затвердевание металлов и их композиций», отмеченного Государственной премией в 2013 г. Под его научным руководством защитилось 5 кандидатов и 2 доктора наук.

Фёдор Викторович Недопёкин пользовался большим авторитетом среди коллег, был примером для студентов. Будучи требовательным к себе и другим, он всегда оставался доброжелательным, простым в общении, готовым оказать профессиональную и человеческую помощь, умел поделиться оптимизмом и неиссякаемой жизненной и творческой энергией.

Выражаем глубокие искренние соболезнования семье и близким в связи с кончиной этого достойного человека. Светлая память о **Фёдоре Викторовиче** – добром, отзывчивом, жизнерадостном человеке – навсегда сохранится в наших сердцах.

*Коллектив физико-технического факультета
Донецкого национального университета*

Научное издание

**Вестник Донецкого национального университета.
Серия А: Естественные науки**

2020. – № 3-4

Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

Адрес редакции:

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
ул. Университетская, 24,
83001, г. Донецк, ДНР.
Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92
E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>

Подписано в печать 29.12.2020 г.
Формат 60×84/8. Бумага офсетная.
Печать – цифровая. Усл. печ. л. 14,23.
Тираж 100 экз. Заказ № 20дек126.

Издательство ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24.
Тел.: (062) 302-92-27.

Свидетельство о внесении субъекта издательской деятельности
в Государственный реестр
серия ДК № 1854 от 24.06.2004 г.