

ISSN 2415-7058

Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ
*Основан
в 1997 году*

Серия А
**Естественные
науки**

3/2023

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 хим. наук, доц. **Н.И. Белая**; канд. хим. наук, доц. **А.В. Белый**; д-р философии, проф. **С.В. Белый** (Тройский университет, США); 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, доц. **А.В. Зыза**; д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р физ.-мат. наук, доц. **С.А. Мельник**; 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**; канд. биол. наук, доц. **А.И. Сафонов**; 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**.

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. Bespalova**.

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 chem., docent **N.I. Belaya**; Cand. of chem., docent **A.V. Belyj**; Dr. of philosophy, prof. **S.V. Belyi** (Troy University, USA); 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., docent **A.V. Zyza**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of phys. and math., docent **S.A. Melnik**; 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**; Cand. of biol., docent **A.I. Safonov**; 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**.

Адрес редакции: ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»
ул. Университетская, 24, г. Донецк, ДНР, РФ.

Тел: +7 (856) 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» (далее – Журнал) 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.

В соответствии с письмом Минобрнауки России от 19.04.2023 г. № МН-3/3658 Журнал признается соответствующим требованиям, установленным Министерством науки и высшего образования РФ, к рецензируемым научным изданиям, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций, до 31 декабря 2023 г.

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.).

*Издается по решению Ученого совета ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»
Протокол № 9 от 29.09.2023 г.*

© ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», 2023

Вестник Донецкого национального университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В 1997 ГОДУ

Серия А. Естественные науки

№ 3

Донецк 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Механика

- Калоеров С.А., Сороштанов А.В. Решение задачи о поперечном изгибе полуплоскости с отверстиями и трещинами 3

Химические науки

- Бахтин С.Г., Синельникова М.А. Стереохимические закономерности синтеза *транс*-2,3-дифенилоксирана и кинетика его взаимодействия с уксусной кислотой 21
- Белоусова Е.Е., Хомутова Е.В., Яблочкова Н.В. Условия синтеза изополимолибдатов гольмия и иттрия из водно-диметилформамидных растворов 32
- Лыга Р.И., Мальцева Н.А., Михальчук В.М., Глазунова В.А., Чабак И.Е. Формирование, структура и свойства эпоксидно-титаноксидных композитов аминного отверждения 43
- Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Алемасова Н.В. Синтез и термолит вольфрамфосфатокобальтатов и вольфрамфосфатоникелатов натрия и аммония 54

Биологические науки

- Сафонов А.И., Глухов А.З. Фитомониторинг антропогенно измененной среды: формализация терминологии и реализация на практике 62
- Сыщиков Д.В., Штирц Ю.А. Оценка подобию иллювиального горизонта почв северной части Шахтерского района ДНР на основе гранулометрического состава 71
- Фрунзе О.В., Кузьменко М.С. Влияние ионов цинка на морфометрические показатели декоративных травянистых растений 76
- Чемерис О.В. Активность целлюлозолитических ферментов штаммов *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. при твердофазном культивировании на отходах кукурузы 84

Bulletin of Donetsk National University

SCIENTIFIC JOURNAL

FOUNDED IN 1997

Series A. Natural Sciences

No 3

Donetsk 2023

CONTENTS

Mechanics

- Kaloerov S.A., Seroshtanov A.V.* Solving the problem of transverse bending of a half-plane with holes and cracks 3

Chemical sciences

- Bakhtin S.G., Sinel'nikova M.A.* Stereochemical regularities of the synthesis of *trans*-2,3-diphenyloxirane and the kinetics of its interaction with acetic acid 21
- Belousova E.E., Khomutova E.V., Yablochkova N.V.* Conditions for synthesis of holmium and yttrium isopolymolybdates from aqueous - dimethylformamide solutions 32
- Lyga R.I., Maltseva N.A., Mikhal'chuk V.M., Glazunova V.A., Chabak I.E.* Formation, structure and properties of amine-cured epoxy-titanium oxide composites 43
- Moroz Ya.A., Lozinskii N.S., Alemasova N.V.* Synthesis and thermolysis of sodium and ammonium tungstenphosphatecobaltates and tungstenphosphenickelates 54

Biological sciences

- Safonov A.I., Glukhov A.Z.* Phytomonitoring of an anthropogenically altered environment: formalization of terminology and implementation in practice 62
- Syshchykov D.V., Shtirts Yu.A.* Evaluation of the similarity of the illuvial horizon of soils in the northern part of the Shakhtersky district of the DPR on the basis of the particular composition 71
- Frunze O.V., Kuzmenko M.S.* Influence of zinc ions on morphometric parameters of ornamental herbaceous plants 76
- Chemeris O.V.* Activity of cellulolytic enzymes of *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. strains in solid-state cultivation on corn waste 84

МЕХАНИКА

УДК 539.3

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ПОПЕРЕЧНОМ ИЗГИБЕ ПОЛУПЛОСКОСТИ
С ОТВЕРСТИЯМИ И ТРЕЩИНАМИ

© 2023. С.А. Калоеров, А.В. Сероштанов

Решена задача об изгибе тонкой анизотропной плиты в виде многосвязной полуплоскости с произвольными отверстиями и прямолинейными трещинами. При этом функции, голоморфные вне контуров отверстий и трещин, включая бесконечно удаленную точку, разлагаются в ряды Лорана по отрицательным степеням переменных, а функции, голоморфные в соответствующих нижних полуплоскостях обобщенных комплексных переменных, методом интегралов типа Коши выражаются через комбинации сопряженных к указанным функциям. При таком подходе полученные суммарные функции точно удовлетворяют граничным условиям на прямолинейной границе полуплоскости, неизвестные коэффициенты указанных рядов функций определяются из граничных условий на контурах отверстий, которые в работе удовлетворяются обобщенным методом наименьших квадратов, приводящим задачу к переопределенной системе линейных алгебраических уравнений, решаемой методом сингулярного разложения. Как частный случай рассматривалась изотропная плита с отверстиями и трещинами. Описаны результаты численных исследований напряженно-деформированного состояния полуплоскости с круговым отверстием или трещиной, с круговым отверстием и трещиной в перемычке, в том числе выходящей из контура отверстия. Изучены закономерности изменения напряженно-деформированного состояния плиты в зависимости от ее материала и геометрических характеристик отверстий и трещин.

Ключевые слова: Тонкая анизотропная плита, полуплоскость, отверстия, трещины, комплексные потенциалы, интегралы типа Коши, обобщенный метод наименьших квадратов, концентрация изгибающих моментов, коэффициенты интенсивности моментов.

Введение. Широкое применение в качестве элементов конструкций современной науки и техники получили тонкие анизотропные пластинки с отверстиями и трещинами. Под различными внешними воздействиями около этих отверстий возникает высокая концентрация напряжений, что нужно учитывать при проектировании и эксплуатации конструкций. Поэтому нужно иметь эффективные методы определения напряженного состояния многосвязных пластин. Достаточно эффективными в этом отношении оказываются методы, использующие комплексные потенциалы Лехницкого С. Г. [1]. Как показывают исследования, особенно высокая концентрация напряжений возникает около отверстий и трещин вблизи прямолинейной границы многосвязной полуплоскости. И в этом случае самым лучшим способом удовлетворения граничным условиям на прямолинейной границе является метод интегралов типа Коши. Первые же случаи использования этого метода для анизотропной полуплоскости [2, 3] дали возможность решить широкий класс задач. Это подтвердили и дальнейшие исследования по концентрации напряжений в полуплоскости с отверстиями и трещинами [4, 5]. Часто полуплоскость с отверстиями и трещинами как тонкая плита может находиться и в условиях поперечного изгиба. К сожалению, до сих пор такая задача в теории изгиба тонких плит не решалась.

В данной работе решается задача о поперечном изгибе тонкой анизотропной полуплоскости с отверстиями и трещинами. При удовлетворении граничным условиям на прямолинейной границе используется метод интегралов типа Коши, для удовлетворения граничным условиям на контурах отверстий и трещин используется

обобщенный метод наименьших квадратов (ОМНК) [6, 7]. Описаны результаты численных исследований напряженно-деформированного состояния (НДС) плиты в виде полуплоскости с круговым отверстием или трещиной, с круговым отверстием и трещиной в перемычке, в том числе выходящей из контура отверстия. Исследованиями изучены закономерности изменения НДС в зависимости от материала плиты и геометрических характеристик отверстий и трещин. Как частный случай рассматривалась изотропная плита с отверстиями и трещинами.

Постановка и решение задачи. Пусть бесконечная анизотропная тонкая плита занимает многосвязную нижнюю полуплоскость S^- с прямолинейной границей L^+ и произвольно расположенными внутренними эллиптическими отверстиями с контурами L_l и полуосями a_l, b_l ($l = \overline{1, \mathcal{L}}$) (рис. 1). Выберем основную систему координат Oxy с началом в произвольной точке полуплоскости на расстоянии h^+ от прямолинейной границы L^+ и осью Ox , параллельной этой границе. На конечном отрезке $[c, d]$ прямолинейной границы действуют внешние изгибающие усилия и моменты; контуры отверстий находятся под действием изгибающих моментов и поперечных усилий, главные векторы и моменты которых равны нулю на каждом из них, или контуры жестко подкреплены; на бесконечности действуют изгибающие моменты и в силу незагруженности прямолинейной границы здесь заданы моменты M_x^∞ , а остальные моменты равны нулю, т. е. $M_y^\infty = H_{xy}^\infty = 0$.

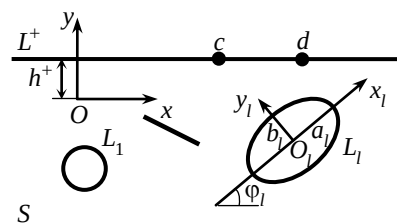


Рис. 1

Отнесем эллипсы L_l к локальным системам координат $O_l x_l y_l$ с началами в их центрах и направлениями осей Ox_l вдоль полуосей эллипсов a_l , так что в системе $O_l x_l y_l$ параметрическое уравнение эллипса L_l будет таким:

$$x_l = a_l \cos \theta, \quad y_l = b_l \sin \theta, \quad (1)$$

а в основной системе координат Oxy оно имеет вид

$$\begin{aligned} x &= x_{0l} + x_l \cos \varphi_l - y_l \sin \varphi_l, \\ y &= y_{0l} + x_l \sin \varphi_l + y_l \cos \varphi_l, \end{aligned} \quad (2)$$

где θ – параметр параметрического задания эллипса, изменяющийся от 0 до 2π ; x_{0l}, y_{0l} – координаты начала локальной системы координат $O_l x_l y_l$ в основной системе координат Oxy ; φ_l – угол между направлениями осей Ox и Ox_l , отсчитываемый от оси Ox против часовой стрелки. При этом некоторые из эллипсов могут быть прямолинейными разрезами, а при наличии отверстий с криволинейными контурами последние аппроксимируются совокупностями дуг эллипсов или берегов разрезов.

Если задачу об изгибе рассматриваемой полуплоскости решать с использованием комплексных потенциалов теории изгиба тонких плит [8], то она сводится к нахождению из соответствующих граничных условий функций $W'_k(z_k)$ ($k = 1, 2$) обобщенных комплексных переменных

$$z_k = x + \mu_k y, \quad (3)$$

где μ_k – корни характеристического уравнения

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

$D_{ij} = b_{ij}D_0$ – жесткости плиты;

$$\begin{aligned} b_{11} &= \frac{1}{\Delta}(a_{22}a_{66} - a_{26}^2), & b_{12} &= \frac{1}{\Delta}(a_{16}a_{26} - a_{12}a_{66}), \\ b_{16} &= \frac{1}{\Delta}(a_{12}a_{26} - a_{16}a_{22}), & b_{22} &= \frac{1}{\Delta}(a_{11}a_{66} - a_{16}^2), \\ b_{26} &= \frac{1}{\Delta}(a_{12}a_{16} - a_{26}a_{11}), & b_{66} &= \frac{1}{\Delta}(a_{11}a_{22} - a_{12}^2); \\ \Delta &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{16} \\ a_{12} & a_{22} & a_{26} \\ a_{16} & a_{26} & a_{66} \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

a_{ij} – коэффициенты деформации материала плиты из уравнений закона Гука;

$D_0 = \frac{2}{3}h^3$; h – толщина плиты;

При этом на контурах плиты функции $W'_k(z_k)$ должны удовлетворять граничным условиям [8]

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 g_{ikl} W'_k(t_k) = f_{il}(t) \quad (i=1,2), \quad (5)$$

в которых

$$\begin{aligned} (g_{1kl}, g_{2kl}) &= (p_k / \mu_k, q_k), \\ p_k &= D_{11} + 2D_{16}\mu_k + D_{12}\mu_k^2, \\ q_k &= D_{12} + 2D_{26}\mu_k + D_{22}\mu_k^2, \end{aligned}$$

если на контур L_l загружен, и

$$(g_{1kl}, g_{2kl}) = (1, \mu_k),$$

когда контур жестко подкреплен; $f_{il}(t)$ – функции, зависящие от способа загрузки или подкрепления контура.

В рассматриваемом случае комплексные потенциалы имеют вид [8]

$$W'_k(z_k) = \Gamma_k z_k + W'_{k0}(z_k) + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} W'_{kl}(z_k), \quad (6)$$

где Γ_k – постоянные, определяемые из решения системы линейных алгебраических уравнений

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \left(p_k, q_k, r_k, \frac{1}{\mu_k} \right) \Gamma_k = (-M_x^\infty, -M_y^\infty, -H_{xy}^\infty, 0), \quad (7)$$

$W'_{k0}(z_k)$ – функции, голоморфные в нижних полуплоскостях S_k^- , получаемых из заданной области S^- аффинными преобразованиями (3); $W'_{kl}(z_k)$ – функции, голоморфные вне контуров L_{kl} областей S_k^- , соответствующих эллипсам L_l области S^- при аффинных преобразованиях (3). Для построения указанных функций используем конформные отображения.

Отобразим конформно внешности единичных кругов $|\zeta_{kl}| \geq 1$ на внешности эллипсов L_{kl} , используя формулы [9]

$$z_k = z_{kl} + R_{kl} \left(\zeta_{kl} + \frac{m_{kl}}{\zeta_{kl}} \right), \quad (8)$$

где

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

После этих конформных отображений функции $W'_{kl}(z_k)$ ($l = \overline{1, \mathcal{L}}$), голоморфные вне отверстий с контурами L_{kl} , в областях переменных ζ_{kl} будут голоморфными вне единичных кругов $|\zeta_{kl}| \geq 1$, включая бесконечно удаленную точку, и их можно разложить в ряды Лорана по отрицательным степеням ζ_{kl} , т. е.

$$W'_{kl}(z_k) = \sum_{n=1}^{\infty} a_{kln} \varphi_{kln}(z_k), \quad (9)$$

где

$$\varphi_{kln}(z_k) = \frac{1}{\zeta_{kl}^n(z_k)} \quad (l = \overline{1, \mathcal{L}});$$

a_{kln} – неизвестные коэффициенты рядов.

Для прямолинейной границы (для этого случая коэффициенты перед комплексными потенциалами в граничных условиях и правые части последних обозначим индексом нуль вверху), в граничных условиях имеем

$$g_{1kl} = g_{1k}^0 = \frac{p_k}{\mu_k}, \quad g_{2kl} = g_{2k}^0 = q_k.$$

Тогда граничные условия на прямолинейной границе можно записать в виде системы

$$\begin{aligned} g_{1k}^0 W'_k(t_k) + g_{1k+1}^0 W'_{k+1}(t_{k+1}) &= f_1^0(t) - \overline{g_{1k}^0} \overline{W'_k(t_k)} - \overline{g_{1k+1}^0} \overline{W'_{k+1}(t_{k+1})}, \\ g_{2k}^0 W'_k(t_k) + g_{2k+1}^0 W'_{k+1}(t_{k+1}) &= f_2^0(t) - \overline{g_{2k}^0} \overline{W'_k(t_k)} - \overline{g_{2k+1}^0} \overline{W'_{k+1}(t_{k+1})}. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь и далее k – индекс, принимающий значения 1, 2, причем значения индекса $k+1$, при $k=2$, формально полагаются равными 1.

Решая систему (10), найдем равенства

$$W'_k(t_k) = f_k(t) - \overline{r_{kk}} \overline{W'_k(t_k)} - \overline{r_{kk+1}} \overline{W'_{k+1}(t_{k+1})} = f_k(t) - \sum_{j=1}^2 \overline{r_{kk+j-1}} \overline{W'_{k+j-1}(t_k)}, \quad (11)$$

в которых

$$\overline{r_{kk}} = \frac{\overline{g_{1k} g_{2k+1}} - \overline{g_{2k} g_{1k+1}}}{\overline{g_{1k} g_{2k+1}} - \overline{g_{2k} g_{1k+1}}}, \quad \overline{r_{kk+1}} = \frac{\overline{g_{2k+1} g_{1k+1}} - \overline{g_{1k+1} g_{2k+1}}}{\overline{g_{2k} g_{1k+1}} - \overline{g_{1k} g_{2k+1}}}$$

или

$$\overline{r_{kk+j-1}} = \frac{\overline{g_{jk}^0 g_{j+1k+1}^0} - \overline{g_{j+1k}^0 g_{jk+1}^0}}{\overline{g_{jk}^0 g_{j+1k+1}^0} - \overline{g_{j+1k}^0 g_{jk+1}^0}};$$

$$f_k(t) = \sum_{j=1}^2 \frac{f_j^+(t) g_{jk+1}^0}{\overline{g_{j+1k}^0 g_{jk+1}^0} - \overline{g_{jk}^0 g_{j+1k+1}^0}}.$$

Для точек прямолинейной границы L^+ имеем

$$\begin{aligned} x &= t, \quad y = h^+, \quad z = x + iy = t + i h^+, \\ z_k &= t_k = x + \mu_k y = t + \mu_k h^+, \\ \overline{t_k} &= t + \overline{\mu_k} h^+ = t + \mu_k h^+ + (\overline{\mu_k} - \mu_k) h^+ = t_k + (\overline{\mu_k} - \mu_k) h^+, \\ \overline{t_{k+1}} &= t + \overline{\mu_{k+1}} h^+ = t + \mu_k h^+ + (\overline{\mu_{k+1}} - \mu_k) h^+ = t_k + (\overline{\mu_{k+1}} - \mu_k) h^+. \end{aligned} \quad (12)$$

Подставив функции (6) в граничные условия (11) на прямолинейной границе L^+ , получим

$$\begin{aligned} W'_{k0}(t_k) + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} W'_{kl}(t_k) &= \\ &= f_k(t) - \overline{r_{kk}} \left(\overline{W'_{k0}(t_k)} + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \overline{W'_{kl}(t_k)} \right) - \overline{r_{kk+1}} \left(\overline{W'_{k+1,0}(t_k)} + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \overline{W'_{k+1,l}(t_k)} \right). \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь учтено, что на основе системы уравнений (7)

$$\Gamma_k t_k - \overline{r_{kk}} \overline{\Gamma_k t_k} - \overline{r_{kk+1}} \overline{\Gamma_{k+1} t_{k+1}} = 0.$$

На прямолинейной границе для граничных значений сопряженных величин имеем

$$\begin{aligned} \overline{W'_{k+j-1,0}(t_{k+j-1})} &= \overline{W'_{k+j-1,0}(t_{k+j-1})} = \overline{W'_{k+j-1,0}(t_k + (\overline{\mu_{k+j-1}} - \mu_k) h^+)} \\ \overline{W'_{k+j-1l}(t_{k+j-1})} &= \overline{W'_{k+j-1l}(t_{k+j-1})} = \overline{W'_{k+j-1l}(t_k + (\overline{\mu_{k+j-1}} - \mu_k) h^+)} = \\ &= W'_{k+j-1l}(t_k) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\overline{a_{k+j-1ln}}}{\left[\zeta_{k+j-1l}^+(t_k + (\overline{\mu_{k+j-1}} - \mu_k) h^+) \right]^n} \quad (j=1, 2). \end{aligned}$$

Кроме того, в конформных отображениях (8) при переходе к сопряженным величинам и замене граничных значений по формулам (12) для граничных значений переменных находим

$$\bar{z}_{k+j-1} = t_k + \left(\overline{\mu_{k+j-1}} - \mu_k \right) h^+ = \overline{z_{k+j-1l}} + \overline{R_{k+j-1l}} \left(\zeta_{k+j-1l}^+ + \frac{\overline{m_{k+j-1l}}}{\zeta_{k+j-1l}^+} \right) \quad (j = 1, 2).$$

Заменяя в этих соотношениях граничные значения t_k переменными z_k , приходим к конформным отображениям

$$z_k = -(\overline{\mu_{k+j-1}} - \mu_k) h^+ + \overline{z_{k+j-1l}} + \overline{R_{k+j-1l}} \left(\zeta_{k+j-1l}^+ + \frac{\overline{m_{k+j-1l}}}{\zeta_{k+j-1l}^+} \right) \quad (j = 1, 2), \quad (14)$$

где переменная $\bar{\zeta}$ для лучшего восприятия заменена на ζ^+ , что подчеркивает ее происхождение от условий на границе L^+ .

Можно показать, что равенства (14) представляет из себя конформные отображения внешности единичных кругов $|\zeta_{k+j-1l}^+| \geq 1$ на внешности контуров L_{k+j-1l}^+ верхней (относительно границы L^+) полуплоскости S_k^+ переменной z_k . Например, в случае ортотропной полуплоскости, когда комплексные параметры являются чисто мнимыми ($\mu_k = i\beta_k$), эти контуры будут эллипсами L_{k+j-1l}^+ симметричными эллипсам L_{k+j-1l} полуплоскостей S_k^- . Следовательно, функции $W_{k+j-1l}'^+(z_k)$ являются функциями, голоморфными вне контуров L_{k+j-1l}^+ верхних полуплоскостей S_k^+ (а следовательно, они голоморфны в нижних полуплоскостях S_k^-) и для них имеют место разложения в ряды Лорана вида

$$W_{k+j-1l}'^+(z_k) = \sum_{n=1}^{\infty} \overline{a_{k+j-1ln}} \varphi_{k+j-1ln}^+(z_k), \quad (15)$$

где

$$\varphi_{k+j-1ln}^+(z_k) = \frac{1}{\left(\zeta_{k+j-1l}^+ \right)^n},$$

ζ_{k+j-1l}^+ – переменные, определяемые из конформных отображений (14).

Исходя из указанных свойств входящих в условия (13) функций, умножив обе части этих условий на ядро Коши $\frac{1}{2\pi i} \frac{1}{t - z_k}$ и вычислив интегралы типа Коши от них по бесконечной прямой L^+ , получим

$$W_{k0}'(z_k) = F_k^+(z_k) - \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \left[\overline{r_{kl}} W_{kl}'^+(z_k) + \overline{r_{k+1l}} W_{k+1l}'^+(z_k) \right],$$

где

$$F_k^+(z_k) = \frac{1}{2\pi i} \int_c \frac{f_k(t) dt}{t - z_k}.$$

Подставив это значение функции $W'_{k0}(z_k)$ в (6), для комплексных потенциалов получим

$$W'_k(z_k) = \Gamma_k z_k + F_k^+(z_k) + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \left[W'_{kl}(z_k) - \overline{r_{kk}} W'_{kl}{}^+(z_k) - \overline{r_{kk+1}} W'_{k+1l}{}^+(z_k) \right],$$

а затем на основе разложений (9) и (15) будем иметь выражение

$$W'_k(z_k) = \Gamma_k z_k + F_k^+(z_k) + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_{kln} \varphi_{kln}(z_k) - \overline{r_{kk}} \psi_{kln}(z_k) \overline{a_{kln}} - \overline{r_{kk+1}} \psi_{k+1ln}(z_k) \overline{a_{k+1ln}} \right], \quad (16)$$

в котором

$$\varphi_{kln}(z_k) = \frac{1}{\zeta_{kl}^n}, \quad \psi_{kln}(z_k) = \frac{1}{(\zeta_{kl}^+)^n}.$$

Функции (16) точно удовлетворяют граничным условиям на прямолинейной границе. Но они содержат неизвестные коэффициенты рядов a_{kln} . Для определения этих коэффициентов используем граничные условия (5) на контурах отверстий, предварительно продифференцировав их, чтобы исключить входящие в их правые части постоянные. Имеем

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 g_{ikl} \delta_{k,s} W_k''(t_k) = \frac{df_{il}(t)}{ds}, \quad (17)$$

где $\delta_{k,s} = \frac{dt_k}{ds} = \frac{x' + \mu_k y'}{\sqrt{x'^2 + y'^2}}$; x' , y' – производные переменных (2) по параметру θ

параметрического задания эллипсов (1); s – длина дуги контура, обходимого против часовой стрелки;

$$W_k''(z_k) = \Gamma_k + F_k'^+(z_k) + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_{kln} \varphi'_{kln}(z_k) - \overline{r_{kk}} \psi'_{kln}(z_k) \overline{a_{kln}} - \overline{r_{kk+1}} \psi'_{k+1ln}(z_k) \overline{a_{k+1ln}} \right], \quad (18)$$

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

$$\psi'_{k+j-1ln}(z_k) = -\frac{n}{(\zeta_{k+j-1l}^+)^{n-1} R_{k+j-1l}\left((\zeta_{k+j-1l}^+)^2 - \overline{m_{k+j-1l}}\right)} \quad (j=1, 2).$$

Граничным условиям (17) на контурах отверстий будем удовлетворять обобщенным методом наименьших квадратов [6, 7, 10, 11]. Для этого выберем на каждом из контуров L_p области S^- систему точек $M_{pm}(x_{pm}, y_{pm})$ ($p = \overline{1, \mathcal{L}}, m = \overline{1, M_p}$), в которых удовлетворим соответствующим граничным условиям, подставив в них функции (18). Тогда для определения неизвестных постоянных a_{kln} получим следующую систему линейных алгебраических уравнений:

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} g_{ikp} \delta_{k,s} \left[a_{kln} \varphi'_{kln}(t_{kpm}) - \overline{r_{kk}} \psi'_{kln}(t_{kpm}) \overline{a_{kln}} - \right. \\ \left. - \overline{r_{kk+1}} \psi'_{k+1ln}(t_{kpm}) \overline{a_{k+1ln}} \right] = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 g_{ikp} \delta_{k,s} \left[\Gamma_k + F_k'^+(t_{kpm}) \right] \\ (i = 1, 2; p = \overline{1, \mathcal{L}}; m = \overline{1, M_p}). \quad (19)$$

Кроме уравнений (19), для каждого контура отверстия должны выполняться уравнения

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^2 i a_{kp1} = 0 \quad (p = \overline{1, \mathcal{L}}), \quad (20)$$

следующие из условия однозначности прогиба при полном обходе контуров L_p .

Систему (19), дополненную уравнениями (20), будем решать методом сингулярного разложения [12, 13]. После нахождения псевдорешений этой системы постоянные a_{kln} , а следовательно и функции $W'_k(z_k)$, будут известными и по ним можно вычислять основные изгибающие и крутящий моменты, а также перерезывающие силы по формулам [8]

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

в которые, кроме приведенных выше коэффициентов входят

$$r_k = D_{16} + 2D_{66}\mu_k + D_{26}\mu_k^2, \\ s_k = -D_{16} - (D_{12} + 2D_{66})\mu_k - 3D_{26}\mu_k^2 - D_{22}\mu_k^3 = \\ = \frac{D_{11}}{\mu_k} + 3D_{16} + (D_{12} + 2D_{66})\mu_k + D_{26}\mu_k^2,$$

причем, как видно,

$$s_k - r_k = p_k / \mu_k, \quad s_k + r_k = -q_k \mu_k.$$

По основным моментам можно найти также моменты на произвольных площадках с нормалью n и касательной s , используя формулы

$$\begin{aligned}
M_n &= M_x \cos^2 nx + M_y \cos^2 ny + 2H_{xy} \cos nx \cos ny, \\
M_s &= M_x \cos^2 ny + M_y \cos^2 nx - 2H_{xy} \cos nx \cos ny; \\
H_{ns} &= (M_y - M_x) \cos nx \cos ny + H_{xy} (\cos^2 nx - \cos^2 ny).
\end{aligned}$$

При этом, если некоторый эллипс L_l переходит в прямолинейный разрез-трещину, то для его концов можно вычислить также коэффициенты интенсивности моментов (КИМ), используя известные формулы [14]

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

в которых

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

Решение некоторых частных задач. Приведенный подход был использован для решения различных частных задач. Исследования проводились для пластин из изотропного материала алюминий (материал М1) [15] и сильно анизотропного материала («степень анизотропии» материала характеризуется степенью отличия отношения a_{11}/a_{22} от 1)

углепластик HMS/DX209 [16] с жесткими волокнами вдоль оси Ox (материал М2) или вдоль оси Oy (материал М22). Технические постоянные этих материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Технические постоянные некоторых материалов

Материал	E_1 , МПа	E_2 , МПа	G_{12} , МПа	ν_{21}
М1	71000	71000,5	28400	0,2500
М2	188800	6000	2700	0,3000
М22	6000	188800	2700	0,0095

Заметим, что по техническим постоянным коэффициенты деформации вычисляются по формулам

$$a_{11} = \frac{1}{E_1}, \quad a_{22} = \frac{1}{E_2}, \quad a_{12} = -\frac{\nu_{12}}{E_2} = -\frac{\nu_{21}}{E_1}, \quad a_{66} = \frac{1}{G_{12}}.$$

Также отметим, что для изотропного материала М1 постоянная E_2 принята несколько отличной от истинного значения, чтобы изотропную пластинку рассматривать как анизотропную и использовать приведенное выше решение, иначе при $E_2 = E_1$ корни μ_k характеристического уравнения (4) были бы равны i и это не давало бы возможность проводить ряд вычислений, например, определитель системы линейных уравнений (7) был бы равен нулю. Заметим, что корни характеристического уравнения (4) для указанных материалов получились такими:

$$\begin{aligned}
\text{материал М1: } \mu_1 &= -0,0010 + 0,9999i, \quad \mu_2 = 0,0010 + 0,9999i; \\
\text{материал М2: } \mu_1 &= -1,4853 + 1,8449i, \quad \mu_2 = 1,4853 + 1,8449i; \\
\text{материал М22: } \mu_1 &= -0,2648 + 0,3289i, \quad \mu_2 = 0,2648 + 0,3289i.
\end{aligned}$$

При проведении исследований количество членов в бесконечных рядах (18) для каждого отверстия L_p и «коллокационных точек» M_p на этом контуре, для которых составлялись уравнения (19), увеличивалось до тех пор, пока граничные условия на контурах не удовлетворялись с достаточно высокой степенью точности (пока значения напряжений на площадках, касательных к контурам, не были менее 10^{-3}). В описываемых ниже случаях для такого удовлетворения граничным условиям необходимо было в указанных рядах оставлять от 10 до 150 членов, и на каждом из контуров брать от 100 до 500 «коллокационных точек». Ниже описаны некоторые из полученных результатов для пластинки из изотропного материала (M1) и сильно анизотропного материала углепластик (M2 и M22).

В табл. 2 для изгиба моментами $M_x^\infty = m_x$ полуплоскости из различных материалов с круговым отверстием радиуса a_1 (рис. 2) с точностью до множителя m_x приведены значения изгибающих моментов в некоторых характерных точках полуплоскости в зависимости от отношения c/a_1 , где c – длина перемычки между контуром отверстия и границей полуплоскости. На рис. 3 для некоторых значений c/a_1 , в зависимости от центрального угла θ , отсчитываемого от оси Ox против часовой стрелки, изображены графики распределения M_s/m_x по контуру отверстия, а на рис. 4 – для некоторых значений c/a_1 даны графики распределения M_x/m_x вдоль границы полуплоскости, причем сплошные, штриховые и пунктирные линии относятся полуплоскости из M1, M2 и M22, соответственно.

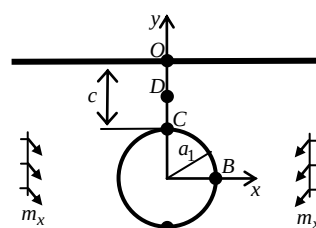


Рис. 2

Таблица 2
Значения изгибающих моментов около контура
кругового отверстия в зависимости от c/a_1

Материал	Точка	Момент	c/a_1					
			∞	2	1	0,5	0,1	0,01
M1	A	M_x	1,769	1,809	1,849	1,899	2,008	2,093
	B	M_y	0,231	0,227	0,223	0,215	0,194	0,178
	C	M_x	1,769	1,854	2,016	2,364	4,300	12,482
	D	M_x	1,000	1,338	1,661	2,138	4,213	12,456
	O	M_x	1,000	1,232	1,538	2,035	4,169	12,443
M2	A	M_x	3,793	3,889	3,991	4,128	4,471	4,845
	B	M_y	0,133	0,135	0,136	0,133	0,112	0,086
	C	M_x	3,793	3,954	4,227	4,784	8,079	26,190
	D	M_x	1,000	1,223	1,527	2,135	5,868	25,078
	O	M_x	1,000	1,034	1,106	1,312	3,948	24,003
M22	A	M_x	1,498	1,546	1,577	1,611	1,678	1,727
	B	M_y	4,175	4,385	4,185	3,776	2,735	1,991
	C	M_x	1,498	1,657	1,841	2,142	3,744	10,468
	D	M_x	1,000	1,359	1,616	1,993	3,692	10,454
	O	M_x	1,000	1,090	1,394	1,857	3,642	10,439

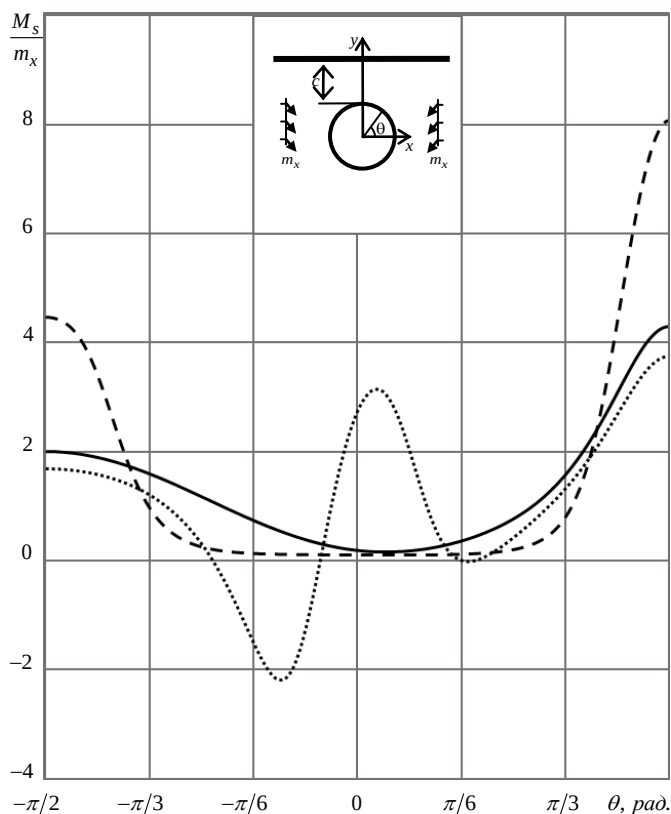


Рис. 3. Графики распределения моментов M_s / m_x около контура кругового отверстия в полуплоскости при $c / a_1 = 0,1$. Сплошные линии относятся к материалу М1, штриховые – М2, пунктирные – М22.

Как следует из табл. 2, рис. 3 и рис. 4, с приближением отверстия к прямолинейной границе значения моментов в точках перемены резко возрастают, незначительно изменяясь в остальных точках. Концентрация моментов наблюдается и вблизи точки перемены на прямолинейной границе, причем при удалении от этой точки значения моментов быстро уменьшаются, а затем растут до значения, соответствующего случаю полуплоскости без отверстия ($M_x / m_x = 1$). Последнее достигается для достаточно далеких точек от точки перемены (при $x / a_1 \geq 10$). Эта закономерность резко отличает изгиб полуплоскости от растяжения (плоская задача), когда при уменьшении длины перемены происходит уменьшение значений напряжений в точке перемены на прямолинейной границе, затем при удалении от этой точки наблюдается увеличение напряжений, затем снижение до значения в сплошной полуплоскости, причем это предельное значение достигается сравнительно быстро, при расстояниях $x / a_1 \approx 2$.

В табл. 3 для изгиба моментами $M_x^\infty = m_x$ полуплоскости с вертикальной трещиной полудлины l_1 (рис. 5) с точностью до множителя m_x приведены значения КИМ для концов E , F трещины и изгибающих моментов M_x в некоторых характерных точках полуплоскости в зависимости от отношения c / l_1 , где c – длина перемены между трещиной и границей полуплоскости. При этом характерными точками были $D(0, l_1 + c/2)$, $O(0, l_1 + c)$, $L(l_1, l_1 + c)$, $M(2l_1, l_1 + c)$.

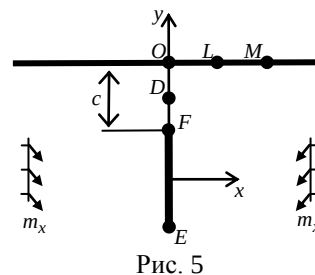


Рис. 5

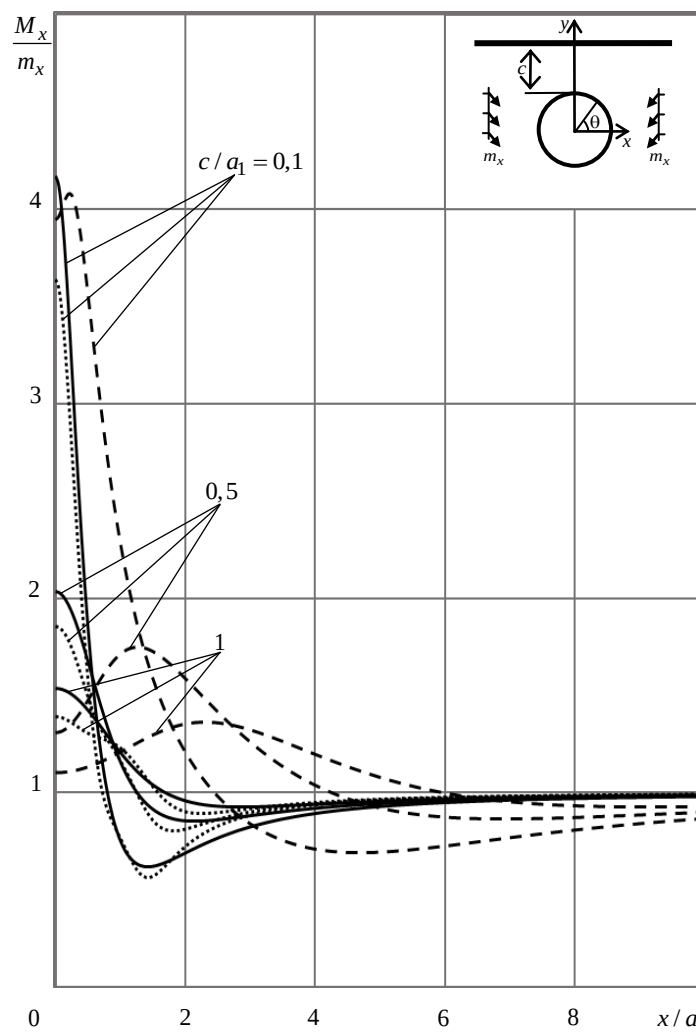


Рис. 4. Графики распределения M_x / m_x по отрезку прямолинейной границы в полуплоскости с круговым отверстием для некоторых значений c/a_1 . Сплошные, штриховые и пунктирные линии относятся к полуплоскости из материалов M1, M2 и M22 соответственно.

Таблица 3

Значения КИМ k_1 и моментов M_x / m_x в некоторых точках полуплоскости с вертикальной трещиной в зависимости от c/l_1

Материал	Точка	Величина	c/l_1					
			∞	2	1	0,5	0,1	0,01
M1	E	k_1^-	1,000	1,013	1,029	1,054	1,126	1,211
	F	k_1^+	1,000	1,018	1,050	1,117	1,503	3,030
	D	M_x	1,000	1,191	1,451	1,965	5,476	34,592
	O	M_x	1,000	1,117	1,305	1,705	4,590	28,851
	L	M_x	1,000	1,067	1,065	0,995	0,835	0,732
	M	M_x	1,000	1,010	0,970	0,933	0,887	0,855
M2	E	k_1^-	1,000	1,023	1,050	1,087	1,185	1,288
	F	k_1^+	1,000	1,032	1,084	1,182	1,663	3,372
	D	M_x	1,000	1,196	1,456	1,955	5,279	32,444

Продолжение табл. 3

M2	O	M_x	1,000	1,056	1,148	1,350	2,902	16,401
	L	M_x	1,000	1,066	1,224	1,675	1,846	1,282
	M	M_x	1,000	1,093	1,311	1,434	1,063	0,754
M22	E	k_1^-	1,000	1,023	1,050	1,087	1,185	1,288
	F	k_1^+	1,000	1,032	1,084	1,182	1,663	3,372
	D	M_x	1,000	1,196	1,456	1,955	5,279	32,444
	O	M_x	1,000	1,056	1,148	1,350	2,902	16,401
	L	M_x	1,000	1,083	0,991	0,890	0,777	0,703
	M	M_x	1,000	0,974	0,948	0,937	0,921	0,904

Как следует из данных табл. 3, при приближении трещины к границе полуплоскости значения изгибающих моментов в точках перемычки, включая точку перемычки на прямолинейной границе резко растут; вдоль прямолинейной границы уже при небольшом удалении от перемычки влияние трещины на значения моментов мало и при $x/l_1 \geq 1$ этого влияния почти нет. При приближении трещины с прямолинейной границей резко растут значения КИМ для ближайшей к полуплоскости вершины F трещины, при этом КИМ для дальней от полуплоскости вершины E изменяется незначительно.

В табл. 4 для изгиба моментами $M_x^\infty = m_x$ полуплоскости с круговым отверстием радиуса a_1 с центром на расстоянии радиуса от границы ($h^+ = 2a_1$) и вертикальной центральной трещиной длины $2l_2$ (рис. 6) с точностью до множителя m_x приведены значения коэффициентов интенсивности для вершин трещин и изгибающих моментов M_x/m_x в некоторых характерных точках полуплоскости в зависимости от отношения $2l_2/a_1$. При этом длины перемычек между трещиной и другими границами $c = (a_1 - 2l_2)/2$. На рис. 7 изображены графики распределения моментов M_s/m_x по контуру отверстия.

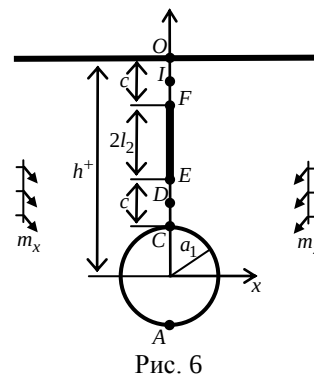


Рис. 6

Таблица 4

Значения КИМ k_1 и моментов M_x/m_x в некоторых точках полуплоскости с круговым отверстием и центральной трещиной длины $2l_2$ в перемычке в зависимости от $2l_2/a_1$

Материал	Точка	Величина	$2l_2/a_1$								
			0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
M1	E	k_1^-	0,374	0,538	0,674	0,803	0,936	1,084	1,267	1,532	2,053
	F	k_1^+	0,369	0,524	0,649	0,764	0,882	1,013	1,178	1,422	1,914
	A	M_x	1,850	1,852	1,857	1,863	1,872	1,883	1,899	1,921	1,956
	C	M_x	2,034	2,090	2,191	2,353	2,605	3,005	3,692	5,069	9,053
	D	M_x	1,854	1,965	2,135	2,379	2,730	3,260	4,134	5,837	10,690
	I	M_x	1,607	1,694	1,839	2,054	2,372	2,859	3,669	5,261	9,838
	O	M_x	1,555	1,609	1,707	1,863	2,104	2,485	3,138	4,441	8,234

Продолжение табл. 4

M2	E	k_1^-	0,350	0,511	0,653	0,795	0,952	1,139	1,385	1,758	2,479
	F	k_1^+	0,336	0,473	0,583	0,686	0,793	0,918	1,079	1,323	1,819
	A	M_x	3,994	4,002	4,017	4,040	4,072	4,117	4,181	4,279	4,451
	C	M_x	4,242	4,288	4,371	4,501	4,699	5,005	5,512	6,476	9,091
	D	M_x	2,142	2,338	2,611	2,987	3,511	4,274	5,469	7,618	13,097
	I	M_x	1,308	1,375	1,491	1,668	1,929	2,326	2,986	4,281	8,012
	O	M_x	1,113	1,137	1,180	1,248	1,356	1,528	1,826	2,435	4,248
M3	E	k_1^-	0,365	0,528	0,666	0,802	0,947	1,115	1,327	1,637	2,239
	F	k_1^+	0,360	0,513	0,641	0,763	0,830	1,044	1,237	1,525	2,094
	A	M_x	1,578	1,579	1,581	1,585	1,590	1,596	1,606	1,619	1,643
	C	M_x	1,849	1,875	1,922	1,998	2,118	2,314	2,654	3,366	5,546
	D	M_x	1,775	1,880	2,043	2,276	2,611	3,113	3,937	5,532	10,509
	I	M_x	1,528	1,611	1,751	1,959	2,263	2,726	3,491	4,985	9,256
	O	M_x	1,402	1,428	1,476	1,552	1,671	1,863	2,198	2,884	4,935

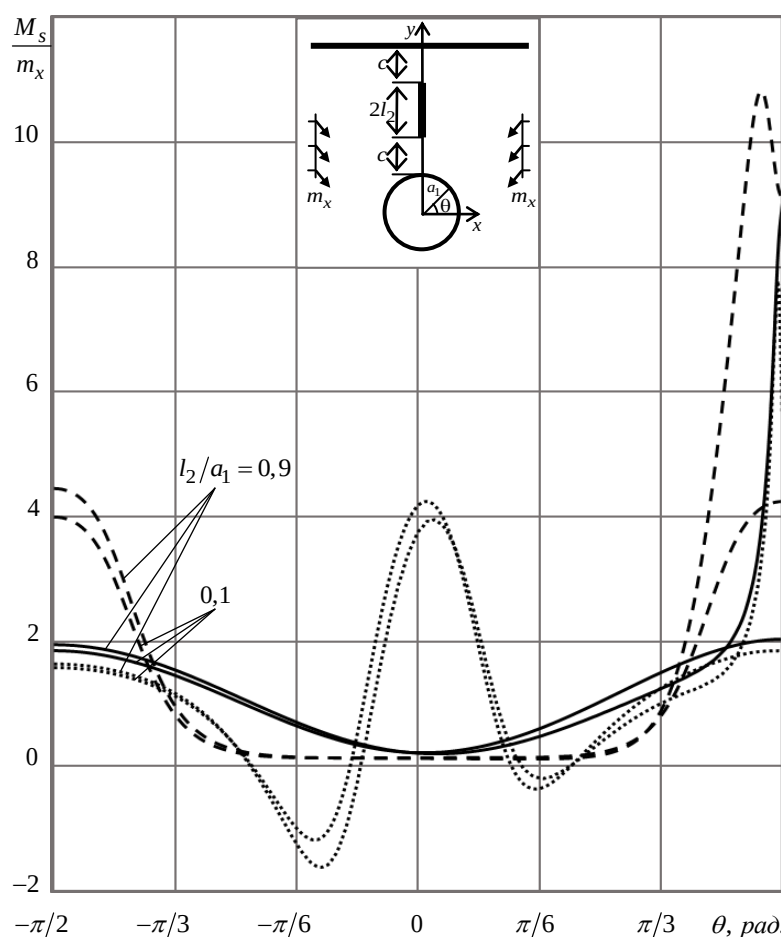


Рис. 7. Графики распределения моментов M_s / m_x около контура кругового отверстия в полуплоскости с центральной трещиной в перемычке для некоторых значений отношения l_2 / a_1 . Сплошные, штриховые и пунктирные линии относятся к материалам M1, M2 и M22 соответственно.

Как следует из данных табл. 4 и рис. 7, в случае трещины в перемычке полуплоскости с круговым отверстием с уменьшением расстояния между трещиной и другими границами (полуплоскости и контура отверстия) значения изгибающих моментов около контура отверстия и в точках перемычки и прямолинейной границы вблизи перемычки резко возрастают. В отличие от предыдущего, в этом случае значительно увеличиваются значения КИМ для обоих концов трещины.

В табл. 5 для изгиба моментами $M_x^\infty = m_x$ полуплоскости с круговым отверстием радиуса a_1 и вертикальной краевой трещиной из контура отверстия длины $l_2 = a_1$ (рис. 8) с точностью до множителя m_x в зависимости от c/a_1 , где c – длина перемычки между вершиной трещины и границей полуплоскости приведены значения КИМ для вершины трещины и изгибающих моментов M_x/m_x в некоторых характерных точках полуплоскости. На рис. 9 для некоторых значений c/a_1 изображены графики распределения моментов M_s/m_x по контуру отверстия.

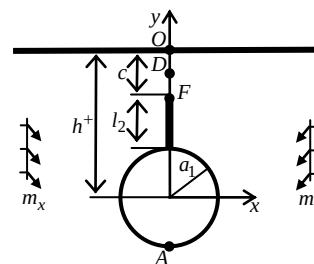


Рис. 8

Таблица 5

Значения КИМ k_1 для конца трещины и моментов M_x/m_x в некоторых точках полуплоскости с круговым отверстием и краевой трещиной в зависимости от c/a_1

Материал	Точка	Величина	c/a_1									
			1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
М1	F	k_1^+	1,451	1,470	1,494	1,524	1,562	1,614	1,686	1,795	1,985	2,417
	A	M_x	1,928	1,934	1,941	1,949	1,958	1,969	1,982	1,999	2,022	2,058
	D	M_x	1,866	1,966	2,090	2,248	2,455	2,740	3,158	3,835	5,133	8,763
	O	M_x	1,631	1,711	1,810	1,937	2,105	2,338	2,680	3,237	4,310	7,326
М2	F	k_1^+	1,432	1,452	1,476	1,507	1,545	1,595	1,664	1,767	1,940	2,329
	A	M_x	4,635	4,656	4,681	4,708	4,741	4,779	4,827	4,887	4,968	5,097
	D	M_x	1,719	1,802	1,905	2,036	2,206	2,440	2,781	3,329	4,369	7,231
	O	M_x	1,219	1,252	1,293	1,346	1,418	1,520	1,672	1,925	2,418	3,813
М3	F	k_1^+	1,604	1,626	1,654	1,687	1,730	1,785	1,863	1,980	2,183	2,649
	A	M_x	1,625	1,629	1,634	1,640	1,646	1,654	1,663	1,674	1,689	1,713
	D	M_x	1,771	1,861	1,972	2,115	2,303	2,562	2,943	3,562	4,751	8,076
	O	M_x	1,109	1,141	1,182	1,238	1,315	1,426	1,597	1,885	2,457	4,099

Как следует из данных табл. 5 и рис. 9, приближение кругового отверстия с краевой трещиной к границе полуплоскости опять ведет к возникновению большой концентрации изгибающих моментов в точках перемычки, около контура отверстия и около прямолинейной границы вблизи перемычки. В этом случае, в отличие от предыдущего, сближение отверстия с краевой трещиной с прямолинейной границей ведет к резкой концентрации изгибающих моментов около контура отверстия в зоне, противоположной перемычке.

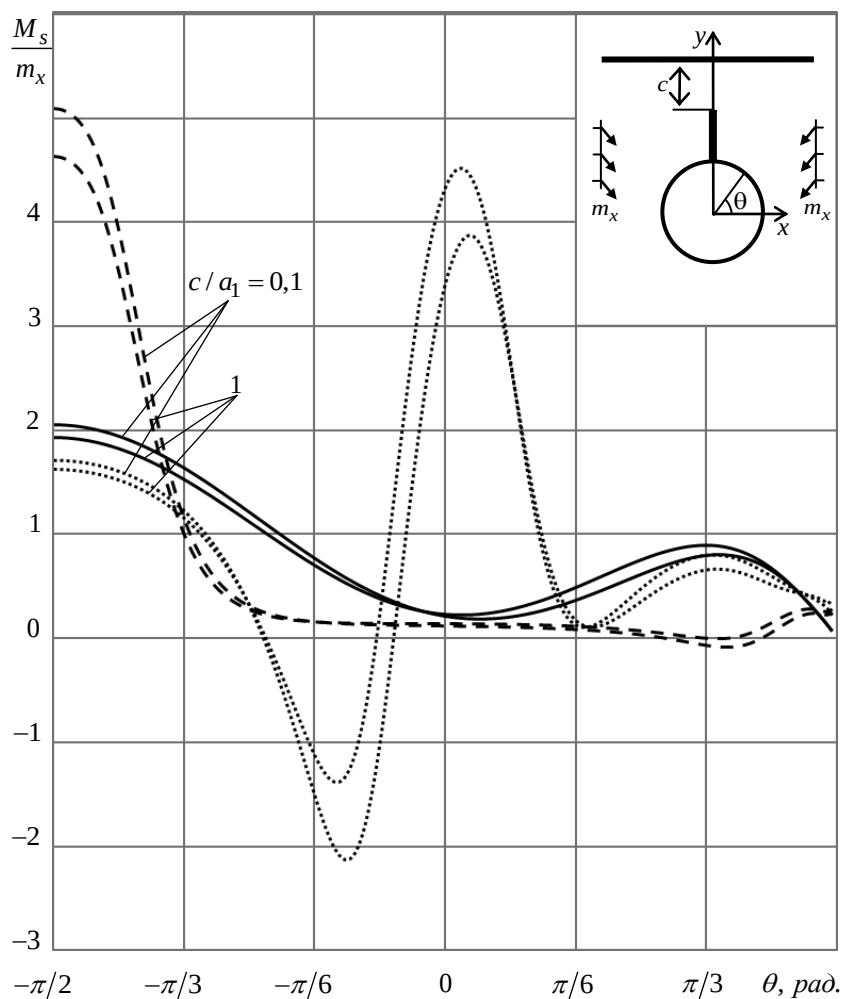


Рис. 9. Графики распределения моментов M_s / m_x около контура кругового отверстия в полуплоскости с краевой трещиной для некоторых значений отношения c / a_1 . Сплошные, штриховые и пунктирные относятся соответственно к материалам M1, M2 и M22.

Выводы. Таким образом, дано решение задачи об изгибе тонкой анизотропной многосвязной полуплоскости с произвольными отверстиями и прямолинейными трещинами. Для решения задачи использованы комплексные потенциалы [1], их разложение в ряды Лорана, удовлетворение граничным условиям на прямолинейной границе методом интегралов типа Коши [2–5], на контурах отверстий и трещин обобщенным методом наименьших квадратов [6, 7, 10, 11]. При таком подходе граничные условия на прямолинейной границе удовлетворяются точно, на контурах отверстий приближенно, с высокой степенью точности. Описаны результаты численных исследований для плиты с круговым отверстием или трещиной, с круговым отверстием и трещиной в перемычке, в том числе выходящей из контура отверстия. Изучены закономерности изменения напряженно-деформированного состояния плиты в зависимости от материала плиты и геометрических характеристик отверстий и трещин.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (регистрационный номер 1023030100040-4-1.1.2;2.3.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела / С.Г. Лехницкий. – М.: Наука, 1977. – 416 с.
2. Калоеров С.А. Напряженное состояние анизотропной полуплоскости с конечным числом эллиптических отверстий / С.А. Калоеров // Прикладная механика. – 1966. – Т. 2, № 10. – С. 75–82.
3. Калоеров С.А. Напряженное состояние анизотропной полуплоскости с эллиптическим отверстием, близко расположенным от границы / С.А. Калоеров, А.С. Космодамианский // Некий. задачи теор. упругости о концен. напряж. и деформации упруг. тел.– Саратов, 1967. – Вып. 3. – С. 51–66.
4. Калоеров С.А. Решение основных задач теории упругости для многосвязной анизотропной полуплоскости / С.А. Калоеров, Е.В. Авдюшина // Теорет. и прикладная механика. – 1997. – Вып. 27. – С. 44–63.
5. Калоеров С.А. Решение задач теории упругости для многосвязных полуплоскости и полосы / С.А. Калоеров, Е.С. Глушанков, А.Б. Мироненко // Изв. РАН, Механика твердого тела. – 2023. – № 4. – С. 23–37.,
6. Калоеров С.А. Термовязкоупругое состояние многосвязной анизотропной пластинки / С.А. Калоеров, О.А. Паршикова // Прикладная механика. – 2012. – № 3 (48). – С. 103–116.
7. Калоеров С.А. Исследование напряженного состояния многосвязной анизотропной полуплоскости обобщенным методом наименьших квадратов / С.А. Калоеров, Е.В. Авдюшина, О.Э. Ермаков // Журн. теорет. и прикладной механики. – 2021. – № 1 (74). – С. 16–30.
8. Калоеров С.А. Комплексные потенциалы теории изгиба многосвязных анизотропных плит / С.А. Калоеров // Теорет. и прикладная механика. – 2012. – Вып. 4 (50). – С. 113–132.
9. Калоеров С.А. Двумерное напряженное состояние многосвязного анизотропного тела с полостями и трещинами / С.А. Калоеров, Е.С. Горянская // Теорет. и прикладная механика. – 1995. – Вып. 25. – С. 45–56.
10. Воеводин В.В. Вычислительные основы линейной алгебры / В.В. Воеводин. – М.: Наука, 1977. – 304 с.
11. Форсайт Дж. Машинные методы математических вычислений / Дж. Форсайт, М. Малкольм, К. Моулер. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
12. Drmaç Z. New fast and accurate Jacobi SVD algorithm. 1 / Z. Drmaç, K. Veselić // SIAM J. Matrix Anal. Appl. – 2008. – Vol. 29, No. 4. – P. 1322–1342.
13. Drmaç Z. New fast and accurate Jacobi SVD algorithm. 2 / Z. Drmaç, K. Veselić // SIAM J. Matrix Anal. Appl. – 2008. – Vol. 29, No. 4. – P. 1343–1362.
14. 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.
15. Савин Г.Н. Распределение напряжений около отверстий / Г.Н. Савин. – К.: Наук. думка, 1968. – 888 с.
16. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев [и др.]; под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.

Поступила в редакцию 14.09.2023 г.

SOLVING THE PROBLEM OF TRANSVERSE BENDING OF A HALF-PLANE WITH HOLES AND CRACKS

S.A. Kaloerov, A.V. Seroshtanov

The problem of bending a thin anisotropic plate in the form of a multi-connected half-plane with arbitrary holes and rectilinear cracks has been solved. In this case, functions holomorphic outside the contours of holes and cracks, including an infinitely distant point, are decomposed into Laurent series by negative degrees of variables, and functions holomorphic in the corresponding lower half-planes of generalized complex variables are expressed by the Cauchy type integrals method in terms of combinations of conjugates to mentioned functions. With this approach, the received total functions precisely satisfy the boundary conditions on the rectilinear boundary of the half-plane, the unknown coefficients of indicated of series of functions are determined from the boundary conditions on the contours of the holes, which are satisfied in the work by the generalized least squares method, which leads the problem to an overridden system of linear algebraic equations solved by the singular value decomposition method. An isotropic plate with holes and cracks was considered as a special case. The results of

numerical studies of the stress-strain state of a half-plane with a circular hole or crack, with a circular hole and a crack in the bridge, including one coming from the contour of the hole, are described. The patterns of changes in the stress-strain state of the plate depending on its material and geometric characteristics of holes and cracks are studied.

Keywords: thin anisotropic plate, half-plane, holes, cracks, complex potentials, Cauchy type integrals, generalized least squares method, concentration of bending moments, moment intensity coefficients.

Калоеров Стефан Алексеевич

доктор физико-математических наук, профессор;
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: kaloerov@mail.ru

Kaloerov Stefan Alekseevich

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor;
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, Russian Federation.

Сероштанов Александр Владимирович

аспирант;
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: aleks.serosht@gmail.com

Seroshtanov Aleksandr Vladimirovich

Postgraduate student;
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, Russian Federation.

Х И М И Ч Е С К И Е Н А У К И

УДК 547.022+547.717+544.43

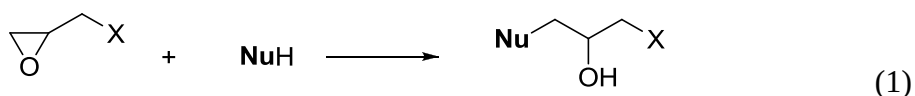
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА
ТРАНС-2,3-ДИФЕНИЛОКСИРАНА И КИНЕТИКА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
С УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2023. С.Г. Бахтин, М.А. Синельникова

С целью детализации механизма нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами методом УФ-спектроскопии исследована кинетика взаимодействия транс-2,3-дифенилоксирана (эпоксида транс-стильбена) с уксусной кислотой при комнатной температуре. Проведено два альтернативных маршрута стереоселективного синтеза указанного эпоксида.

Ключевые слова: оксиран; стереохимия; нуклеофильное замещение; механизм реакции; кинетика.

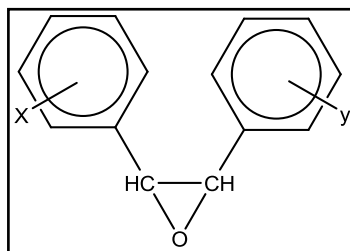
Введение. Реакция оксиранов с протонодонорными нуклеофильными реагентами NuH (1) широко используются в промышленности при производстве растворителей, пластификаторов, клеев, синтетических смол, биологически активных соединений.



Данная реакция позволяет, одновременно с наращиванием углеродной цепи, также и вводить функциональные группы в структуру NuH-реагентов.

Обсуждению механизма этой практически значимой реакции в литературе посвящено достаточно большое количество публикаций. Ранее в нашей группе были проведены обширные исследования, направленные на изучение реакционной способности алифатических оксиранов как реагентов для гидроксиалкилирования различных NuH-реагентов (карбоновых кислот, фенолов) [1–4].

Для более детального изучения механизма этой реакции, уточнения природы переходных состояний на пути реакции представляет интерес исследование реакционной способности замещенных арилоксиранов, в которых атомы углерода оксиранового цикла непосредственно связаны с бензольным ядром.



Целью данного исследования является стереоселективный синтез эпоксида транс-стильбена (транс-2,3-дифенилоксирана) из доступных исходных реагентов, а

также кинетический мониторинг реакционной способности карбоновых кислот в реакции раскрытия его оксиранового цикла.

Методика эксперимента. Все соединения, используемые в опытах, подвергались тщательной очистке согласно [5].

Синтез соединений. Хлорид бензилтрифенилфосфония [6]. Раствор бензилхлорида (4.79 г, 0.044 моль) в *орто*-ксилоле (40 мл) смешивали с PPh_3 (10.00 г, 0.038 моль), растворенным в *орто*-ксилоле (40 мл) и кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры выделившийся белый осадок продукта отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывая петролейным эфиром. Выход 10.74 г (68 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.53–7.69 м (15H, $-\text{PPh}_3$), 7.02–7.14 м (5H, PhCH_2), 5.38 д (2H, J 8.0 Гц, CH_2).

Транс-стильбен (первый вариант – по реакции Виттига) [7]. Синтез проводили в трехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Хлорид бензилтрифенилфосфония (10.74 г, 0.028 моль) и бензальдегид (2.85 г, 0.028 моль) растворяли в 25 мл абсолютированного этанола. Затем к полученной смеси прикапывали раствор этилата натрия (0.033 моль) в 30 мл этанола при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой, после чего реакционную смесь перемешивали еще 30 минут и оставляли на ночь для обеспечения формирования осадка продукта. Выделившийся *транс*-1,2-дифенилэтилен отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывая этиловым спиртом. Полученный остаток высушивали на воздухе. Выход 1.3 г (23 %); $T_{\text{пл}}$ 126–128 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.06 с (2H, J 8.0 Гц), 7.14 т (2H, J 8.0 Гц), 7.25 т (4H, J 8.0 Гц), 7.44 д (4H, J 8.0 Гц).

Бромгидрин транс-стильбена (эритро-2-бром-1,2-дифенилэтанол) [8]. *Транс*-стильбен (1.0 г, 5.5 ммоль) помещали в коническую колбу, прибавляли 0.5 мл воды (0.028 моль) и ДМСО (15 мл) до полного растворения стильбена. Затем медленно всыпали 1.96 г N-бромсукцинимид (11 ммоль) небольшими порциями в течение нескольких минут. Полученный оранжевый раствор перемешивали 30 мин, затем вылили в стакан, содержащий 50 мл ледяной воды. Полученную смесь перенесли в делительную воронку, добавили 20 мл воды и экстрагировали эфиром (40 мл). Нерастворимый остаток отделяли фильтрованием. Эфирную фракцию промыли 50 мл воды и 50 мл насыщенного раствора хлорида натрия, высушивали над MgSO_4 , растворитель отгоняли. Выход 0.94 г, 62 %. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.27 д (1H, J 6 Гц), 5.31 д (1H, J 6 Гц), 7.25–7.50 м (10H).

Транс-стильбеноксид (первый вариант – циклизация бромгидрина) [8]). Сухой очищенный бромгидрин (158.5 мг, 0.57 ммоль) помещали в пробирку, а затем добавляли безводный карбонат калия (125 мг, 1.00 ммоль) и метанол (2 мл). Полученную суспензию встряхивали через определенные интервалы времени. Контроль протекания реакции проводили, отбирая аликвоты непосредственно из реакционной смеси через 5 минут, и исследовали их методом ТСХ на пластинах из силикагеля (Silufol UV), в качестве элюента использовали систему петролейный эфир:этилацетат (20:1 об.). Реакция заканчивается за 50 минут, о чем свидетельствует исчезновение пятна исходного бромгидрина (R_f 0.19) и появление пятна продукта реакции – *транс*-1,2-дифенилоксирана (R_f 0.64). Когда реакция завершилась, в пробирку добавляли 3 мл воды и 7 мл петролейного эфира для экстрагирования продукта. Смесь тщательно перемешивали, верхний петролейный слой отделяли, высушивали в течении суток над гранулами сульфата натрия, после чего растворитель отгоняли на водяной бане. Получали целевой *транс*-1,2-дифенилоксиран. Выход 120 мг (40 %).

1,2-Дибром-1,2-дифенилэтан [9]. В круглодонную колбу помещали 1,2-дифенилэтан (дибензил) (5 г, 0.027 моль) и гексан (70 мл) и с помощью магнитной мешалки перемешивали до полного растворения исходного соединения. К перемешиваемому раствору прибавляли бромат калия (3.38 г, 0.020 моль) и затем 48 % бромоводородной кислоты (13 мл) и немедленно присоединяли к колбе воздушный обратный холодильник. Облучали реакционную смесь лампой (100 Вт), расположенной на расстоянии 12–15 см до исчезновения бурой окраски брома. Полученный раствор перемешивали еще 30 минут, а затем выливали реакционную массу в химический стакан, содержащий 50 мл ледяной воды. При этом наблюдалось образование осадка продукта, который отфильтровывали на воронке Бюхнера. Выход 11.9 г (85 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 5.50 с (2H, CH-Br), 7.39–7.55 м (10H, 2Ph).

Транс-стильбен (второй вариант – через дебромирование). К раствору иодида натрия (15.7 г, 0.105 моль) в ацетоне (470 мл) добавили раствор 1,2-дибром-1,2-дифенилэтана (11.9 г, 0.035 моль) в ацетоне (350 мл). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течении 60 минут. Осадок удаляли фильтрованием, ацетон перегоняли. Полученный остаток *транс*-стильбена перекристаллизовывали из этанола. Выход 25 г (88 %).

Транс-стильбеноксид (второй вариант – через эпоксицирование [10]). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, помещали раствор *транс*-стильбена (0.5 г, 0.0026 моль) в хлороформе (4 мл). Раствор надуксусной кислоты (5 мл), содержащий ацетат натрия (0.052 г, 0.0006 моль), по каплям и при перемешивании добавляли к реакционной смеси в течении 15 минут. Полученную смесь перемешивали в течении 15 ч. Содержимое колбы переливали в стакан и промывали двумя порциями по 50 мл 10 % водного карбоната калия. Затем полученный раствор дважды экстрагировали хлороформом. Органический слой сушили над гранулами сульфата натрия, после чего упаривали на водяной бане. Получали целевой *транс*-1,2-дифенилоксиран (0.35 г, 70 %). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.80 с (2H), 7.27–7.34 м (10H).

Надуксусная кислота [11]. К 20 мл ледяной уксусной кислоты добавляли 0.2 мл концентрированной серной кислоты и 45 мл перекиси водорода (60 %). Для определения содержания надуксусной кислоты в смеси в колбу с раствором добавляли 1 г углекислого натрия и интенсивно перемешивали. Затем в колбу наливали 30 мл раствора иодистого калия, закрывали колбу пробкой и выдерживали в темном месте в течение 5 минут. Выделившийся иод титровали раствором серноватистого-кислого натрия до полного обесцвечивания раствора [12].

Кинетические исследования. Для определения текущей концентрации *транс*-2,3-дифенилоксирана готовили растворы соответствующих концентраций для построения градуировочного графика и регистрировали спектры на приборе СФ-2000 в ультрафиолетовой области при длине волны 246 нм в кварцевой кювете спектрофотометра ($l = 1$ см). В качестве раствора сравнения выступал хлороформ. Кинетические измерения проводили при комнатной температуре в кювете спектрофотометра.

Анализ результатов.

Стереоселективный синтез эпоксида *транс*-стильбена. Для получения эпоксида *транс*-стильбена нами было экспериментально осуществлено два пути его синтеза, которые демонстрирует схема 1.

Первый путь – это 4-х стадийный синтез из бензальдегида, трифенилфосфина и бензилхлорида, второй – 3-х стадийный на основе 1,2-дифенилэтана.

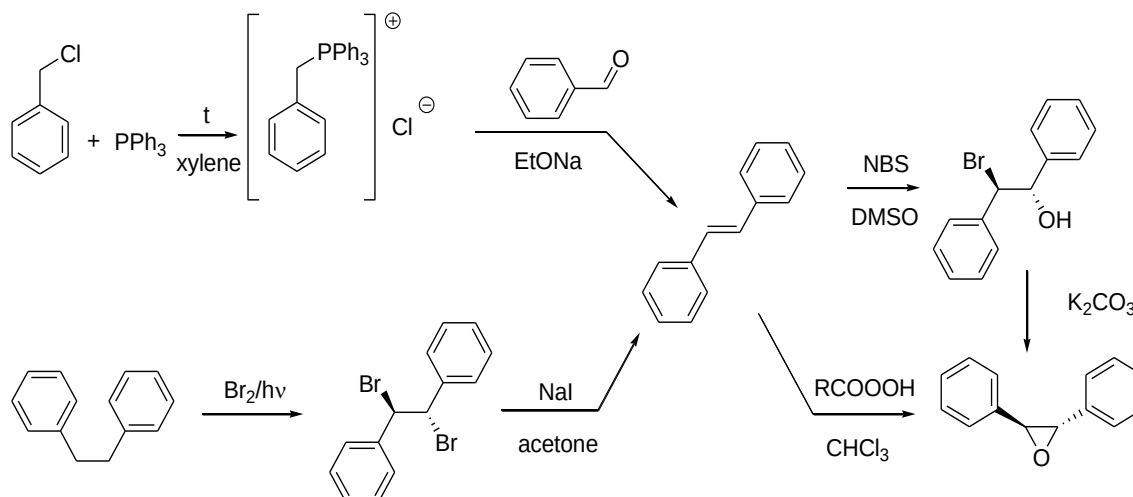
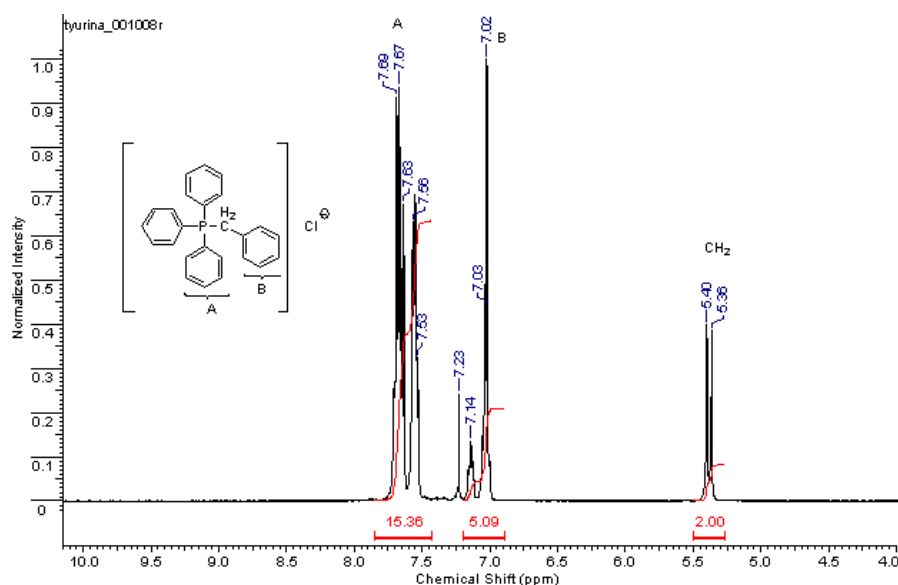


Схема 1

Начальная стадия первого пути синтеза представляет собой кватернизацию трифенилфосфина бензилхлоридом в растворе *орто*-ксилола при нагревании с образованием хлорида бензилтрифенилфосфония. В спектре ЯМР ^1H (рис. 1) продукта в области бензольного ядра присутствуют мультиплеты 15 протонов трех фенильных групп при фосфоре, 5 протонов фенильной группы бензила, а также дублет при 5.38 м.д., соответствующий метиленовой группе.

Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H хлорида бензилтрифенилфосфония (CDCl_3 , 400 МГц)

Второй стадией в первом варианте синтеза было получение *транс*-1,2-дифенилэтилена по реакции Виттига из синтезированного хлорида бензилтрифенилфосфония при его взаимодействии с бензальдегидом в присутствии сильного основания – этилата натрия. В спектре ЯМР ^1H полученного углеводорода (рис. 2) наблюдаются синглет при 7.08 м.д. от двух идентичных олефиновых протонов, а также дублет и два триплета фенильных групп. В пользу *транс*-стереохимии полученного углеводорода свидетельствует значение химического сдвига протонов

двойной связи: согласно литературным данным [13] в *цис*-изомере этот химический сдвиг составляет 6.57 м.д., а в *транс*-изомере – 7.15 м.д.

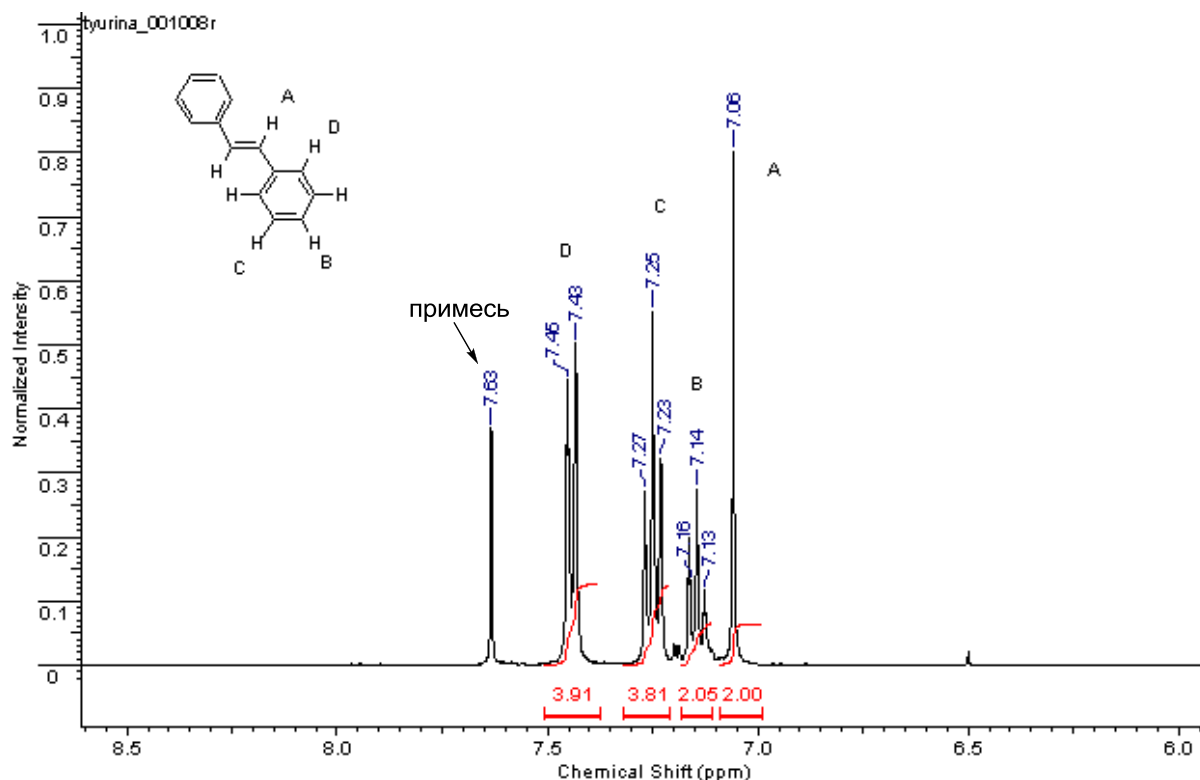


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H *транс*-1,2-дифенилэтилена (CDCl_3 , 400 МГц)

Далее следовало получение бромгидрина *транс*-стильбена при его взаимодействии с N-бромсукцинимидом в среде влажного ДМСО (98 %). Спектр ПМР полученного бромгидрина (рис. 3) говорит о том, что он образуется в форме *эритро*-диастереомера, о чем свидетельствует соответствующее значение константы спин-спинового взаимодействия в дублетах при 5.27 и 5.31 м.д., принадлежащим двум

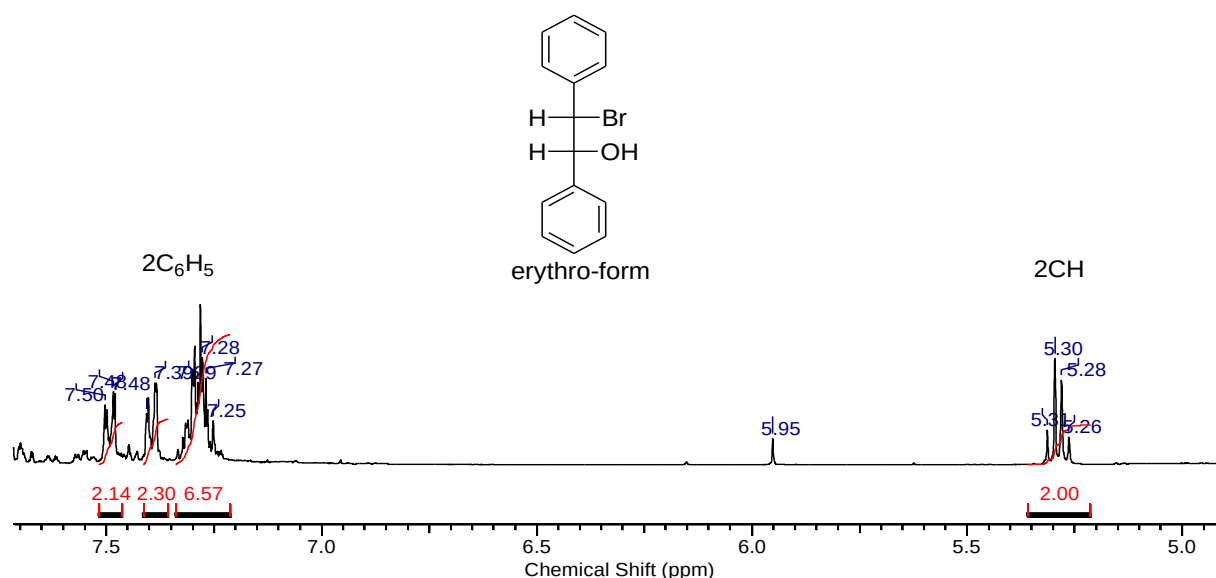


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H *эритро*-2-бром-1,2-дифенилэтанола (CDCl_3 , 400 МГц)

метиновым СН-протонам бромгидрина (6.0 Гц). Согласно литературным данным [14], величина КССВ для *эритро*-изомера равна 6.6 Гц, а для *трео*-диастереомера – 9.0 Гц.

Преимущественное образование *эритро*-изомера можно объяснить стереоспецифичной *анти*-атакой нуклеофила – H_2O – с тыловой стороны (механизм $\text{S}_{\text{N}}2$) на первоначально образующийся катион бромония (схема 2).

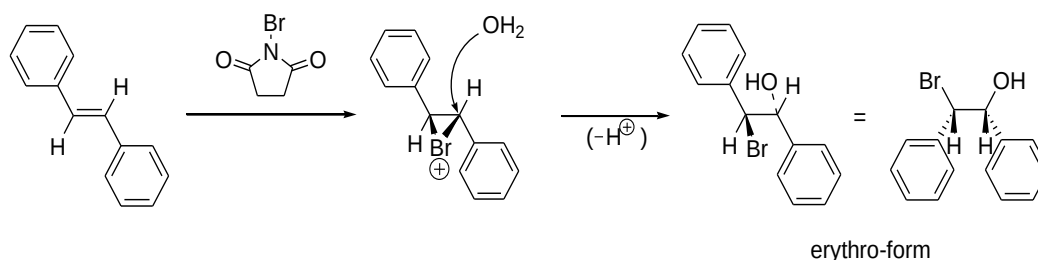


Схема 2

Заключительная стадия первого маршрута синтеза – циклизация бромгидрина под действием основания в окись *транс*-стильбена, протекающая как внутримолекулярное $\text{S}_{\text{N}}2$ замещение (схема 3).

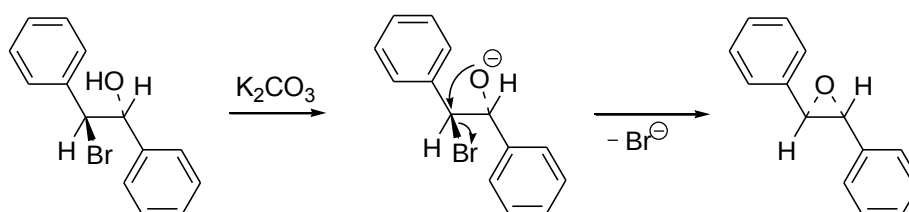


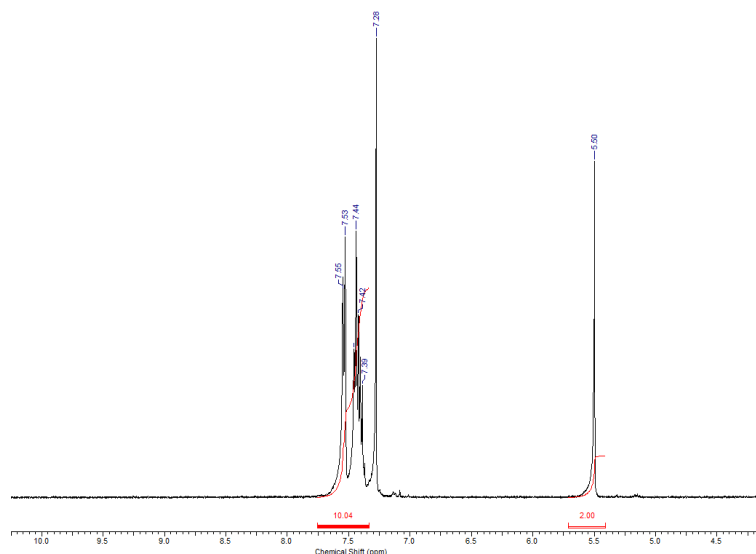
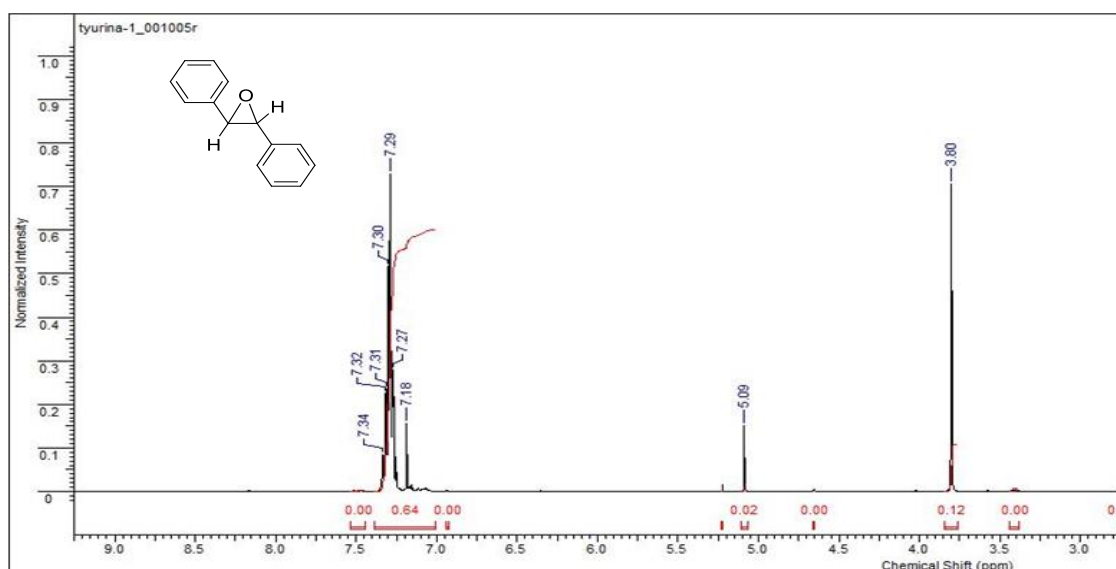
Схема 3

Спектр ЯМР ^1H полученного эпоксида *транс*-стильбена однозначно подтверждает его структуру. Вместе с тем, проведение синтеза эпоксида по данному маршруту характеризуется относительно невысоким выходом конечного продукта, а также требует, согласно методике, относительно большой загрузки одного из исходных реагентов – трифенилфосфина.

В связи с этим нами был проведен альтернативный подход к окиси *транс*-стильбена, где в качестве исходного соединения выступал 1,2-дифенилэтан. Этот путь включал на первой стадии радикальное бромирование указанного углеводорода до дибромид. В спектре ЯМР ^1H продукта бромирования наблюдается синглет (5.50 м.д.) от двух метиновых групп СН, связанных с атомами брома, и сигнал 10 протонов фенильных групп в ароматической области (рис. 4).

Вторая стадия – дебромирование с образованием стильбена. Спектральные и хроматографические характеристики олефина, полученного в первом и втором маршрутах синтеза, полностью совпадают. Это позволяет заключить, что дибромид имеет *мезо*-конфигурацию, поскольку его дебромирование, протекающее как *анти*-элиминирование по $\text{E}2$ -механизму, приводит к образованию *транс*-1,2-дифенилэтилена.

Во втором пути синтеза эпексидирование было осуществлено уже в одну стадию по реакции Прилежаева при взаимодействии *транс*-стильбена с надуксусной кислотой в растворе хлороформа. В спектре ЯМР ^1H полученного эпоксида (рис. 5) присутствует мультиплет в ароматической области от 10 протонов фенильных групп, а также синглет при 3.80 м.д. от двух эквивалентных СН-групп эпоксидного цикла.

Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H 1,2-дибром-1,2-дифенилэтана (CDCl_3 , 400 МГц)Рис. 5. Спектр ЯМР ^1H *транс*-1,2-дифенилоксирана (CDCl_3 , 400 МГц)

Кинетические исследования реакции нуклеофильного раскрытия эпоксида *транс*-стильбена уксусной кислотой. Для проведения кинетических исследований реакции раскрытия эпоксида уксусной кислотой использовали УФ-спектроскопию. В УФ-спектре этого соединения присутствует интенсивная полоса поглощения при 229 нм (рис. 6).

Для определения концентрации эпоксида *транс*-стильбена получена калибровочная кривая на основе измерения зависимости оптической плотности (A) от концентрации *транс*-1,2-дифенилоксирана. График зависимости A от концентрации эпоксида (рис. 7) свидетельствует о выполнении закона Бугера-Ламберта-Бера для анализируемого вещества и позволяет определять текущую концентрацию эпоксида в исследуемой реакционной системе.

Измерение концентрации эпоксида методом УФ-спектроскопии для его реакции с уксусной в растворе хлороформа показало, что концентрация *транс*-1,2-дифенилоксирана с течением времени уменьшается (рис. 8).

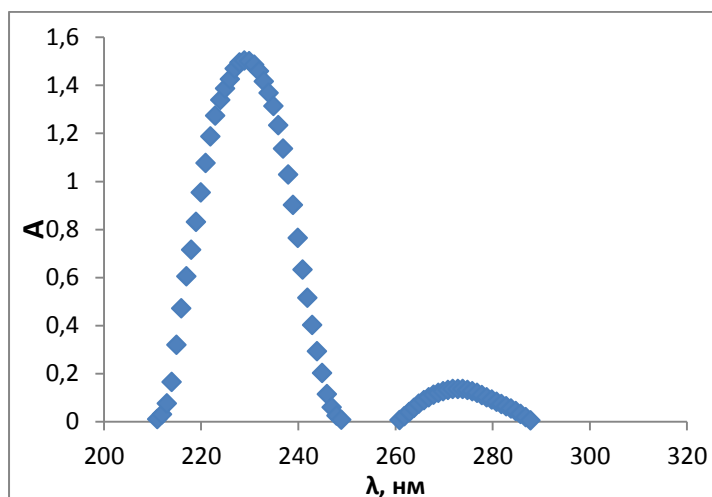


Рис. 6. УФ-спектр эпоксида *транс*-стильбена в хлороформе

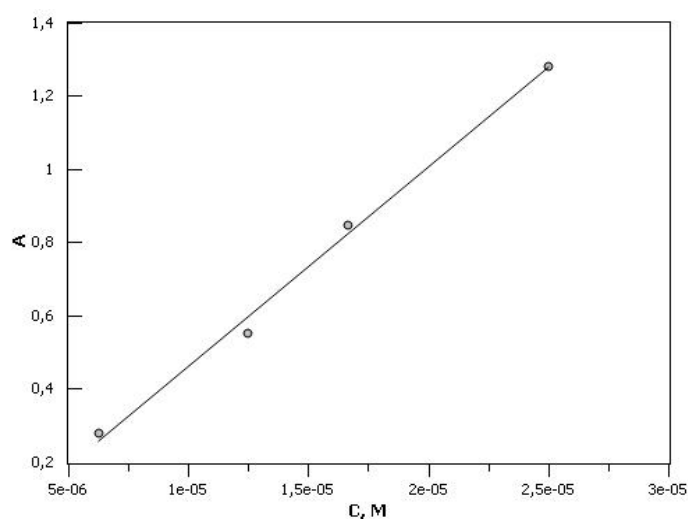


Рис. 7. Зависимость оптической плотности (A) от концентрации *транс*-1,2-дифенилоксирана в реакционной смеси в растворе хлороформа

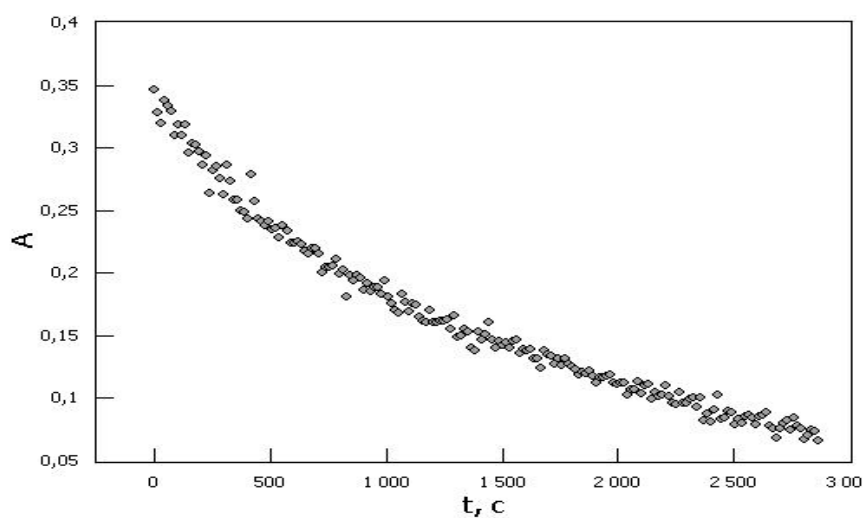


Рис. 8. Кинетическая кривая расходования *транс*-1,2-дифенилоксирана в реакции с уксусной кислотой в растворе хлороформа (25 °С)

Обработка полученной кинетической кривой в логарифмических координатах дает практически линейную зависимость (рис. 9), что свидетельствует о псевдопервом порядке реакции по эпоксиду стильбена и позволяет рассчитать значение константы скорости реакции.

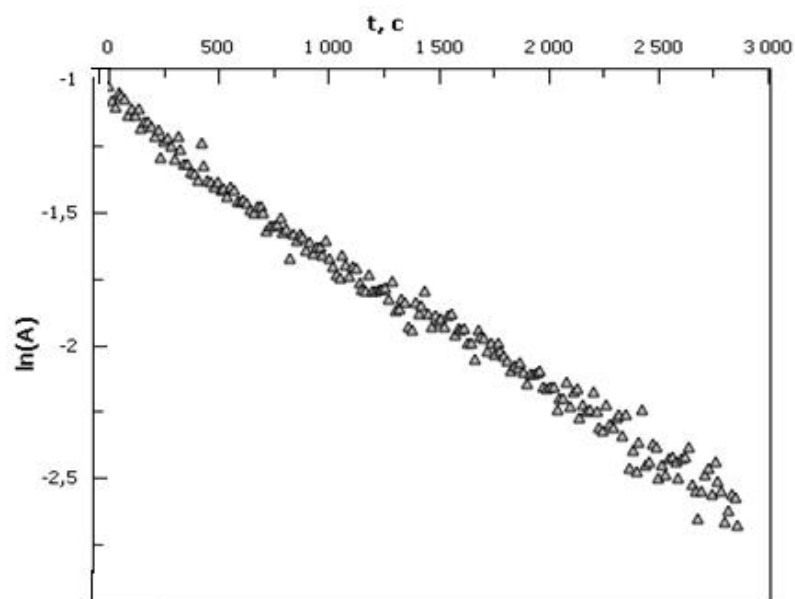


Рис. 9. Зависимость логарифма оптической плотности в максимуме поглощения от времени

Интересно отметить, что полученное значение константы скорости в случае эпоксида стильбена [$k = (5.19 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$ л/моль $\times$ с, 25 °С] существенно больше, чем для аналогичной реакции раскрытия эпиксидного цикла эпихлоргидрина уксусной кислотой [$k = (2.53 \pm 0.06) \cdot 10^{-6}$ л/моль $\times$ с, 60 °С] [15]. По-видимому, это можно объяснить влиянием арильных групп в молекуле дифенилоксирана, которые за счет эффекта сопряжения способны стабилизировать образующийся карбокатион и сместить реакцию в область S_N1 механизма (схема 4).

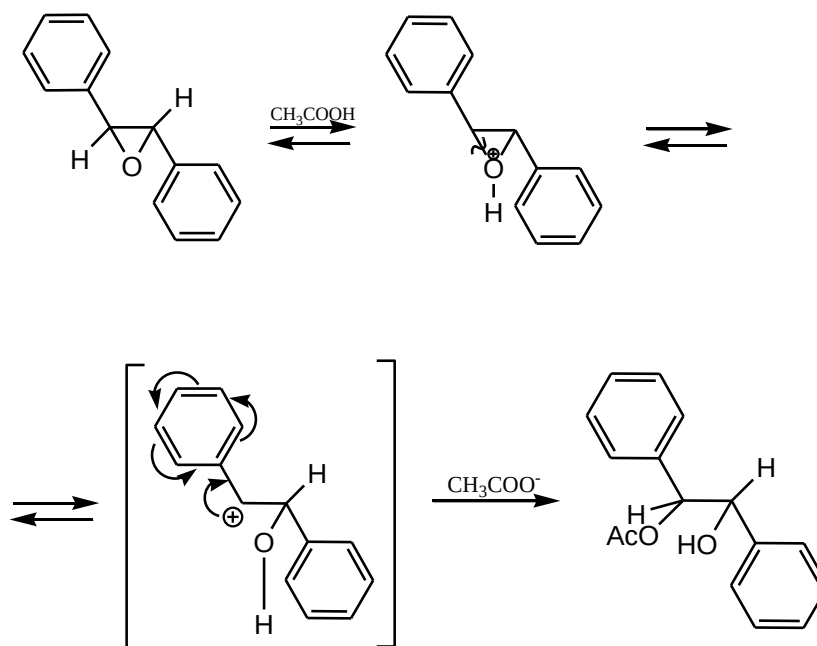


Схема 4

Выводы. Реализовано два альтернативных подхода к синтезу эпоксида *транс*-1,2-дифенилэтилена. Осуществлен поиск литературных методик и проведен синтез *транс*-1,2-дифенилоксирана, в которых ключевая стадия – введение эпоксидной группы – основывалась на внутримолекулярном замыкании оксиранового цикла в бромгидрине или эпоксидировании олефина при помощи надкислоты. Второй вариант синтеза характеризуется более высоким выходом продукта. Исследована кинетика раскрытия эпоксидного цикла *транс*-1,2-дифенилоксирана уксусной кислотой при помощи УФ-спектроскопии. Определен порядок по реагенту и рассчитана константа скорости. Показано, что введение фенильных групп оказывает ускоряющее воздействие на скорость раскрытия оксиранового цикла карбоновой кислотой.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (регистрационный номер 1023030900018-1-1.4.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Detailing the elementary stages in the oxirane ring opening reactions with carboxylic acids catalyzed by tertiary amines / S. Bakhtin, E. Shved, Y. Bepalko, T. Tyurina, V. Palchykov // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2020. – Vol. 33, No. 9. – P. e4071.
2. Bakhtin S. Nucleophile–electrophile interactions in the reaction of oxiranes with carboxylic acids in the presence of tertiary amines / S. Bakhtin, E. Shved, Y. Bepal'ko // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2017. – Vol. 30, No. 12. – P. e3717.
3. Швед Е. Н. Моделирование механизма и кинетика реакции хлорметилоксирана с фенолами при катализе третичными аминами и производными пиридина / Е.Н. Швед, Е.Н. Петренко, А.М. Пожидаев // Журн. орг. химии. – 2001. – Т. 37, №. 12. – С. 1804-1806.
4. Синельникова М. А. Региоселективность ацидолиза хлорметилоксирана ароматическими кислотами в присутствии органических оснований / М.А. Синельникова, Е.Н. Швед // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50, № 3. – С. 343-348.
5. Amarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Amarego, C. Chai. – 3rd ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann. – 2005. – 752 p.
6. Coupling reaction of carbon dioxide and epoxides efficiently catalyzed by one-component aluminum–salen complex under solvent-free conditions / Tian D. et al. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – Vol. 18, No. 4. – P. 1332-1338.
7. Synthesis of alkyl-substituted benzo [c] phenanthrenes and chrysenes by photocyclization / D.L. Nagel, R. Kupper, K. Antonson, L. Wallcave // The Journal of organic chemistry. – 1977. – Vol. 42, No. 22. – P. 3626-3628.
8. Ciaccio J.A. Diastereospecific synthesis of an epoxide: an introductory experiment in organic synthetic and mechanistic chemistry / J.A. Ciaccio // Journal of chemical education. – 1995. – Vol. 72, No. 11. – P. 1037.
9. Dicks A.P. Integrating green and sustainable chemistry principles into education / A.P. Dicks, L.D. Bastin (ed.). – Elsevier, 2019.
10. Reif D. J. trans-Stilbene Oxide: Bibenzyl, α , α' -epoxy- / D.J. Reif, H.O. House // Organic Syntheses. – 2003. – Vol. 38. – P. 83-83.
11. Greenspan F.P. The convenient preparation of per-acids / F.P. Greenspan // Journal of the American Chemical Society. – 1946. – Vol. 68, No. 5. – P. 907-907.
12. Методические подходы к контролю качества дезинфицирующих средств и их рабочих растворов / С.В. Андреев и др. // Контроль качества продукции. – 2018. – №. 7. – С. 18-24.
13. Spectral Database for Organic Compounds [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi.
14. Lupattelli P., Bonini C., Caruso L., Gambacorta A. Single Route to Chiral syn-and anti-2-Amino-1, 2-diphenylethanols via a New Stereodivergent Opening of trans-1, 2-Diphenyloxirane // The Journal of Organic Chemistry. – 2003. – Vol. 68, No. 8. – P. 3360-3362.
15. Усачов Валентин Валентинович. Ацидолиз эпихлоргидрина насыщенными монокарбоновыми кислотами в присутствии органических оснований: Дис... канд. наук: 02.00.03 – 2008.

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

STEREOCHEMICAL REGULARITIES OF THE SYNTHESIS OF TRANS-2,3-DIPHENYLOXYRANE
AND THE KINETICS OF ITS INTERACTION WITH ACETIC ACID

S.G. Bakhtin, M.A. Sinel'nikova

In order to detail the mechanism of nucleophilic opening of the oxirane ring with proton-donor reagents, the kinetics of the interaction of *trans*-2,3-diphenyloxirane (*trans*-stilbene epoxide) with acetic acid was studied by UV spectroscopy at room temperature. Two alternative routes for the stereoselective synthesis of this epoxide were carried out.

Keywords: oxirane; stereochemistry; nucleophilic substitution; reaction mechanism; kinetics.

Бахтин Станислав Геннадиевич

кандидат химических наук, доцент кафедры биохимии и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ.

E-mail: s.bahtin@donnu.ru

Bakhtin Stanislav Gennadievich

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Biochemistry and Organic Chemistry, SEI "Donetsk State University", Donetsk, Russian Federation.

Синельникова Марина Анатольевна

старший преподаватель кафедры биохимии и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ.

E-mail: m.sinelnykova@donnu.ru

Sinel'nikova Marina Anatolievna

Senior Lecturer, Department of Biochemistry and Organic Chemistry, SEI "Donetsk State University", Donetsk, Russian Federation.

УДК 546.786:544.342

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ИЗОПОЛИМОЛИБДАТОВ ГОЛЬМИЯ И ИТТРИЯ ИЗ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2023. *Е.Е. Белоусова, Е.В. Хомутова, Н.В. Яблочкова*

Изучены условия синтеза изополимолибдатов гольмия и иттрия из подкисленных водно-диметилформамидных растворов Na_2MoO_4 . На основании данных химического анализа и физико-химических исследований проведена идентификация новых изополимолибдатов: $(\text{HoOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HoOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HoHMo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{YOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{YHMo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Методом ИК-спектроскопии показана принадлежность $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}$, $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$ в структурах солей соответственно гексамолибдат-, тетрамолибдат- и протонированному октамолибдат-анионам. Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа обосновано однофазность выделенных солей. Методом термогравиметрического анализа установлено, что октамолибдат гольмия более термически устойчив, чем октамолибдат иттрия.

Ключевые слова: изополимолибдат-анион, гольмий, иттрий, водно-диметилформамидный раствор, кислотность среды, термическая устойчивость.

Введение. Современная наука и техника ставит перед исследователями задачи по созданию материалов, обладающих новыми свойствами или совмещающих в себе ряд практически важных характеристик. Большой интерес вызывают кислородсодержащие соединения молибдена, которые из-за особенностей их кристаллической структуры применяются в качестве активаторов и кристаллических матриц оптических квантовых генераторов, сцинтилляционных счетчиков, основ лазерных кристаллов и катализаторов [1, 2]. Поиск новых соединений, содержащих ионы молибдена (VI), выявление условий образования и свойств их в поликристаллическом состоянии остается весьма актуальной задачей.

Ранее [3] были проведены исследования по образованию кислород содержащих анионов молибдена (VI) в водно-диметилформамидных растворах в зависимости от концентрации органического растворителя и установлены интервалы кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{MoO}_4^{2-})$, в которых доминируют в максимальном количестве полиоксомолибдат-анионы следующего состава: $\text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}$, $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Установлено стабилизирующее воздействие диметилформамида (ДМФА) на тетра-, гекса- и октамолибдат-анионы, что подтверждено синтезом из водно-ДМФА растворов изополимолибдатов с органическим катионом. Данная работа направлена на установление влияния природы неорганического катиона на состав целевого продукта. Для этих целей были выбраны трехзарядные катионы гольмия (Ho^{3+}) из семейства f-элементов и иттрия (Y^{3+}) – d-элемент.

Экспериментальная часть. Материалы и методы исследования.

Исходные вещества. Раствор Na_2MoO_4 готовили растворением $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а) в дистиллированной воде. Точную концентрацию HCl устанавливали титрованием навески буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (индикатор метиловый красный, $\delta = 0,5 \%$), а Na_2MoO_4 методом осаждения из уксуснокислого раствора в виде молибдата свинца с последующим прокаливанием (гравиметрическая форма PbMoO_4 , $\delta = 0,5 \%$), по описанным в [5, 6] методикам. Раствор $\text{Me}(\text{NO}_3)_3$ готовили из $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Концентрацию $\text{Me}(\text{III})$ определяли прямым комплексонометрическим титрованием

раствора трилона Б в ацетатном буферном растворе с рН 5,5 в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [7].

ИК-спектроскопический анализ. Инфракрасные (ИК) спектры образцов в матрице из KBr записывали на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье FTIR «Spectrum BXII» (Perkin-Elmer) в области волновых чисел $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ($\delta = \pm 0,8\text{ см}^{-1}$).

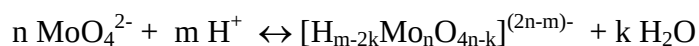
Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН – 3М. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для установления фазового состава образцов составляла 2 град/мин. Определение фазового состава проводили с помощью программы Match (ICDD).

Дифференциально-термический анализ. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey, в динамическом режиме нагрева в диапазоне температур 20–850 °C ($\delta = \pm 10\text{ °C}$) в алуновом тиглях без крышки в среде неподвижного воздуха. Скорость нагревания составляла 5 °C·мин⁻¹. Как образец сравнения использовали оксид алюминия.

Микроскопический анализ. Изучение морфологии поверхности полученных солей методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии, а также рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 LV. Съемка проводилась для образцов, нанесенных на токопроводящий углеродный скотч в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (BEI) при элементном анализе фаз, которые входят в состав образцов, и в режиме детектирования вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученных солей. Материал катода – гексаборид лантана (LaB₆). Ускоряющее напряжение 10–20 кВ.

Методика синтеза. В данной работе созданы условия синтеза, аналогичные для органического катиона [3], но с использованием неорганических катионов Me³⁺ гольмия (f-семейство) и иттрия (d-семейство). В связи с этим исследовано образование полиоксомолибдатов гольмия и иттрия из подкисленных до разной кислотности $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{MoO}_4^{2-}) = 1.00, 1.14, 1.17, 1.29, 1.50$ и 1.67 водно-диметилформамидных растворов системы Na₂MoO₄ – HCl – NaCl – DMF (30 об. %) – H₂O и для сравнения в водной среде. Результаты физико-химического исследования взаимодействия в изомольярных сериях при выбранных кислотностях позволили найти молярные соотношения исходных реагентов, при которых образуются стехиометрические продукты. Методами химического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и РСМА проведена идентификация образующихся изополимолибдатов гольмия и иттрия в виде кристаллических фаз.

Синтез соли в водно-диметилформамидной среде с заданной кислотностью проводили следующим образом. К подкисленному раствору Na₂MoO₄ (C = 0,1 моль/л) был добавлен ДМФА объемом 30 мл, затем рассчитанный соответствующий объем соляной кислоты до создания необходимой кислотности ($Z = m/n$) согласно реакции поликонденсации, представленной в общем виде:



После тщательного перемешивания добавляли стехиометрическое, и вблизи этого значения, количество нитрата Me³⁺.

Через 5–7 дней наблюдали образование мелкокристаллического осадка, а затем после его отделения в фильтрате наблюдалось образование крупнокристаллических осадков, что было подтверждено данными РФА.

Обсуждение результатов. Результаты химического анализа синтезированных солей позволили предположить следующий состав изополимолибдатов гольмия и иттрия.

Для гольмия при $Z=1,14$; 1,17 и 1,29 (первая фракция) образуется гидроксогексамолибдат состава $(\text{HoOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

найдено: Ho (28,62 %); Mo (33,07 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (8,51 %); H_2O (5,56 %);

вычислено: Ho (29,21 %); Mo (33,99 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (8,63 %); H_2O (5,32 %).

При $Z = 1,14$ (вторая фракция) образуется гидрато-сольват гексамолибдата гольмия $\text{Ho}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

найдено: Ho (24,20 %); Mo (42,22 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (5,29 %); H_2O (2,60 %);

вычислено: Ho (24,42 %); Mo (42,62 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (5,41 %); H_2O (2,67 %).

При $Z=1,29$ (вторая фракция) образуется кристаллический гидрато-сольват гидроксотетрамолибдата гольмия следующего состава $(\text{HoOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

найдено: Ho (29,56 %); Mo (34,62 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (6,49 %); H_2O (3,26 %);

вычислено: Ho (30,52 %); Mo (35,51 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (6,76 %); H_2O (3,33 %).

При $Z = 1,50$ и 1,67 получен гидрато-сольват протонированного октамолибдата гольмия $\text{HoHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

найдено: Ho (9,11 %); Mo (42,37 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (20,57 %); H_2O (3,91 %);

вычислено: Ho (9,23 %); Mo (42,95 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (20,45 %); H_2O (4,03 %).

В системах с иттрием наблюдается по данным химического анализа образование только двух фаз: гидроксогексамолибдата иттрия при кислотностях 1,14, 1,17 и 1,29; а при кислотности 1,67 – протонированного октамолибдата иттрия следующих составов: $(\text{YOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{YHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Для $(\text{YOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

найдено: Y (16,93 %); Mo (37,42 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (14,34 %); H_2O (3,31 %);

вычислено: Y (17,75 %); Mo (38,31 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (14,59 %); H_2O (3,60 %).

Для $\text{YHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

найдено: Y (4,65 %); Mo (44,46 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (21,37 %); H_2O (2,97 %);

вычислено: Y (5,25 %); Mo (45,34 %); $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ (21,59 %); H_2O (3,19 %).

Рентгеноспектральный микроанализ изополимолибдатов гольмия (РСМА).

Рентгеноспектральный микроанализ проведен на разных участках с разной площадью для каждого образца. Полученные атомные массовые доли элементов свидетельствуют о сохранении в каждой точке исследуемых образцов мольного соотношения Ho:Mo, значения которых совпадают с результатами химического анализа и подтверждают предложенный состав индивидуальных соединений. Полученные средние значения удовлетворительно описывают состав образца.

Для гексамолибдата гольмия состава $(\text{HoOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, выделенного из раствора при $Z=1,14$, анализ проводили на участках, выделенных на рис. 1.

На микрофотографиях поверхности соли $(\text{HoOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) в характеристическом рентгеновском излучении отсутствуют зоны с различной морфологией поверхности и наблюдается равномерное распределение элементов по поверхности без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продукта.

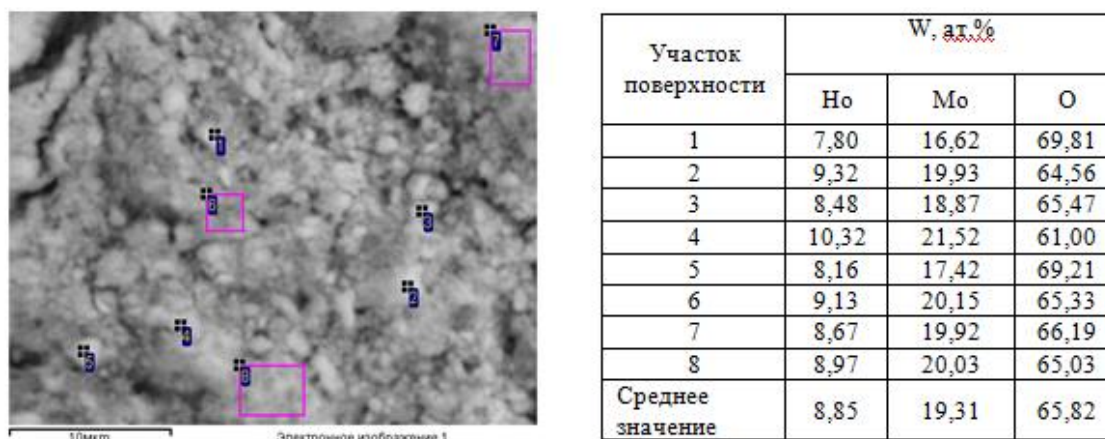


Рис. 1. Поверхность порошка $(\text{HoOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с указанием участков, дискретных точек и результаты РСМА для них.

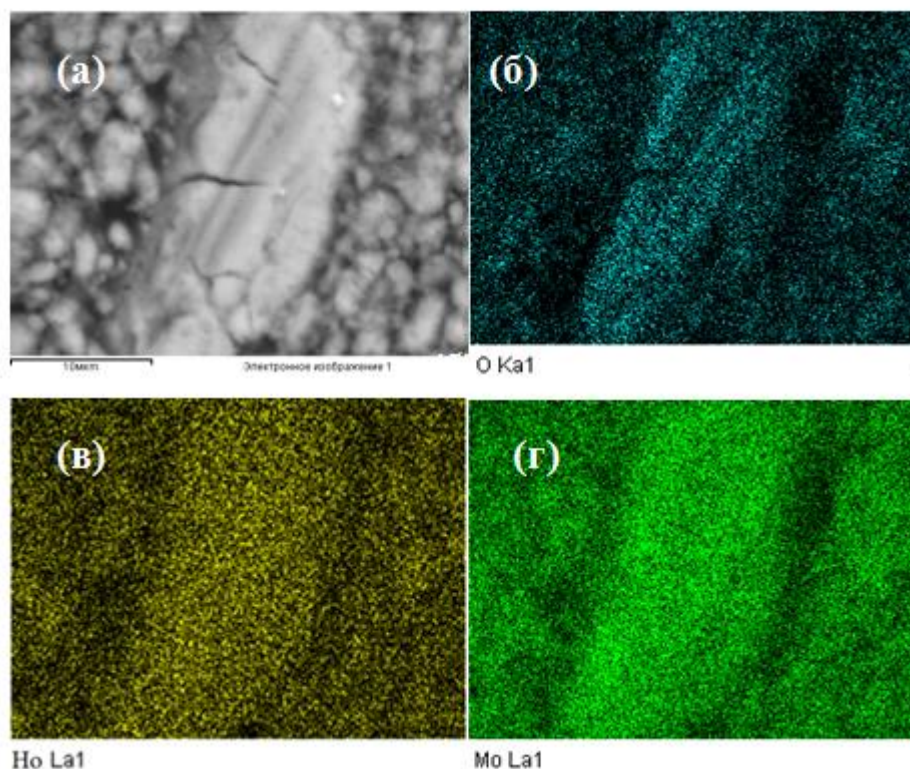


Рис. 2. Изображение поверхности порошка $(\text{HoOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в характеристическом рентгеновском излучении: O k_α - (б), Ho k_α - (в), Mo l_α - (г). Масштаб указан на рисунке (а).

Для других синтезированных соединений средние значения атомных процентов Ho и Mo приведены в табл. 1. Результаты РСМА согласуются с результатами классического химического анализа и соответствуют соотношению Ho:Mo в предложенных формулах изополимолибдатов гольмия.

Таблица 1

Атомные проценты Ho и Mo в дискретных точках кристаллических изополимолибдатов гольмия

Химическая формула	W, ат.%		
	Ho	Mo	O
$\text{Ho}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6,65	19,71	65,92
$(\text{HoOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,03	14,88	58,23
$\text{HoHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,09	25,06	69,39

Рентгеноспектральный микроанализ изополимолибдата иттрия (PCMA). Микроскопический анализ показал, что поверхность зерен полученной соли $\text{YHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет четкие края и построена из сферических зёрен. Результаты рентгеноспектрального микроанализа (PCMA), проведенного на разных участках (дискретных точках) образца (рис. 3) показал, что полученные атомные массовые доли элементов свидетельствуют о сохранении в каждой точке исследуемых образцов молярного соотношения Y: Mo = 1:8.

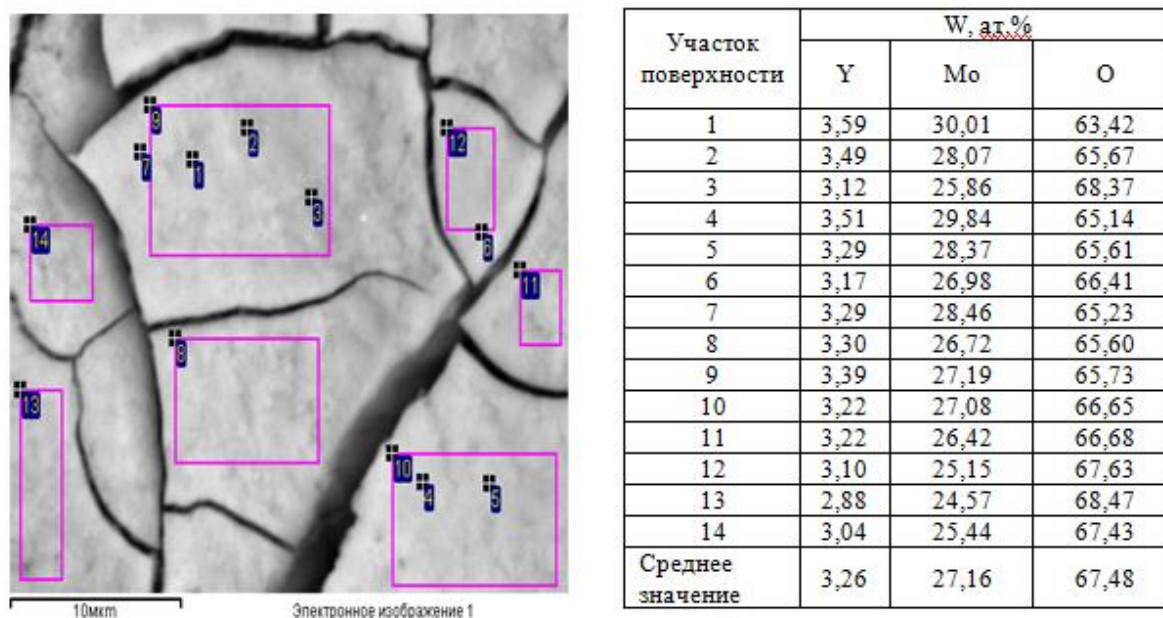


Рис. 3. Поверхность $\text{YHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с указанием участков, дискретных точек и результаты PCMA для них

Равномерный контраст поверхности образца (рис. 4-а), который регистрируется в режиме обратно рассеянных электронов, указывает на его однофазность. Это также подтверждает съемка участка поверхности образца в характеристическом рентгеновском излучении. Из рис. 4 (б–г) видно равномерное распределение элементов (кислорода, молибдена и иттрия) по поверхности образца без сегрегаций и ликваций.

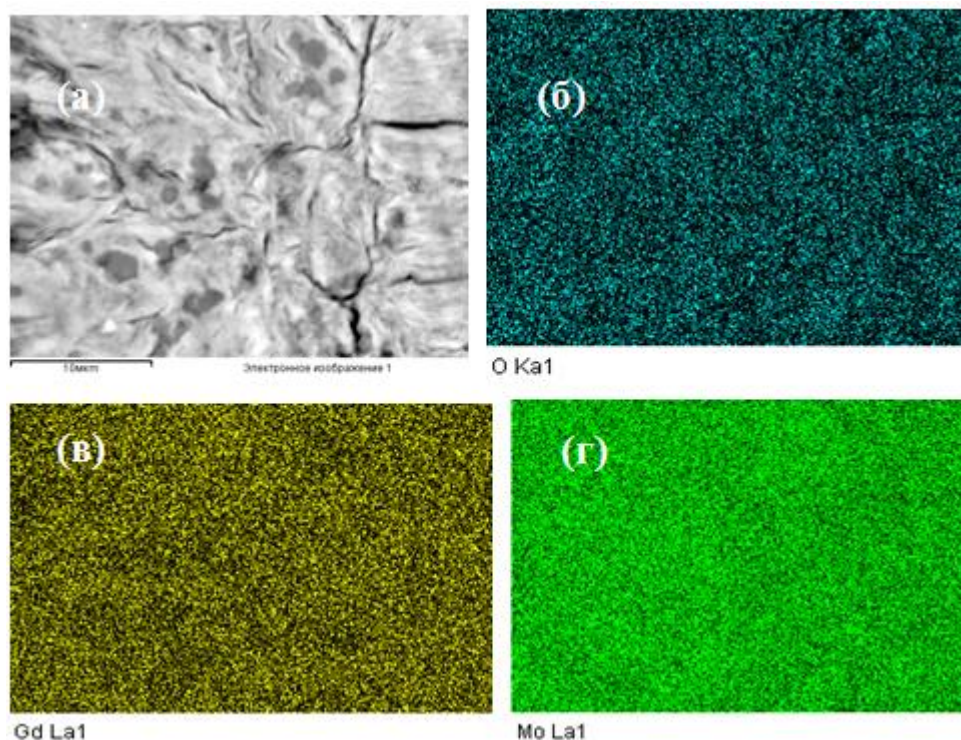


Рис. 4. Изображение поверхности порошка $\text{YHMo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в характеристическом рентгеновском излучении: O k_α – (б), Y k_α – (в), Mo L_α – (г). Масштаб указан на рисунке (а).

ИК-спектры и рентгенограммы изополимолибдатов гольмия и иттрия. В ИК-спектрах синтезированных солей изополимолибдатов гольмия и иттрия колебания концевых связей $\text{Mo}=\text{O}$ проявляются в области $\sim 928 \text{ см}^{-1}$. Полосы пропускания в области $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, $840\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ относят к симметричным и асимметричным колебаниям мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ соответственно. В ИК-спектрах также фиксируются колебания при $1620\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$ отвечающие деформационным колебаниям $\text{N}-\text{O}-\text{N}$, а при $3300\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям связей $\text{O}-\text{H}$ в молекулах H_2O . О присутствии в сольватной оболочке солей диметилформаида свидетельствуют полосы пропускания при $1550\text{--}1650$, $3200\text{--}3450$ – деформационные и валентные колебания NH группы; $1365\text{--}1395$, $1430\text{--}1470$ симметричные и ассиметричные деформационные колебания метильной группы, а также $2860\text{--}2885$, $2950\text{--}2975$ симметричные и ассиметричные валентные колебания группы CH_3 .

По данным ИК спектров (рис. 5) при кислотности $Z=1,00$; $1,14$; $1,17$ в водно-ДМФА среде образуется одно и тоже соединение гидроксогексамолибдат гольмия и иттрия. Об этом свидетельствуют идентичные полосы пропускания в ИК- спектрах. Для гольмия характерно образование через несколько дней после отделения первой фракции при $Z=1,14$ среднего гексамолибдата (рис. 6). Для иттрия это соединение в условиях эксперимента не наблюдается. При кислотности $Z=1,29$ образуется гидроксотетрамолибдат гольмия (рис. 7). Для иттрия аналогичное соединение в исследуемой системе отсутствует. При $Z=1,50$ (рис. 8) и увеличении концентрации исходных реагентов в 2 раза образуется мелкокристаллический протонированный октамолибдат гольмия. При кислотности $1,67$ (рис. 8) для гольмия и иттрия через две недели наблюдалось образование крупнокристаллических продуктов протонированных октамолибдатов, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и ИК-

спектроскопией. В ИК-спектрах октамолибдатов гольмия и иттрия в области колебаний молибден-кислородных группировок характеристичные полосы пропускания совпадают с волновыми числами в ИК-спектрах октамолибдатов тетраэтиламмония и гадолиния [3, 4], что подтверждает присутствие октамолибдат-аниона в их составе.

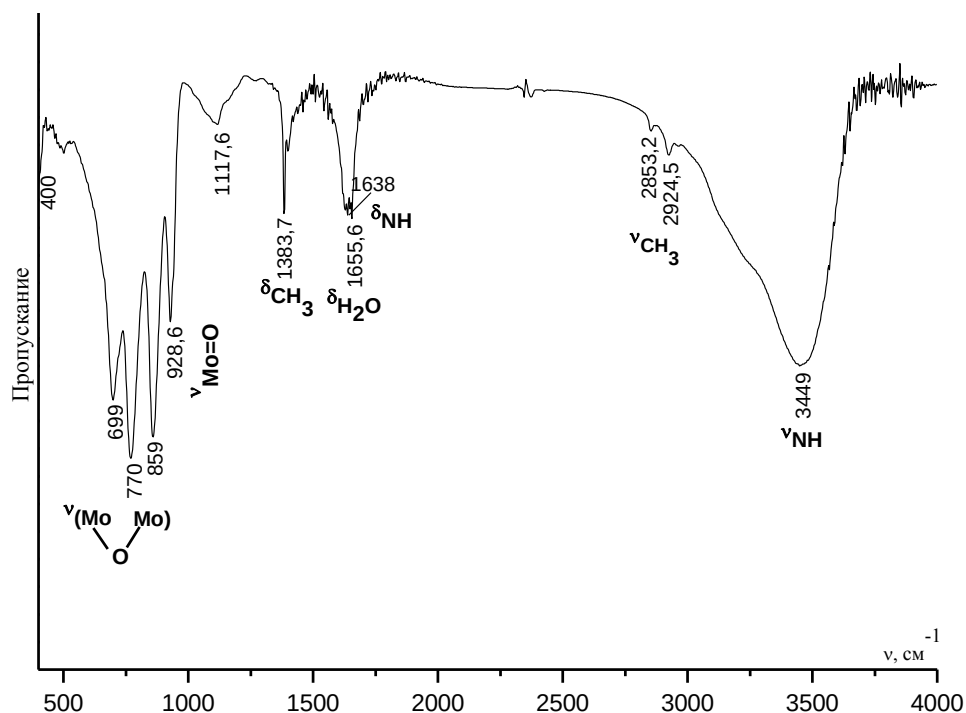


Рис. 5. ИК-спектр гидроксегексамолибдата гольмия $(\text{HoOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

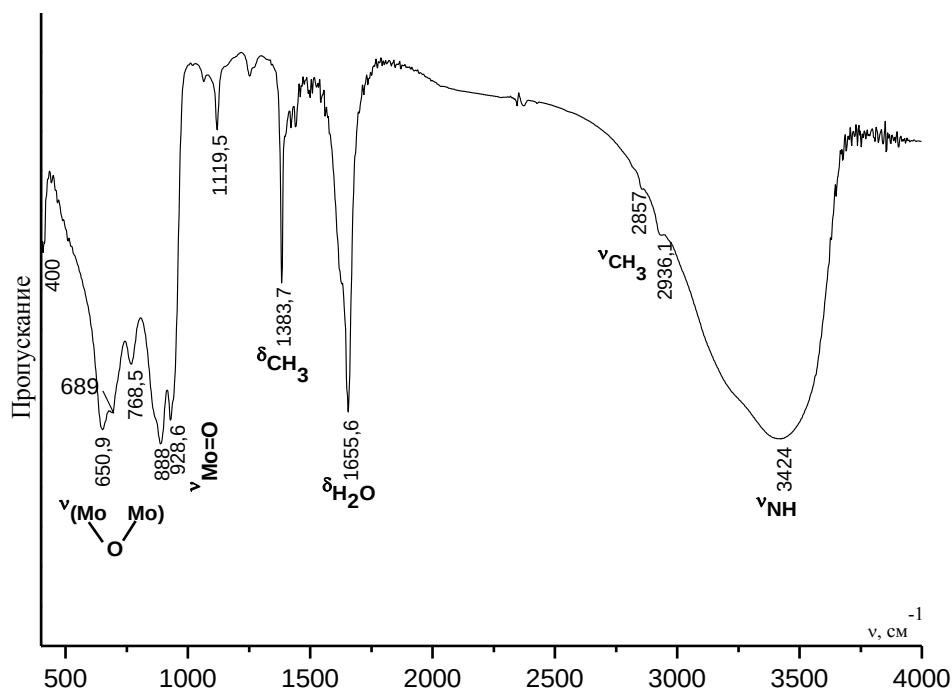
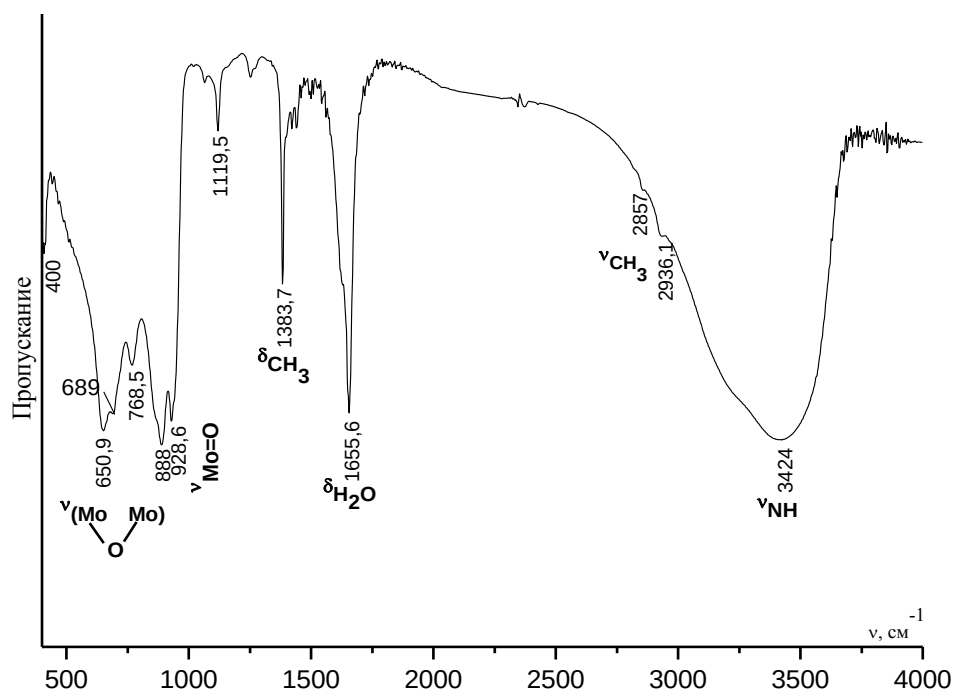
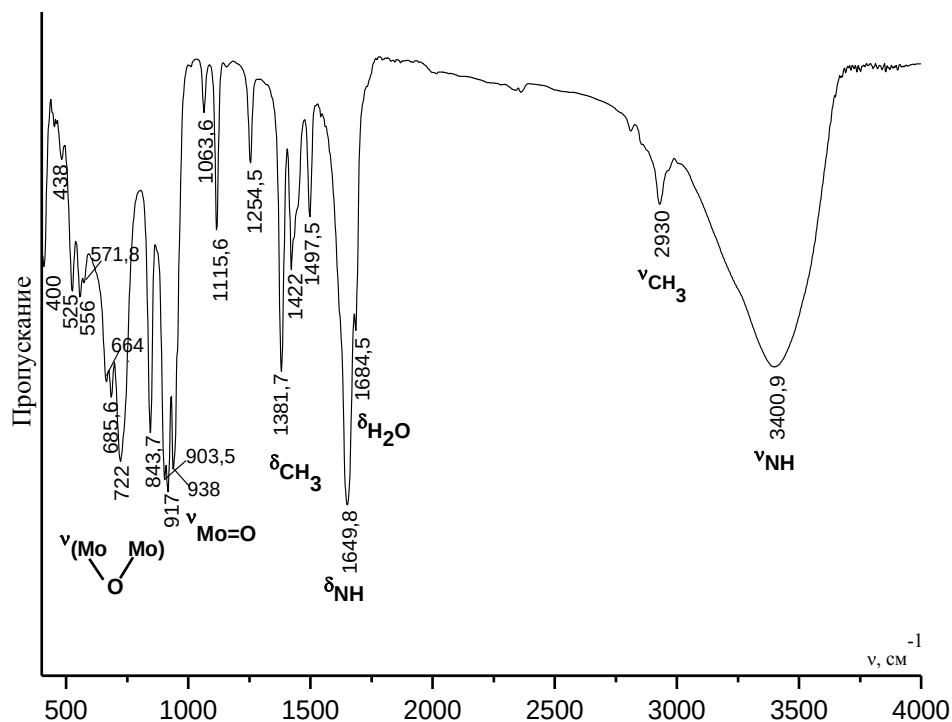


Рис. 6. ИК-спектр гексамолибдата гольмия $\text{Ho}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Рис. 7. ИК-спектр гидроксотетрамолибдата гольмия $(\text{HoOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Рис. 8. ИК-спектр протонированного октамолибдата гольмия $\text{HoHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

По данным рентгенофазового анализа все соли имеют кристаллическую структуру, а соединения с одинаковым изополимолибдат-анионом – изоструктурны. На рис. 9 приведены рентгенограммы протонированных октамолибдатов иттрия, гольмия и ранее полученного гадолиния, на которых рефлексy соответствуют близким углам отражения и отличаются незначительно по интенсивностям. Это позволяет сделать предположение, что рассматриваемые соединения изоструктурны.

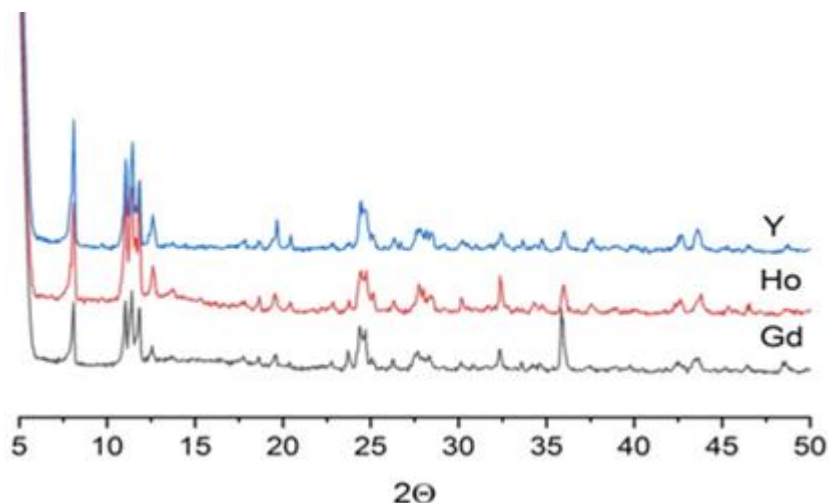
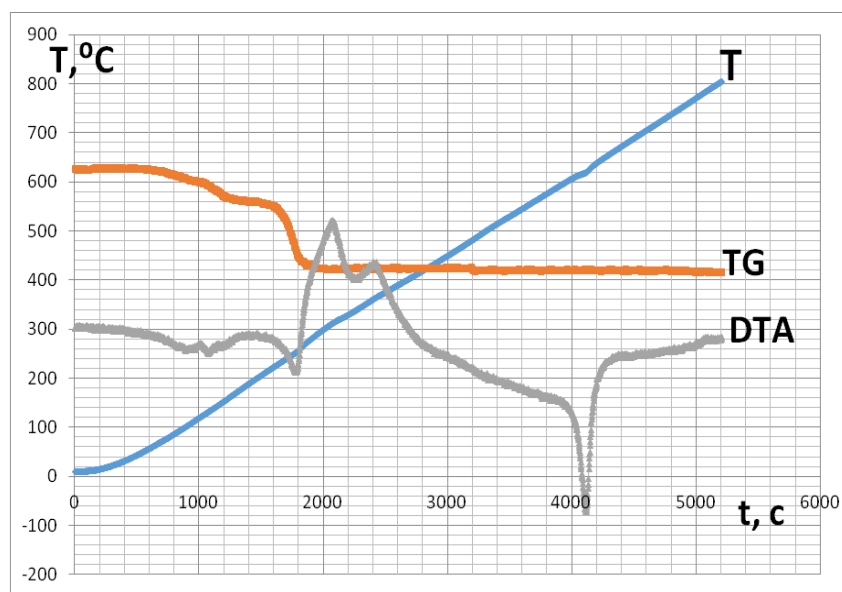


Рис. 9. Рентгенограммы протонированных октамолибдатов.

Термические свойства изополимолибдатов гольмия и иттрия. По данным ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа дегидратация и десольватация протонированных октамолибдатов гольмия и иттрия протекает ступенчато (табл. 2) На термограмме октамолибдата иттрия (рис. 10) можно наблюдать удаление в несколько этапов воды и ДМФА, что подтверждается перегибами на кривых TG (убыли массы) и ярко выраженными эндо-эффектами на кривых ДТА.

Рис. 10. Дериватограмма протонированного октамолибдата иттрия $\text{YMo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Кривые ДТА подтверждают потерю массы образца в результате удаления нескольких типов воды: адсорбционной (до 60°C), кристаллогидратной в виде молекулы (H_2O) и конституционной в виде ОН-групп, структурно связанной с октамолибдат-анионом $[\text{Mo}_8\text{O}_{25}(\text{OH})]^{3-}$, что и определяет устойчивость соединения. После удаления кристаллогидратной и структурной воды происходит разложение вещества на средний молибдат катиона Me^{3+} и оксид молибдена (VI).

На термограмме протонированного октамолибдата иттрия (рис. 10) фиксируется четыре этапа потери массы. На первом этапе происходят незначительные потери 1,0 %,

на втором 2,8 %, на третьем 17,0 %, а на четвертом 2,1 %. Для протонированного октамолибдата гольмия также потеря массы происходит в четыре этапа (табл. 2). Таким образом можно сделать вывод о том, что основная потеря массы происходит на третьем этапе в интервале температур 250–350 °С для гольмия и 200–300 °С для иттрия, когда полностью удаляется сольват, координированный у катиона. ДМФА в октамолибдате иттрия начинает удаляться при более низкой температуре 80–300 °С. Это соединение менее устойчиво, чем с катионом гольмия. При температуре свыше 500 °С происходит полное разрушение октамолибдат-аниона без убыли массы.

Таблица 2
Результаты термоаналитических исследований октамолибдатов гольмия и иттрия

Соединение	Интервал десольватации t, °С	Потеря массы	
		Моль H ₂ O, ДМФА	Мас. % H ₂ O, ДМФА
HoHMo ₈ O ₂₆ ·5C ₃ H ₇ NO·4H ₂ O	20–60	-	1,2
	100-250	2,0 ДМФА	6,0
	250-350	3,0 ДМФА	14,4
	350-500	4,0 H ₂ O,	2,4
YHMo ₈ O ₂₆ ·5C ₃ H ₇ NO·3H ₂ O	20-60	-	1,0
	80-200	1,0 ДМФА	2,8
	200-300	4,0 ДМФА	17,0
	300-480	3H ₂ O	2,1

Выводы. Изучены условия синтеза изополимолибдатов гольмия и иттрия из подкисленных водно-диметилформамидных растворов ортомолибдата натрия, состав которых зависит от кислотности среды, мольного соотношения реагентов, продолжительности синтеза и природы катиона.

На основании данных химического, термогравиметрического, рентгенофазового, ИК-спектроскопического методов анализа и РСМА идентифицированы синтезированные соединения изополимолибдатов гольмия и иттрия и предложены их формулы. Установлено стабилизирующее воздействие ДМФА на гекса- и октамолибдат-анионы, которые из водных растворов не осаждаются в виде твердых фаз

Для гольмия в условиях эксперимента были получены кристаллические изополимолибдаты следующего состава: (HoOH)₃Mo₆O₂₁·2C₃H₇NO·5H₂O; Ho₂Mo₆O₂₁·C₃H₇NO·2H₂O; (HoOH)₂Mo₄O₁₄·C₃H₇NO·2H₂O; HoHMo₈O₂₆·5C₃H₇NO·4H₂O. В системах с иттрием, который принадлежит к семейству d-элементов и имеет меньший ионный радиус, наблюдается по данным химического анализа образование только двух фаз: гидроксогексамолибдата иттрия (YOH)₃Mo₆O₂₁·3C₃H₇NO·3H₂O и протонированного октамолибдата иттрия YHMo₈O₂₆·5C₃H₇NO·3H₂O. По данным ДТА определены интервалы десольватации и дегидратации октамолибдатов, их термической устойчивости. Установлено, что соединение с гольмием более устойчиво.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации 1023031100001-4-1.4.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Various types of isopolymolybdate-based metal–organic complexes formed in different conditions: synthesis, structures, luminescence, electrochemical, and photocatalytic performances / X. Pan, X. Wang, X. Wang, Y. Li, G. Liu, H. Lin // Cryst. Eng. Comm. – 2019. – Vol. 21. – P. 6472-6481.
2. Various polyoxomolybdate-based hybrids induced by pH and solvents: structures, adsorption activities for dyes and bifunctional electrocatalytic properties // X. L. Wang, S. Zhang, X. Wang, G. C. Liu, H. Y. Lin, H. X. Zhang, // Dalton Trans. – 2017. – Vol. 46. – P. 16580-16588.

3. Особенности синтеза изополимолибдатов из водно-диметилформамидных растворов / Е.Е. Белоусова, Е.Ю. Пойманова, Е.В. Хомутова, В.В. Кравченко, К.А. Чебышев // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – Т. 1. – С. 54-61.
4. Изополимолибдаты гадолиния. Синтез из водно-диметилформамидных растворов и идентификация солей. / Е.Е. Белоусова, Е.Ю. Пойманова, Е.В. Хомутова, В.В. Кравченко, К.А. Чебышев // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2021. – Т. 1. – С. 27-37.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. – М: Наука, 1964. – 400 с.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – Л: Химия, 1965. – 975 с.
7. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М: Химия, 1970. – 360 с.

Поступила в редакцию 10.09.2023 г.

CONDITIONS FOR SYNTHESIS OF HOLMIUM AND YTTRIUM ISOPOLYMOLYBDATES FROM AQUEOUS - DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

E. E. Belousova, E. V. Khomutova, N. V. Yablochkova

The conditions for the synthesis of holmium and yttrium isopolymolybdates from acidified aqueous dimethylformamide solutions of Na_2MoO_4 were studied. Based on chemical and physicochemical research data, new isopolymolybdates were identified: $(\text{HoOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HoOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HoHMo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{YOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{YHMo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Using IR spectroscopy, it was shown that $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}$, $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$ in the structures belong to hexamolybdate, tetramolybdate and protonated octamolybdate anions, respectively. Using scanning electron microscopy and X-ray phase analysis, the single-phase nature of the isolated salts was established. Using thermogravimetric analysis, it was established that holmium octamolybdate is more thermally stable than octamolybdate yttrium.

Key words: isopolymolybdate anion, holmium, yttrium, aqueous dimethylformamide solution, acidity of the medium, thermal stability.

Белоусова Екатерина Евгеньевна

Доцент кафедры неорганической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: kat.belousova.dgu@mail.ru

Belousova Ekaterina Evgenievna

Associate Professor of Department of Inorganic
Chemistry, Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: kat.belousova.dgu@mail.ru

Хомутова Екатерина Валерьевна

И.о. директора ФГБНУ «Институт физико-
органической химии и углехимии
им. Л.М.Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: ek.khomutova75@yandex.ru

Khomutova Ekaterina Valerievna

acting director, L.M. Litvinenko institute
of physical organic and coal chemistry,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: ek.khomutova75@yandex.ru

Яблочкова Наталья Васильевна

Заведующая кафедрой неорганической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: n.iablochkova@donnu.ru

Yablochkova Natalia Vasilyevna

Head of the Department of Inorganic Chemistry,
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: n.iablochkova@donnu.ru

УДК 678.6:547-311

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ТИТАНОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

© 2023. *Р.И. Лыга, Н.А. Мальцева, В.М. Михальчук, В.А. Глазунова, И.Е. Чабак*

Изучены закономерности формирования и структура эпоксидных композитов аминного отверждения, содержащих титаноксидный наполнитель. С использованием модельных систем установлено, что формирование коллоидных частиц TiO_2 в реакционной системе происходит практически мгновенно. Увеличение количества воды в реакционной смеси приводит к более быстрому протеканию гидролитической поликонденсации прекурсора и образованию более крупных агрегатов частиц наполнителя. Определено время перехода золя в связнодисперсную систему. Формирование эпоксидно-аминной полимерной матрицы композитов происходит значительно медленнее, чем образование частиц оксидного нанонаполнителя. Получены прозрачные стеклообразные композиты, содержащие 0,5–5 масс.% диоксида титана. Предложена структура межузлового сегмента композита на основе эпоксидно-диановой смолы и циклоалифатического полиамина. Экспериментально определена эффективная плотность сшивки эпоксидно-титаноксидного композита. Установлено, что введение TiO_2 в полимер оказывает пластифицирующее действие на эпоксидную полимерную матрицу. Композиты на основе ЭД-20 и ТБТ являются более термостабильными и устойчивыми к окислительным процессам по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером.

Ключевые слова: эпоксидные композиты; диоксид титана; золь-гель метод; аминное отверждение; структура; свойства.

Введение. Все большее значение приобретают исследования новых функциональных материалов, связанные с получением и изучением веществ с низкой размерностью, к которым относят ультрамикрорегетерогенные дисперсные системы, наночастицы, микрокластеры, тонкие пленки и др. [1–4]. Это обусловлено свойствами таких систем, например, большой удельной поверхностью, высокой сорбционной и каталитической способностью. Широкий спектр современных методов исследования позволяет получить важные сведения о свойствах и морфологии поверхности тонкопленочных и дисперсных материалов, что способствует разработке новых композитов и расширению областей их практического применения [5, 6].

Диоксид титана применяют не только как индивидуальное соединение, но и как наполнитель полимерных матриц, наносимых на поверхность подложек различной природы, что позволяет получать защитные покрытия, а также различные функциональные материалы [6–11]. Научную значимость диоксида титана определяет комплекс его важных свойств: химическая стабильность, биологическая безопасность, фоточувствительность, каталитическая активность [12–14].

Золь-гель синтез по праву остается перспективным методом получения наноматериалов, в том числе полимерных композитов. Такая технология позволяет обеспечивать высокую чистоту синтезируемого продукта и регулировать его структуру [15, 16]. В основе золь-гель метода лежит способ получения золя и его переход в гель, образованный пространственной сеткой частиц дисперсной титаноксидной фазы. Такой метод получения наполнителя и композитов имеет несколько этапов. На первом этапе происходит образование золя частиц гидроксидов титана путем реакций гидролиза и поликонденсации. Размер образующихся частиц, как правило, не превышает несколько десятков нанометров. На втором этапе происходит увеличение концентрации дисперсной фазы в растворе, что вызывает появление контактов между частицами и

гелеобразование. Структура такого геля представляет собой устойчивую и гибкую трехмерную решетку. И уже третий этап включает в себя гелеобразование путем концентрирования золя.

Золь-гель метод расширяет возможности синтеза наносистем при существенном снижении температуры их формирования и высокой химической однородности за счет равномерного распределения частиц в золе. Однако, ввиду чувствительности получаемой коллоидной системы к различным факторам (количеству воды, pH среды и др.), синтез монодисперсного золя затруднен. В связи с этим необходим подбор концентрационных соотношений компонентов золя, порядка и времени их смешения, что будет способствовать формированию агрегативно устойчивой системы [17, 18].

Ранее проведенные исследования показали, что диоксид титана возможно формировать *in situ* полимерной составляющей композитов без дополнительного введения воды в систему и использования растворителя. При этом алкоксид титана вводится непосредственно в приготовленную смесь эпоксидного олигомера и полиамина. Такой подход позволил в значительной мере увеличить диапазон концентраций синтезируемого наполнителя, а также исключить дополнительные стадии получения композитов, например, стадию удаления летучих продуктов гидролитической поликонденсации прекурсора.

Систематические исследования, направленные на изучение закономерностей формирования, структуры и свойств эпоксидных композитов, наполненных диоксидом титана, ранее не проводились. Исследовательская работа в данном направлении позволит сформулировать физико-химические основы создания композитов с заданным комплексом свойств. В частности, системы на основе эпоксидных олигомеров, тетрабутоксид титана и аминных отвердителей могут быть использованы для разработки эффективных антикоррозионных покрытий для металлов и сплавов.

Целью данной работы является изучение закономерностей формирования эпоксидно-титаноксидных композиционных материалов золь-гель методом и аминным отверждением, а также влияния диоксида титана на структуру и свойства получаемых композитов.

Экспериментальная часть. Модельные системы и эпоксидно-титановые композиты получали на основе тетрабутоксид титана (ТБТ, $M = 320,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\rho = 0,900 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (25°C)), эпоксидно-диановой смолы (ЭД-20, ЭЧ = 21 %, $\rho = 1,16\text{--}1,25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (20°C), $\eta = 16\text{--}22 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (25°C)), очищенного молекулярной дистилляцией циклоалифатического триэпоксида на основе 1,1-диметил-3-циклогексена (УП-650Т, $M = 360 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, ЭЧ = 37,4 %, $\eta = 0,4 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (25°C)) и циклоалифатического полиамина (Ancamine 2579, $\rho = 200 \text{ мПа/с}$ (25°C), АЧ, мг КОН/г = 315 мг). Золь частиц диоксида титана формировали непосредственно в смеси эпоксидного олигомера и аминного отвердителя. Концентрация наполнителя в образцах в расчете на чистый TiO_2 составляла 0,5–5 масс.%. Образцы композитов толщиной $200 \pm 10 \text{ мкм}$ получали между стеклянными пластинами (размером $60 \times 90 \text{ мм}$), покрытыми антиадгезивом на основе диметилдихлорсилана. Отверждение полимерных композитов проводили по ступенчатому режиму: сутки при комнатной температуре и 6 часов при 60°C . Ненаполненный полимер аминного отверждения получали только на основе смолы ЭД-20 и ANCAMINE 2579.

Для термомеханического анализа полученных композитов использовали автоматическую лабораторную установку с цифровой регистрацией данных, состоящую из термокриокамеры ТК-500, измерителя-регулятора программного

ТРМ251 фирмы ОВЕН и модуля введения МВА8. Измерения проводили на плёночных образцах размером $25 \times 6 \times 0,2$ мм при скорости нагревания $4^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Эффективную густоту сшивки и среднюю молекулярную массу межузловых сегментов полимера и эпоксидно-титаноксидного композита рассчитывали по равновесной степени набухания образца в органическом растворителе, которую определяли с применением катетометра КМ-8. Расчет структурных параметров образцов проводили через константу Флори – Хаггинса Ψ , характеризующую 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, К. С использованием Ψ рассчитывали молекулярную массу межузловых сегментов M_c полимерной матрицы по формуле:

$$M_c = \frac{L^5 \rho V_1}{0,5 - \Psi},$$

где L – отношение линейного размера образца при достижении равновесной степени набухания вдоль определенной оси к начальному линейному размеру вдоль той же оси; ρ – плотность полимера (композита), $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; V_1 – мольный объем растворителя, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Затем рассчитали эффективную плотность сшивки n_c ($\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$) сетчатого полимера или композита:

$$n_c = \frac{\rho}{M_c}.$$

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q 1500 D системы Paulik–Paulik–Erdey в среде кислорода воздуха в динамическом режиме в диапазоне температур 20 – 850°C при скорости нагревания $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. Ошибка измерений не превышала $\pm 5\%$.

Определение выхода золь-фракции W_{sol} и степени набухания α композитов проводили, выдерживая пленочные образцы (толщиной 200 мкм) в ацетоне при 50°C в течение 3 суток с периодической заменой растворителя. Выход золь-фракции рассчитывали по формуле: $W_{\text{sol}} = (m_0 - m) \cdot 100/m_0$, где m_0 и m – масса образца до и после экстрагирования, соответственно. Степень набухания композитов рассчитывали по формуле: $\alpha = (m - m_0)/m_0$, где m_0 и m – масса образца до и после экспозиции, соответственно.

Полимерные образцы подвергали изотермическому старению в воздушной среде при 180°C , определяя время жизни композитов – время, в течение которого образцы теряли 10% своей массы.

Устойчивость полученных композитов к высокотемпературному окислению кислородом изучали газовольнометрическим методом. Пленочные образцы массой 250 – 350 мг окисляли при 180°C и давлении кислорода $0,1$ МПа.

Микроскопические исследования проводили с использованием микроскопов МБС-2 и BIOLAM ЛОМО, оборудованных цифровой видеокамерой. Изображения сколов блочных образцов композитов получали методом двухступенчатых реплик с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 200A (JEOL Ltd., Япония).

Анализ результатов. Золь-гель методом синтезированы прозрачные титаноксидные композиты аминного отверждения на основе эпоксидно-диановой смолы и тетрабутоксититана, находящиеся при комнатной температуре в стеклообразном состоянии. Пленочные образцы композитов, содержащие 0,5–5 масс.% диоксида титана, имеют слабо выраженный желтый оттенок, обусловленный используемым алкоксидом титана.

Диоксид титана формировали в среде полимерного связующего: аминный отвердитель и ТБТ вводили непосредственно в эпоксидную смолу. При этом в реакционную смесь не добавляли воду. Гидролиз и последующая поликонденсация алкоксида титана с образованием титаноксидных частиц протекали за счет влаги, содержащейся в полиамине.

С использованием модельных систем установлено, что на формирование золя частиц диоксида титана влияют два основных фактора: присутствие эпоксидного олигомера и количество воды в реакционной системе. Практически сразу после смешения амина и тетрабутоксид титана (в количестве, необходимом для формирования 2 масс.% TiO_2 в композите) при пропускании света через раствор наблюдалась опалесценция, что позволило сделать вывод об образовании частиц дисперсной фазы коллоидных размеров. Таким образом, на начальном этапе синтеза образуется высокодисперсная коллоидная система – золь, и количество влаги, содержащееся в амине (как показали ранее проведенные исследования, меньше стехиометрического количества воды по отношению к буюксидным группам ТБТ), является достаточным для протекания гидролитической поликонденсации алкоксида титана. А амин выступает в роли катализатора этого процесса.

В присутствии циклоалифатического триэпоксида – смолы УП-650Т также быстро появлялась опалесценция. В композициях, куда была дополнительно введена вода для достижения соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{BtO} = 0,5:1$, после образования золя наблюдалась агрегация частиц дисперсной фазы. Агрегаты частиц диоксида титана достаточно быстро седиментировали, что было заметно невооруженным глазом. И чем больше воды было введено в композицию, тем данный эффект был более выражен. Наблюдения показали, что размер частиц за достаточно короткий промежуток времени увеличился, что можно объяснить активно протекающими процессами «оляции» и «оксоляции».

По истечении нескольких суток золь титаноксидных частиц в амине не перешел в гель. Это означает, что TiO_2 не был способен самостоятельно сформировать пространственную трехмерную структуру, во всяком случае, при заданной концентрации (табл. 1). Очевидно, здесь сыграла свою роль способность титаноксидных частиц к агрегации.

Таблица 1

Время гелеобразования композиций

Состав	Время гелеобразования, ч
Ancamine + ТБТ	–
Ancamine + ТБТ + УП-650Т	11
Ancamine + ТБТ + УП-650Т + H_2O ($\text{H}_2\text{O}:\text{BtO} = 0,5:1$)	15
Ancamine + ТБТ + УП-650Т + H_2O ($\text{H}_2\text{O}:\text{BtO} = 1:1$)	14
Ancamine + ТБТ + УП-650Т + H_2O ($\text{H}_2\text{O}:\text{BtO} = 1,5:1$)	12

В присутствии эпоксидного олигомера свободнодисперсная система перешла в гель, произошло это через 11 часов после смешения компонентов (табл. 1). Однако в такой системе накладываются два параллельно протекающих процесса: продолжается гидролитическая поликонденсация алкоксида титана и взаимодействуют смола и амин (формируется эпоксидно-аминная матрица). Полученные результаты дают четкое понимание того, что образование частиц неорганического наполнителя происходит значительно быстрее, чем формирование органической полимерной матрицы композитов.

При дополнительном введении воды в систему амин/ТБТ/смола гелеобразование наступило позже (через 15 часов). Увеличение количества воды в реакционной системе приводит к более быстрому протеканию гидролитической поликонденсации прекурсора и образованию более крупных агрегатов частиц наполнителя. Реакционная система опалесцировала в большей степени. При повышении количества воды до стехиометрического и избыточного количества по отношению к буюксидным группам прекурсора время гелеобразования сократилось до 14 и 12 часов соответственно (табл. 1).

Установленные закономерности свидетельствуют о взаимном влиянии процессов формирования неорганической составляющей и поликонденсации амин/эпоксидная смола. Это влияние отражается на параметрах, характеризующих сетчатую структуру полимера (композитов), в частности, густоте сшивки и молекулярной массе межузловых сегментов сетки. Указанные параметры для титаноксидного композита были рассчитаны по методу Флори – Ренера, основанного на определении равновесной степени набухания пленочных образцов при разных температурах. Результаты исследования процесса набухания и параметры структуры эпоксидного композита, содержащего 3 масс.% TiO_2 , представлены в таблице 2.

Таблица 2

Константа Флори – Хаггинса Ψ , объемная доля композита V_2 в набухшем образце и параметры его структуры. $w(\text{TiO}_2) = 3$ масс. %

T, K	Ψ	V_2	$M_c, \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\bar{M}_c, \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	$n_c, \text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$
307	0,3164	0,797	700	703	$1,6 \cdot 10^{-3}$
314	0,3133	0,796	704		
323	0,3205	0,795	705		

Экспериментально определенная эффективная густота сшивки композита имеет значение, характерное для густосетчатых полимеров. Молекулярная масса межузлового сегмента композита превышает теоретическое значение для немодифицированного полимера на основе эпоксидно-диановой смолы ($610 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), что позволяет предположить возможное образование химической связи между остатком молекулы эпоксидного олигомера, подшитого с другого конца к полимерной сетчатой матрице, и титаноксидным нанонаполнителем (рис. 1). Такой фрагмент структуры может заканчиваться прогидролизированным остатком тетрабутоксид титана (рис. 1 а) или фрагментом, подшитым к титаноксидной составляющей композита (рис. 1 б). Предложенная структура межузловых сегментов может быть следствием непродуктивного расходования функциональных групп эпоксидного олигомера.

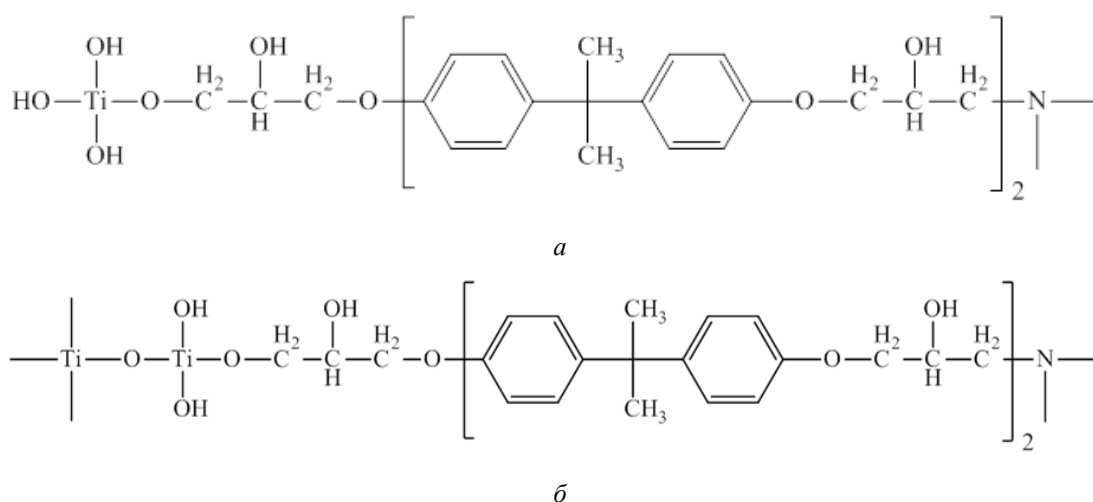
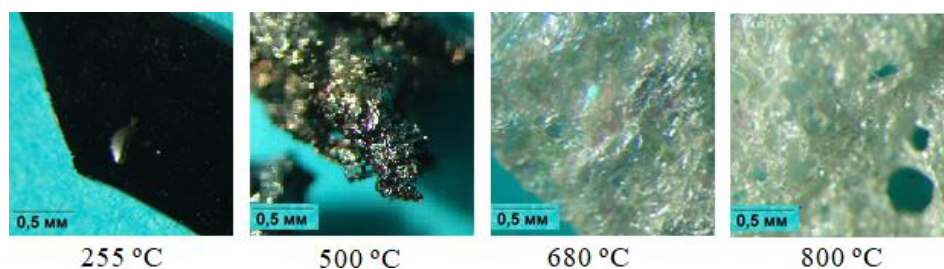


Рис. 1. Структура межзвенового сегмента эпоксидно-титанового композита аминного отверждения

В продолжение изучения закономерностей формирования и структуры эпоксидно-титаноксидных композитов образцы подвергали высокотемпературному отжигу при доступе кислорода воздуха и повышении температуры с постоянной скоростью до 850 °С. Пленочные образцы сначала темнели, затем вспенивались вследствие интенсивного выделения газообразных продуктов деструкции композита. При повышении температуры до 700 °С чистый полимер полностью сгорает. В случае композита после выгорания органической полимерной матрицы остается «ажурный» аэрогель (рис. 2). Образование аэрогеля свидетельствует о том, что, во-первых, синтезируемый *in situ* наполнитель формируется не в виде отдельных частиц, а образуется титаноксидная полимерная сетка. Во-вторых, подтверждает тот факт, что формирование Ti–O–Ti сетки происходит значительно быстрее, чем поликонденсация эпоксидного олигомера с полиамином. Образцы после отжига сохраняют свою форму, но размер несколько уменьшается вследствие спекания частиц наполнителя.

Рис. 2. Микрофотографии композита, содержащего 3 масс.% TiO₂, на разных стадиях отжига

Полученные результаты дают основания представить формирующийся в процессе синтеза композитов титаноксидный наполнитель, как сетку или массовый фрактал, пронизывающий весь объем образца. Такое предположение согласуется с ПЭМ-изображениями поверхности скола композитов (рис. 3). На микрофотографиях прослеживается упорядоченность в расположении частиц, однако, при используемых концентрациях диоксида титана его частицы не могут достичь такого размера (550–650 нм), скорее это глобулы полимера, которые «нарастают» вокруг титаноксидного фрактала в процессе поликонденсации при взаимодействии эпоксидного олигомера с полиамином.

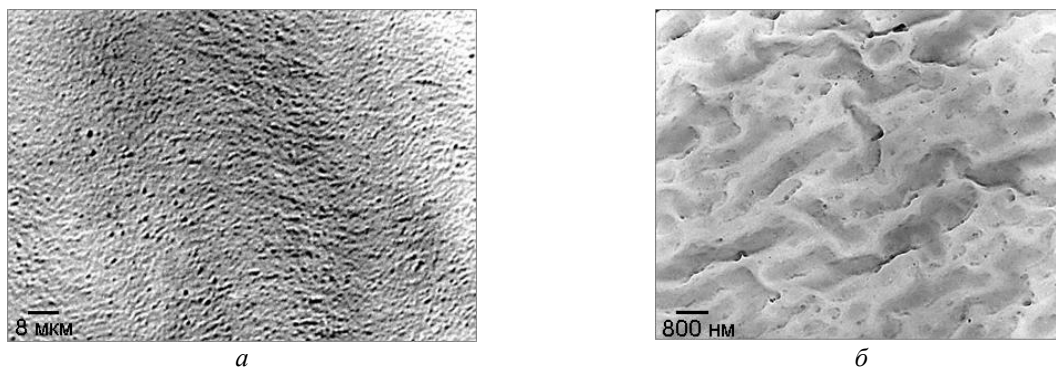


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ композитов, содержащих 1,5 (а) и 4 масс.% (б) TiO_2 . Увеличение в 1000 и 10000 раз

Термомеханический анализ полученных эпоксидно-титановых композитов аминного отверждения показал, что концентрация наполнителя оказывает существенное влияние на густоту сшивания полимерной матрицы (табл. 3).

Таблица 3

Температура стеклования T_g , температура завершения перехода в высокоэластическое состояние T_e , выход золь-фракции W_{sol} и скорость потери массы W при изотермическом старении полимера и композитов

$w(\text{TiO}_2)$, масс. %	T_g , °C	T_e , °C	W_{sol} , %	$W \cdot 10^8$, г·с ⁻¹
0	108	121	3,5	10
0,5	107	131	3,6	7,5
1	94	120	3,8	6,3
1,5	95	127	4,5	6,1
2	91	129	5,5	6,0
2,5	101	132	5,8	5,8
3	101	134	6,0	6,1
5	96	155	6,1	4,7

Введение диоксида титана оказывает пластифицирующее действие на эпоксидную полимерную матрицу (табл. 3) – снижается температура стеклования композитов. При этом расширяется интервал α -релаксационного перехода, что свидетельствует о повышении неоднородности структуры композитов. Содержание низкомолекулярных экстрагируемых веществ (выход золь-фракции) в композитах увеличивается, что заметно при концентрациях наполнителя 1,5 масс.% и выше.

При анализе устойчивости полученных композитов к термоокислительной деградации в изотермических условиях (180 °C) при доступе кислорода воздуха установлено, что все эпоксидно-титаноксидные композиты в изучаемом диапазоне концентраций TiO_2 являются более термостабильными по сравнению с исходным эпоксидным полимером – скорость термического разложения снижается в 2 раза по сравнению с немодифицированным полимером (табл. 3).

Термогравиметрический анализ полученных образцов показал, что процесс неизотермической термоокислительной деградации полимера и титаноксидных композитов проходит в три основных стадии (рис. 4 а, б). Первый широкий пик (около 140 °C) соответствует улетучиванию низкомолекулярных компонентов (влаги, компонентов, не подшитых к полимерной матрице, продуктов гидролитической поликонденсации тетрабутоксид титана в случае композита). Вторая – это основная

стадия деструкции образца, протекающая с высокой скоростью. Именно здесь проявляется наибольшее влияние наполнителя. Во-первых, в присутствии TiO_2 быстрое снижение массы образца начинается при температурах на 18–30 °С выше, чем в случае чистого полимера, и температура, соответствующая 50 %-ной потере массы, сдвигается в сторону больших значений на 18 °С (табл. 4). Во-вторых, в 1,5 раза снижается скорость основной стадии термоокислительной деструкции. На последней, третьей стадии деградации происходит выгорание остатка (500–700 °С) с очень низкой скоростью, и влияние наполнителя практически не проявляется (рис. 4 а, б).

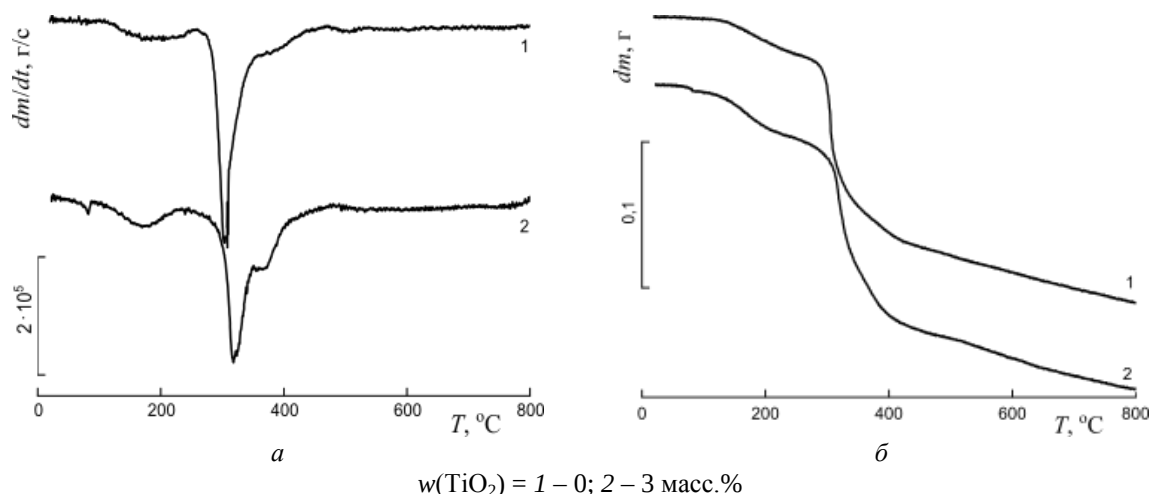


Рис. 4. Дериватографические кривые зависимости скорости потери массы (а) и потери массы (б) эпоксидного полимера и титаноксидного композита

Таблица 4
Температура начала T_{start} основной стадии деструкции и температура, соответствующая 50 %-ной потере массы T_{50} полимера и композита

$w(\text{TiO}_2)$, масс. %	T_{start} , °С	T_{50} , °С
0	280	320
2	298	324
3	300	331
5	310	338

Присутствие титаноксидного наполнителя в составе композитов также влияет на их устойчивость к изотермическому высокотемпературному окислению кислородом. Установлено, что процесс поглощения кислорода композитами имеет период индукции τ , продолжительность которого достигает 20 минут. С повышением концентрации неорганического наполнителя в составе композитов τ увеличивается, а максимальная скорость поглощения кислорода V_{max} после завершения периода индукции снижается (табл. 5).

Ингибирующее действие наполнителя на процесс окисления не изучался, однако наблюдаемые закономерности позволяют предположить его участие в реакциях обрыва кинетических цепей окисления посредством взаимодействия с радикалами, образующимися при радикально-цепном окислении. Также нельзя исключать участие титаноксидных частиц в вырожденном разветвлении кинетических цепей окисления. Анализ кинетических кривых поглощения кислорода дает больше оснований говорить об участии наполнителя в реакциях обрыва кинетических цепей окисления. А это

теоретически возможно вследствие наличия большого количества гидроксильных групп на его высокоразвитой поверхности.

Таблица 5
Период индукции окисления τ и максимальная скорость поглощения кислорода $V_{\max}$ полимером и композитами

$w(\text{TiO}_2)$, масс.%	τ , мин	$V_{\max} \cdot 10^4$, моль·кг ⁻¹ ·с ⁻¹
0	0	1,4
0,5	4	1,2
1	6	1,3
1,5	9	1,2
2	10	1,1
2,5	8	1,2
3	11	0,9
5	20	0,7

Выводы. Золь-гель методом получены стеклообразные эпоксидные композиты аминного отверждения, содержащие титаноксидный наполнитель. Формирование частиц диоксида титана происходит сразу после смешения прекурсора с амином, при этом гидролитическая поликонденсация ТБТ начинается за счет влаги, содержащейся в аминном отвердителе. Амин является не только растворителем и источником гидролитической воды в таком процессе, он также катализирует гидролиз и поликонденсацию. Основная среда способствует быстрому увеличению титаноксидных частиц в размере и их агрегации (при дополнительном введении воды агрегация усиливается), поэтому в амине частицы TiO_2 не способны сформировать трехмерную структуру. В присутствии эпоксидного олигомера в реакционной системе происходит гелеобразование, на этот процесс также влияет количество гидролитической воды.

Установлено, что молекулярная масса межузлового сегмента композита больше теоретического значения для ненаполненного эпоксидно-дианового полимера. Авторы предположили возможное образование химической связи между остатком молекулы олигомера и титаноксидным наполнителем. Присутствие неорганического наполнителя в составе композитов отражается на свойствах полученных образцов. Диоксид титана оказывает пластифицирующее действие на эпоксидную полимерную матрицу. При этом композиты на основе ЭД-20 и ТБТ являются более термостабильными и устойчивыми к термоокислительной деградации в целом. Основная стадия потери массы образцов композитов происходит при более высоких температурах и с заметно меньшей скоростью. Также отмечено увеличение периода индукции и снижение скорости поглощения кислорода при повышении концентрации наполнителя.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (регистрационный номер 1023031000009-9-1.4.2;1.4.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Effective corrosion protection of aluminum alloy AA2024-T3 with novel thin nanostructured oxide coating [Text] / M. Merisalu [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 411, No 15. – 126993. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126993>
2. Khalifa, Z. S. Photocatalytic and optical properties of titanium dioxide thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition [Text] / Z. S. Khalifa, S. A. Mahmoud // Physica E. – 2017. – Vol. 91. – P. 60–64. – URL: <https://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2017.03.010>

3. Sakai, M. Bio-inspired highly hydrophobic surface with ecdysis behavior using an organic monolithic resin and titanium dioxide photocatalyst [Text] / M. Sakai [et al.] // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2015. – Vol. 77, No 1. – P. 257–265. – URL: <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3851-9>
4. Chigane, M. Preparation of titanium dioxide thin films by indirect-electrodeposition [Text] / M. Chigane, T. Shinagawa, J. Tani // Thin Solid Films. – 2017. – Vol. 628. – P. 203–207. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.03.031>
5. Huang, Y. TiO₂ sub-microsphere film as scaffold layer for efficient perovskite solar cells [Text] / Y. Huang [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8, No 12. – P. 8162–8167. – URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08421>
6. Synthesis and characterization of TiO₂@SiO₂ and SiO₂@TiO₂ core-shell structure using Lapindo mud extract via sol-gel method [Text] / H. A. Budiarti [et al.] // Procedia Engineering. – 2017. – V. 170. – P. 65–71. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.013>
7. Rutile titanium dioxide prepared by hydrogen reduction of Degussa P25 for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [Text] / F. Amano, M. Nakata, A. Yamamoto, T. Tanaka // Catal. Sci. Technol. – 2016. – Vol. 6, Issue 14. – P. 5693–5699. – URL: <https://doi.org/10.1039/C6CY00296J>
8. Elaborately prepared hierarchical structure titanium dioxide for remarkable performance in lithium storage [Text] / Q. Tian [et al.] // J. Power Sources. – 2016. – Vol. 313. – P. 189–197. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.082>
9. Riley, M. Recent Advances in nanomaterials for gene delivery – a review [Text] / M. Riley, W. Vermerris // Nanomaterials. – 2017. – Vol. 7, No 94. – 19 p. – URL: <https://doi.org/10.3390/nano7050094>
10. Температурная зависимость сквозной проводимости в диэлектрических нанокомпозитах TiO₂/эпоксидный полимер [Текст] / Е.В. Рабенюк [и др.] // Журн. физ. химии. – 2023. – Т. 97, № 1. – С. 121–127. – URL: <https://doi.org/10.31857/S0044453723010260>
11. Bardhan, N. M. 30 Years of advances in functionalization of carbon nanomaterials for biomedical applications: a practical review [Text] / N. M. Bardhan // J. Mater. Res. – 2017. – Vol. 32, No 01. – P. 107–127. – URL: <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2016.449>
12. Niemelä, J.-P. Titanium dioxide thin films by atomic layer deposition: a review [Text] / J.-P. Niemelä, G. Marin, M. Karppinen // Semicond. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 32, No 9. – 093005 – URL: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6641/aa78ce>
13. Иржак, В. И. Эпоксидные нанокомпозиты с металлосодержащими наполнителями: синтез, строение и свойства (обзор) [Текст] / В. И. Иржак, И. Е. Уфлянд // Журн. прикл. химии. – 2022. – Т. 95, № 2. – С. 138–163. – URL: <https://doi.org/10.31857/S0044461822020013>
14. Fu, N. The Effect of Molar Ratios of Ti/Si on Core-Shell SiO₂@TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Applications [Text] / N. Fu, X.-C. Ren, J.-X. Wan // J. Nanomaterials. – 2020. – Vol. 1–2. – 5312376. – 11 p. – URL: <https://doi.org/10.1155/2020/5312376>
15. Combined influence of titania and silica precursors on the properties of thin film humidity sensing elements prepared via a sol-gel method [Text] / Z. Nenova [et al.] // Sens. and Actuators B Chem. – 2016. – Vol. 224. – P. 143–152. – URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.010>
16. Бойко, А. А. Композиционные материалы, получаемые с применением золь-гель метода [Текст] / А. А. Бойко. – Гомель: Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, 2023. – 185 с. – 100 экз. – ISBN: 978-985-535-543-5.
17. Preparation of nanostructured titania thin films by sol-gel technology [Text] / N. P. Simonenko [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 61, No 12. – P. 1505–1511. – URL: <https://doi.org/10.7868/S0044457X16120187>
18. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application [Text] / D. Bokov [et al.] // Adv. Mater. Sci. Eng. – 2021. – 5102014. – 21 p. – URL: <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>.

Поступила в редакцию 14.09.2023

FORMATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF AMINE-CURED EPOXY-TITANIUM OXIDE COMPOSITES

R.I. Lyga, N.A. Maltseva, V.M. Mikhal'chuk, V.A. Glazunova, I.E. Chabak

The formation regularities and the structure of amine-cured epoxy composites containing titanium oxide filler have been studied. Using model systems, it was established that the formation of colloidal TiO₂ particles in the reaction system occurs almost instantly. An increase in the amount of water in the reaction mixture leads to faster hydrolytic polycondensation of the precursor and the formation of larger aggregates of filler particles. The time of transition of the sol into a coherently dispersed system was determined. The formation of the epoxy-amine polymer matrix of composites occurs much more slowly than the formation of oxide nanofiller particles. Transparent glassy composites containing 0.5–5 wt.% titanium dioxide were obtained. The structure of the internodal segment of a composite based on epoxy-diane resin and cycloaliphatic polyamine is proposed. The effective crosslink density of an epoxy-titanium oxide composite was experimentally determined. It has been established that the introduction of TiO₂ into the polymer has a plasticizing effect on the epoxy polymer matrix. Composites based on ED-20 and TBT are more thermally stable and resistant to oxidative processes compared to unmodified epoxy polymer.

Keywords: composite materials; sol-gel method; titanium dioxide; amine curing; structure; properties.

Лыга Рита Ивановна

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: lygarita@mail.ru

Lyga Rita Ivanovna

Candidate of Chemical Sciences, Docent, Assistant
Professor at the Department of Physical Chemistry,
FSBEI HE "Donetsk State University",
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: lygarita@mail.ru

Мальцева Наталья Александровна

инженер кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: malt.natalia@gmail.com

Maltseva Natalia Alexandrovna

Engineer at the Department of Physical Chemistry,
FSBEI HE "Donetsk State University",
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: malt.natalia@gmail.com

Михальчук Владимир Михайлович

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: vmikhal@gmail.com

Mikhal'chuk Vladimir Mihaylovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Physical Chemistry
FSBEI HE "Donetsk State University",
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: vmikhal@gmail.com

Глазунова Валентина Александровна

научный сотрудник отдела физики высоких
давлений и перспективных технологий
ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт
им. А. А. Галкина», Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: glasunova-2007@rambler.ru

Glazunova Valentina Alexandrovna

Researcher of High Pressure and Advanced
Technology Department, FSBSI "Galkin Donetsk
Institute for Physics and Engineering",
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: glasunova-2007@rambler.ru

Чабак Ирина Евгеньевна

инженер кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: iradonetsk2204@gmail.com

Chabak Irina Evgenievna

Engineer at the Department of Physical Chemistry,
FSBEI HE "Donetsk State University",
Donetsk, DPR, RF.
E-mail: iradonetsk2204@gmail.com

УДК 546.786

СИНТЕЗ И ТЕРМОЛИЗ ВОЛЬФРАМОФОСФАТОКОБАЛЬТАТОВ И ВОЛЬФРАМОФОСФАТОНИКЕЛАТОВ НАТРИЯ И АММОНИЯ

© 2023. Я.А. Мороз, Н.С. Лозинский, Н.В. Алемасова

Из водных растворов синтезированы соединения со структурой аниона Кеггина: $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Cat= Na^+ , NH_4^+ ; Z= Co^{2+} , Ni^{2+} . Методами дифференциально сканирующей калориметрии, термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии, рентгенофазового анализа исследованы процессы и кристаллические продукты их термического разложения и установлены схемы их термолитиза. Показано, что аммонийные соли при термолитизе образуют фазы состава $\text{ZO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ или $\text{Z}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ со структурой фосфорвольфрамовой бронзы. Продуктами разложения натриевых солей является смесь фаз со структурами вольфраматов натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$. Результаты исследований могут быть полезны при прогнозировании термических свойств и фазового состава продуктов термолитиза аналогичных полиоксометаллатов с целью получения новых материалов на их основе.

Ключевые слова: гетерополиоксометаллаты, термический анализ, продукты термолитиза, вольфрамовая бронза

Введение. Гетерополиоксометаллаты привлекают внимание исследователей в области катализа, материаловедения, энергетики и медицины. Вольфрамометаллаты с 3d-элементами являются перспективными соединениями и прекурсорами для приготовления катализаторов реакций окисления органических соединений, окислительной десульфурации автомобильного топлива, фотокаталитического разложения воды для получения водорода, конверсии и утилизации углекислого газа путем искусственного фотосинтеза, реакций карбонилирования с участием CO_2 , микроволнового синтеза углеродных наноматериалов [1–12]. Они проявляют высокую биологическую активность, особенно противоопухолевую и антивирусную [13–15].

Продукты их термолитиза представляют интерес в качестве катализаторов, сенсорных и магнитных материалов, керамики и т.д. [16–20]. Некоторые гетерополивольфрамометаллаты с 3d-элементами в координационной сфере являются прекурсорами низкотемпературного синтеза соединений со структурой пирохлора и гексагональной вольфрамовой бронзы [21]. В данной работе представлены результаты по синтезу и исследованию термических свойств натриевых и аммонийных солей вольфрамофосфатометаллатов с кобальтом и никелем в координационной сфере комплексов.

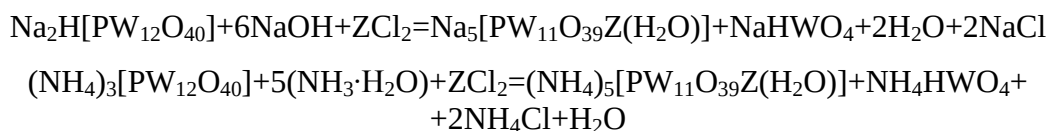
Экспериментальная часть. Синтез вольфрамофосфатометаллатов проводили по методикам, приведенным в работах [12, 21]. Для синтеза 11-вольфрамофосфатокобальтата натрия 6,39 г (2,0 ммоль) $\text{Na}_2\text{H}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ растворили в 70 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при постоянном перемешивании на магнитной мешалке медленно по каплям добавили 4,66 мл (11,7 ммоль) раствора гидроксида натрия, содержащего 0,1 г/мл NaOH , значение pH полученной смеси растворов находилось в интервале 4,5–5,5. Затем добавили 0,48 г (2,0 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 5 мл воды. Образовавшийся раствор профильтровали и поместили в чашку Петри для кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы отделили от водного раствора, перекристаллизовали из воды и высушили на воздухе. По аналогичной методике синтезировали 11-вольфрамофосфатоникелатат, в которой хлорид кобальта был заменен эквивалентным количеством хлорида никеля.

Синтез 11-вольфрамофосфатокобальтата аммония проводили по следующей методике. К 6,44 г (2,0 ммоль) $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, нерастворимого в воде, добавили 70 мл дистиллированной воды и 0,8 мл 25% водного раствора аммиака. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке для растворения 12-вольфрамофосфата аммония и перехода его в раствор в виде 11-вольфрамофосфата аммония. Затем добавили 0,48 г (2,0 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 5 мл воды. Образовавшийся раствор профильтровали и поместили в чашку Петри для кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы отделили от водного раствора, перекристаллизовали из воды и высушили на воздухе. По аналогичной методике синтезировали 11-вольфрамофосфатоникелатат аммония, в которой хлорид кобальта был заменен эквивалентным количеством хлорида никеля. Использованные реактивы имели квалификацию «чистый».

Химический состав соединений установлен методами атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии (атомно-эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II XSP Duo “Thermo Electron Corporation”, USA), ошибка метода составляет 5 %, электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JSM-6490 LV (JEOL), оснащенного спектрометром INCA, (ошибка метода – 5 %) и гравиметрического анализа (ошибка метода – 0,04 %).

Идентификацию вольфрамофосфатометаллатов и продуктов их термолитиза проводили по электронным и ИК-спектрам поглощения и данным рентгенофазового анализа. Использовали спектрофотометр Helios Gamma фирмы “Thermo Electron Corporation” и инфракрасный спектрометр Vertex 70. Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 (Cu K α -излучение) в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ со скоростью 1 °/мин. Термогравиметрические исследования проводили на анализаторе “STA 449 F1 Jupiter” одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) при скорости нагрева образцов 10°/мин на воздухе, навески образцов 15–20 мг.

Анализ результатов. Соединения с общей формулой: $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ Cat= Na^+ , NH_4^+ ; Z= Co^{2+} , Ni^{2+} синтезированы из водных растворов при температуре 20–25°C по следующим реакциям:



Химический состав синтезированных вольфрамофосфатометаллатов приведен в таблице 1. ИК-спектры соединений $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ аналогичны спектрам других вольфрамофосфатометаллатов 3d-элементов со структурой аниона Кеггина, в которых один атом вольфрама замещен на атом другого металла (Рис. 1, табл. 2) [21]. Электронные спектры поглощения водных растворов синтезированных соединений свидетельствуют об октаэдрическом окружении катионов кобальта и никеля, входящих в координационную сферу комплексов, что согласуется со структурой аниона Кеггина (Рис. 2). На спектрах поглощения растворов вольфрамофосфатоникелатов присутствуют характерные для октаэдрических комплексов никеля полосы поглощения с максимумами 422; 708 и 779 нм, для вольфрамофосфатокобальтатов – 538 нм. При этом, наблюдается сдвиг максимумов полос поглощения комплексов при переходе от аква- $[\text{Z}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ к вольфрамофосфатометаллатным комплексам $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ в длинноволновую область спектра, что обусловлено изменением силы поля лигандов [21].

Таблица 1

Химический состав синтезированных вольфрамфосфатометаллатов кобальта и никеля

Соединение	найдено / вычислено, (мас.%)					
	Na	NH ₄ ⁺	P	W	H ₂ O	3d-элемент
Na ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)]·14H ₂ O	3,55/3,68	–	1,01/0,99	64,68/64,79	8,71/8,66	1,92/1,89
Na ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Ni(H ₂ O)]·14H ₂ O	3,63/3,68	–	0,97/0,99	64,73/64,80	8,61/8,66	1,85/1,88
(NH ₄) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)]·9H ₂ O	–	2,95/3,00	1,00/1,03	67,18/67,27	6,12/5,99	1,93/1,96
(NH ₄) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Ni(H ₂ O)]·9H ₂ O	–	2,92/3,00	1,01/1,03	67,20/67,27	6,08/5,99	1,97/1,95

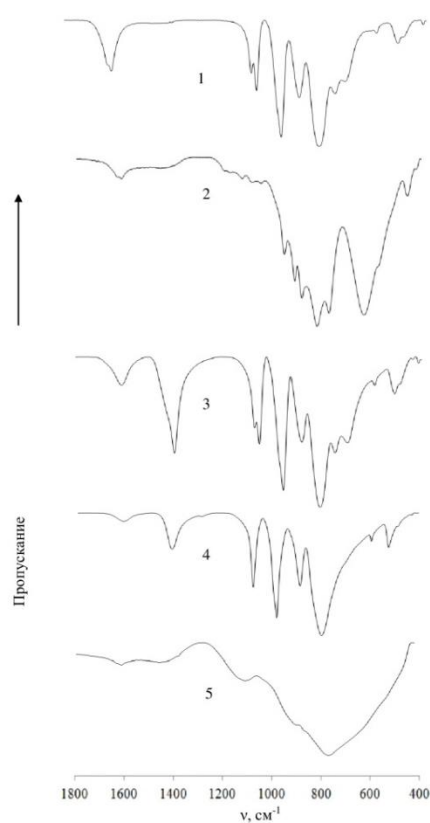


Рис. 1. ИК-спектры вольфрамфосфатокобальтатов:
 1 – Na₅[PW₁₁O₃₉Co(H₂O)]·14H₂O воздушно-сухой;
 2 – Na₅[PW₁₁O₃₉Co(H₂O)]·14H₂O, прокаленный при 600 °C;
 3 – (NH₄)₅[PW₁₁O₃₉Co(H₂O)]·9H₂O воздушно-сухой;
 4 – (NH₄)₅[PW₁₁O₃₉Co(H₂O)]·9H₂O, прокаленный при 450 °C;
 5 – (NH₄)₅[PW₁₁O₃₉Co(H₂O)]·9H₂O, прокаленный при 600 °C;

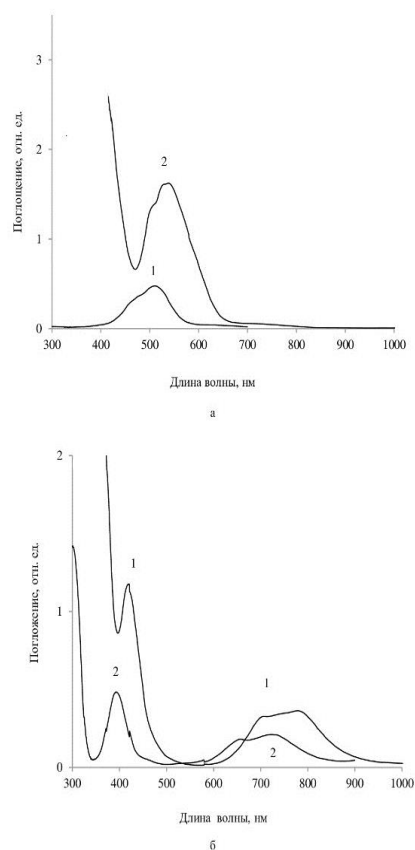


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов комплексов кобальта (а):
 1 – [Co(H₂O)₆]²⁺ 0,1 моль/л;
 2 – [PW₁₁O₃₉Co(H₂O)]⁵⁻ 0,03 моль/л;
 и комплексов никеля (б):
 1 – [PW₁₁O₃₉Ni(H₂O)]⁵⁻ 0,03 моль/л;
 2 – [Ni(H₂O)₆]²⁺ 0,1 моль/л;

Таблица 2

Отнесение частот колебаний в ИК-спектрах вольфрамфосфатометаллатов

Соединение	Частоты колебаний, см ⁻¹				
	$\delta \text{H}_2\text{O}$	δNH_4^+	$\nu \text{P-O}$	$\nu \text{W=O}$	$\nu \text{W-O-W}$ $\nu \text{W-O-Z}$
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	1620	–	1078; 1057	962	891; 816; 754; 714; 592; 509
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	1622	–	1076; 1056	963	890; 814; 751; 714; 591; 511
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1617	1402	1077; 1058	961	885; 812; 751; 701; 591; 509
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1622	1401	1075; 1057	961	883; 812; 750; 700; 592; 511

Синтезированные вольфрамфосфатометаллаты термически не устойчивы: при нагревании до 200 °С происходит их дегидратация, в интервале температур 300–600 °С – удаление групп аммония и кристаллизация конечных продуктов термолiza (рис. 3, 4, табл. 3). По данным термогравиметрического анализа (рис. 3), ИК-спектроскопии (рис. 1) и РФА (рис. 4) в интервале 300–450 °С происходит частичное удаление групп аммония с образованием соединения $\text{Cat}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ со структурой аниона Кеггина. Переход дефектной структуры аниона Кеггина $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}]^{n-}$ в завершённую структуру $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ при термолize установлен ранее и для других солей вольфрамфосфатометаллатов с 3d-элементами [12, 21].

Таблица 3

Результаты термического и рентгенофазового анализа вольфрамфосфатометаллатов кобальта и никеля

Соединение	Дегидратация		Фазовый состав продуктов термолiza	
	$T, ^\circ\text{C}$	молей H_2O	$T, ^\circ\text{C}$	состав продуктов термолiza
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	200	15	600	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
$\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	200	15	600	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$; $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	200	10	450 600	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ $\text{CoO} \cdot 0,5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ фосфорвольфрамовая бронза
$(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	200	10	450 600	$(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ $\text{NiO} \cdot 0,5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ фосфорвольфрамовая бронза

Повышение температуры нагревания вольфрамфосфатометаллатов до 550–600 °С сопровождается дальнейшим удалением групп аммония, разрушением структуры аниона Кеггина и кристаллизацией продуктов термолiza – фаз состава $\text{ZO} \cdot 0,5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$. По данным РФА они изоструктурны с соединением $\text{PW}_{12}\text{O}_{38,5}$ (ICDD PDF № 00-041-0369) и фосфорвольфрамовой бронзой PW_8O_{26} (ICDD PDF № 00-050-0660), которые получены прокаливанием при 600 °С вольфрамфосфорной кислоты $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [22]. Составы фаз $\text{ZO} \cdot 0,5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ можно представить в виде $\text{ZPW}_{11}\text{O}_{36,5}$; $\text{Z}_2\text{P}_2\text{W}_{22}\text{O}_{73}$ или $\text{Z}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$. Продуктами термолiza натриевых солей вольфрамфосфатометаллатов на воздухе является смесь фаз со структурами ди- и тетравольфраматов натрия (рис. 4, табл. 3).

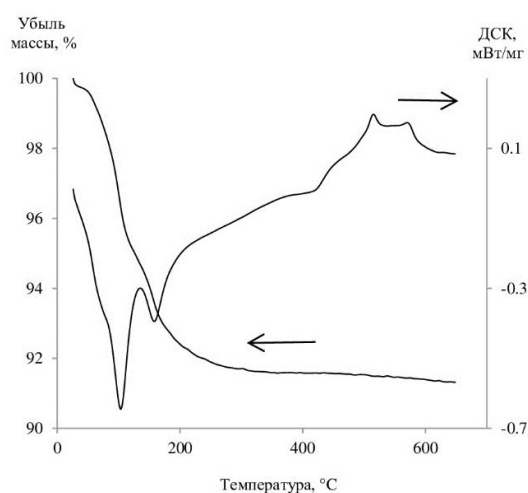
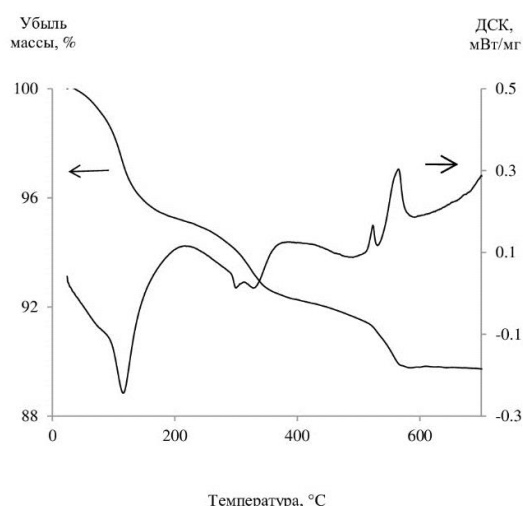


Рис. 3. Термогравитогаммы вольфрамфосфатокобальтатов:

а – $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
б – $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

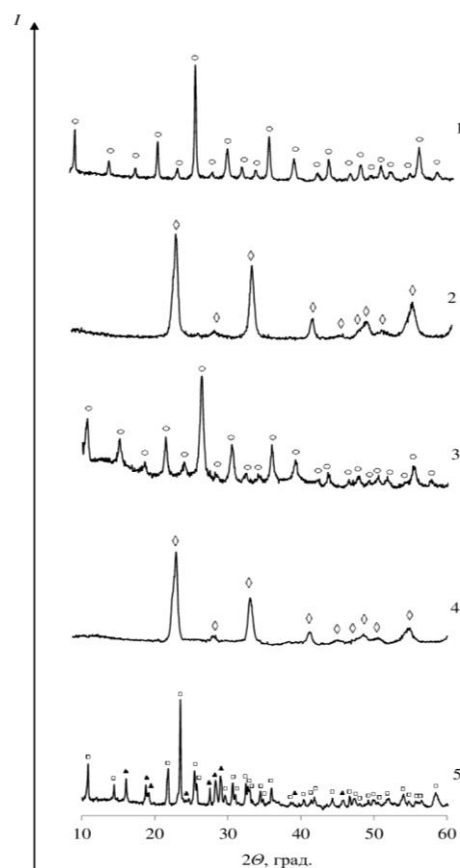


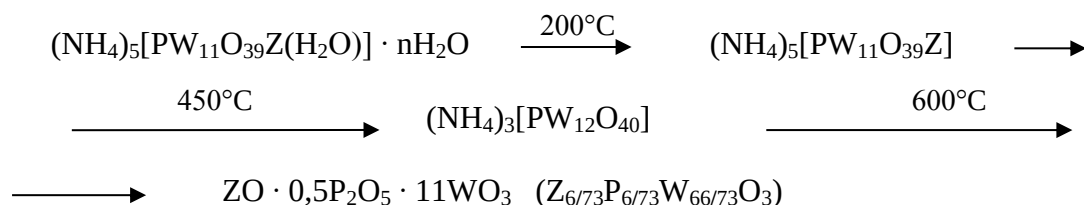
Рис. 4. Рентгенограммы вольфрамфосфатометаллатов, прокаленных на воздухе:

1 – $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 450 °C;
2 – $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 600 °C;
3 – $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 450 °C;
4 – $(\text{NH}_4)_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 600 °C;
5 – $\text{Na}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ при 600 °C

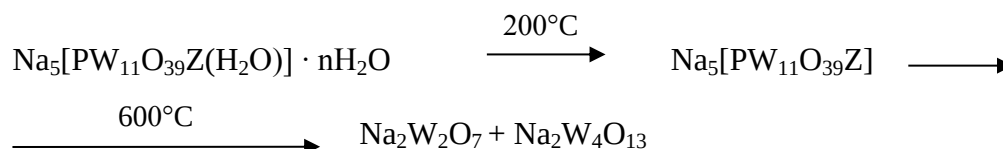
Условные обозначения:

○ – $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; ◇ – фосфорвольфрамовая бронза; □ – $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$; ▲ – $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$

Процессы, протекающие при нагревании на воздухе аммонийных солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом и никелем в координационной сфере, можно представить следующей схемой термолита:



Процессы, протекающие при нагревании на воздухе натриевых солей вольфрамфосфатометаллатов можно представить следующей схемой термолита:



Установленные схемы термоллиза, вероятно, имеют более общий характер и могут быть использованы для прогноза термического поведения и фазового состава продуктов термоллиза вольфрамфосфатометаллатов других 3d-элементов.

Выводы. Синтезированы и идентифицированы соединения с общей формулой $\text{Cat}_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Cat}=\text{Na}^+$, NH_4^+ ; $\text{Z}=\text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} . Установлено, что анионы полученных соединений имеют структуру Кеггина. Изучены превращения при нагревании этих соединений и установлены общие схемы их термоллиза. Показано, что продуктами термического разложения аммонийных солей вольфрамфосфатометаллатов с кобальтом и никелем при 600°C являются фазы состава $\text{ZO} \cdot 0,5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{WO}_3$ или $\text{Z}_{6/73}\text{P}_{6/73}\text{W}_{66/73}\text{O}_3$ с общей формулой $\text{Z}_x\text{P}_x\text{W}_{1-7x/6}\text{O}_3$ ($x=6/73$, $\text{Z}=\text{Co}^{2+}$, Ni^{2+}) со структурой фосфорвольфрамовой бронзы, а продуктами разложения натриевых солей – смесь фаз со структурами ди- и тетравольфрамов натрия ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$). Полученные результаты исследований могут быть использованы для прогнозирования термического поведения и фазового состава продуктов термоллиза аналогичных вольфрамфосфатометаллатов с другими 3d-элементами в координационной сфере комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roy, S. Polyoxometalates in catalysis, biology, energy and materials science. / S. Roy, D.C. Crans, T.N. Parac-Vogt, eds. Lausanne: Frontiers Media SA, 2019. – 224 p. – <https://doi.org/10.3389/978-2-88963-233-6>
- Research progress of polyoxometalates photocatalyst for degradation of organic wastewater/ J. Wu, D. Wu, W. Peng, [et al.] // Appl. Chem. Eng. – 2022. – Vol. 5, No. 1. – P. 96–106. <https://doi.org/10.24294/ace.v5i1.1635>
- Чередниченко, Л.А. Каталитические свойства гетерополивольфрамов с 3d-элементами и продуктов их термоллиза / Л.А. Чередниченко, Я.А. Мороз // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59, № 5. – С. 560–565. – <https://doi.org/10.1134/S0453881118050039>
- Fernandes, S. Lindqvist versus Keggin-type polyoxometalates as catalysts for effective desulfurization of fuels / S. Fernandes, F. Mirante, B.D. Castro, [et al.] // Catalysts. – 2022. – Vol. 12. Article ID 581. – 11 p. – <https://doi.org/10.3390/catal12060581>
- Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) / Е.А. Есева, А.В. Акопян, А.В. Анисимов [и др.] // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60, № 5. – С. 586–599. – <https://doi.org/10.31857/S0028242120050093>
- Molecular and heterogeneous water oxidation catalysts: recent progress and joint perspectives / J. Li, C.A. Triana, W. Wan, [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2021. – Vol. 50. – P. 2444–2485. <https://doi.org/10.1039/d0cs00978d>
- Nickel-containing Keggin-type polyoxometalates as hydrogen evolution catalysts: photochemical structure–activity relationships / K. Allmen, R. Moré, R. Müller R., [et al.] // Chem. Plus. Chem. – 2015. – Vol. 80. – P. 1389–1398. – <https://doi.org/10.1002/cplu.201500074>
- En route to artificial photosynthesis: the role of polyoxometalate based photocatalysts / A. Paul, S.D. Adhikary, S. Kapurwan, [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2022. – Vol. 10, No. 25. – P. 13152–13169. – <https://doi.org/10.1039/D2TA02243E>
- The roles of polyoxometalates in photocatalytic reduction of carbon dioxide / J. Gu, W. Chen, G.G. Shan, [et al.] // Mater. Today Energy. – 2021. – Vol. 21. Article ID 100760. – 17 p. – <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100760>
- Polyoxometalate-based catalysts for CO_2 conversion / Y. Cao, Q. Chen, C. Shen, [et al.] // Molecules. – 2019. – Vol. 24, No. 11. – Article ID 2069. – 26 p. – <https://doi.org/10.3390/molecules24112069>

11. Zang, D. Polyoxometalate-based nanostructures for electrocatalytic and photocatalytic CO₂ reduction / D. Zang, H. Wang // Polyoxometalates. – 2022. – Vol. 1, No 1. Article ID 9140006. – 20 p. <https://doi.org/10.26599/POM.2022.9140006>
12. Железосодержащие полиоксвольфрамофосфаты и продукты их термолитиза / Я.А. Мороз, Н.С. Лозинский, А.Н. Заритовский [и др.] // Журн. общ. химии. – 2023. – Т. 93, № 7. – С. 1139–1148. – <https://doi.org/10.31857/S0044460X23070193>
13. Identification of polyoxometalates as nanomolar noncompetitive inhibitors of protein kinase CK2 / R. Prudent, V. Moucadet, B. Laudet, [et al.] // Chemistry and Biology. – 2008. – Vol. 15, No 7. – P. 683–692. – <https://doi.org/10.1016/j.chembiol.2008.05.018>
14. The use of nanocluster polyoxometalates in the bioactive substance delivery systems / A.A. Ostroushko, I.D. Gagarin, I.G. Danilova, [et al.] // Nanosystems: Phys. Chem. Math. – 2019. – Vol. 10, No 3. – P. 318–349. – <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-318-349>
15. Physicochemical and biochemical properties of the Keplerate-type nanocluster polyoxomolybdates as promising components for biomedical use / A.A. Ostroushko, K.V. Grzhegorzhevskii, S.Yu. Medvedeva, [et al.] // Nanosystems: Phys. Chem. Math. – 2021. – Vol. 12, No 1. – P. 81–112. – <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-1-81-112>
16. Термическое разложение кислых карбоксилатов кобальта(II) с анионами ненасыщенных дикарбоновых кислот / С.А. Семенов, В.Ю. Мусатова, Д.В. Дробот, [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 65–72. – <https://doi.org/10.31857/S0044457X20010146>
17. Синтез и термические превращения карбоксилатов никеля(II) с анионами ненасыщенных монокрбоновых кислот – прекурсоров металлосодержащих нанокомпозитов / А.С. Пронин, С.А. Семенов, Д.В. Дробот [и др.] // Журн. неорган. хим. – 2020. – Т. 65, № 8. – С. 1061–1072. – <https://doi.org/10.31857/S0044457X20080139>
18. Synthesis and characterization of polyvanadium and heteropoly-tungsten based inorganic Wells Dawson polyoxometalates hybrids / H.M. Asif, R.B. Bi, M Tariq, [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 66, No. 3. – P. 340–347. – <https://doi.org/10.1134/S0036023621030025>
19. Thermal interaction in the system [Pt(NH₃)₄]Cl₂–(NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂] / E.V. Fesik, T.M. Buslaeva, L.S. Tarasova, [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 65, No. 10. – P. 1558–1565. – <https://doi.org/10.1134/S0036023620100058>
20. Size control of monodisperse Au nanoparticles: controlling role of polyoxometalate [SiW₉O₃₄]^{10–} / R.X. Tan, Q.H. Wang, T.X. Xiao, [et al.] // Russ. J. Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 65, No. 8. – P. 1276–1281. – <https://doi.org/10.1134/S0036023620080161>
21. Мороз, Я.А. Низкотемпературный синтез соединений со структурой пироклора и гексагональной вольфрамовой бронзы из гетерополиоксометаллатов / Я.А. Мороз, Н.С. Лозинский, А.Н. Лопанов, К.А. Чебышев // Неорган. материалы. – 2021. – Т. 57, № 8. – С. 878–885. – <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080224>
22. Thermally induced phase transformations of 12-tungstophosphoric acid 29-hydrate: synthetic and characterization of PW₈O₂₆-type bronzes / U.B. Mioč, R.Ž. Dimitrijević, M. Davidović, [et al.] // J. Mater. Sci. – 1994. – Vol. 29, No. 14. – P. 3705–3718. – <https://doi.org/10.1007/BF00357338>

Поступила в редакцию 04.09.2023 г.

SYNTHESIS AND THERMOLYSIS OF SODIUM AND AMMONIUM TUNGSTENPHOSPHATECOBALTATES AND TUNGSTENPHOSPHATENICKELATES

Ya.A. Moroz, N.S. Lozinskii, N.V. Alemasova

Compounds with the Keggin anion structure were synthesized from aqueous solutions: Cat₅[PW₁₁O₃₉Z(H₂O)] · nH₂O Cat=Na⁺, NH₄⁺; Z=Co²⁺, Ni²⁺. By methods of differential scanning calorimetry, thermogravimetry, infrared spectroscopy, X-ray phase analysis, the processes and crystalline products of their thermal decomposition were studied and the schemes of their thermolysis were established. It is shown that, upon thermolysis, ammonium salts form ZO · 0.5P₂O₅ · 11WO₃ or Z_{6/73}P_{6/73}W_{66/73}O₃ phases with the structure of phosphor-tungsten bronze. The decomposition products of sodium salts are a mixture of phases with structures of sodium tungstates Na₂W₂O₇ and Na₂W₄O₁₃. The research results can be useful in predicting the thermal properties and phase composition of the products of thermolysis of similar polyoxometalates in order to obtain new materials based on them.

Keywords: heteropolyoxometalates, thermal analysis, thermolysis products, tungsten bronze.

Мороз Ярослав Анатольевич,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: jaroslavchem@mail.ru.

Лозинский Николай Степанович,

кандидат технических наук, старший научный сотрудник; ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: lozinsky58@mail.ru.

Алемасова Наталья Витальевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: alemasova.nv@gmail.com

Moroz Yaroslav

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

Lozinskii Nikolay

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR, RF.

Alemasova Natalia

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

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 581.15 : 581.4 : 574 : 502.1 (477.60)

ФИТОМОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО ИЗМЕНЕННОЙ СРЕДЫ: ФОРМАЛИЗАЦИЯ ТЕРМИНОЛОГИИ И РЕАЛИЗАЦИЯ НА ПРАКТИКЕ

© 2023. *А. И. Сафонов, А. З. Глухов*

Проведен научно-исторический анализ использования термина «фитомониторинг» в аспекте экологических исследований в том числе для промышленно напряженных регионов или территорий интенсивной антропогенной трансформации. Современное внедрение фитомониторинговых исследований базируется на способности растительных организмов проявлять индикационные свойства для учета в мероприятиях по диагностике и восстановлению нарушенных природных сред или экотопов. На конкретных примерах решения научно-практических задач по составлению информационной базы и оптимизации региона выделены аспекты использования данных состояния растений для функциональной квантификации риска в экологически несбалансированных природно-территориальных системах.

Ключевые слова: фитомониторинг, Донбасс, фитоиндикация, промышленная ботаника, антропогенная трансформация, биодиагностика, экологическая шкала, квантификация риска

Введение. Фитомониторинг как практическая отрасль биологических исследований и способов реализации экологических программ рассмотрен в обзорных работах [1], на научно-практических конференциях агрофизического содержания [2], в аналитических сводках историко-научных предпосылок своего многофункционального смыслового преобразования [3]. Такие программы успешно реализуются в биогеохимическом аспекте изучения природных систем [4, 5] при диагностике их состояния [6, 7]. Терминологический и словообразовательный научный аппарат постоянно находится в динамической системе уточнений, комбинаторных процессах и стремлении к оптимально удачному использованию в общедоступной информационной базе [8–11]. Поэтому возникает необходимость обработки эмпирических региональных данных и сведений об употреблении термина, обозначающего научное направление, для унификации в целесообразности его контекстуального понимания. Что и рассматривается задаче обобщаемого материала. В аспекте фитомониторинговых исследований важным этапом является эпоха разведки и добычи полезных ископаемых на основании геоботанической съемки [12]. Повсеместно внедряются системы биотестирования [13], проведения мониторинговых оценок для разных природных сред [14, 15]. Наиболее полно разработаны системы ботанического анализа городской среды [16, 17], особо урбанизированных участков в аспекте квантификации факторов риска в селитебных районах густонаселенных территорий [18–20].

Материал и методика исследования. Использованы методы и способы сбора растительного материала [5, 7, 14, 22–24] и интерпретации полученных данных [1, 13, 18, 21, 25–29]. Учитывали также внедряемый в практику термин *фитомониторинга* как в физиологических исследованиях [30], а также в практике промышленного дизайна [31]. В методологическом смысле для территории Донбасса важным является сопричастность к устоявшимся научным школам и разработкам, в частности, по промышленной ботанике [32]. Целевая программа организации фитоиндикационных исследований и сбора фитомониторинговых данных в регионе проводится более 25 лет, имеет ряд особенностей и принципиально важных технологий для решения практико-

ориентированных проблемных ситуаций [33–38], в которых также рассматриваются методологические аспекты фундаментально-теоретических подходов [34, 35, 37, 38] и результатов, полученных опытным путём данных [34, 36]. Основным принципом в осуществлении экспериментов открытого ландшафтного типа являлось вычленение маркерных свойств растительных организмов на фоне множества факторов среды, работа в системе «опыт – контроль» для установлении достоверной разницы и отличий в строении и функциях тест-систем, которые в последующем могут считаться индикаторно значимыми [12, 17, 19, 22, 39, 40].

Анализ результатов. Установлено, что основной принципиальной характеристикой используемого в работе *фитомониторинга* как научно-практического направления эколого-биологических исследований является объектно-субъектная ориентация экспериментов: все реализуемые программы направлены на получение информации о состоянии объектов окружающей среды – биотопов, экотопов, природно-территориальных комплексов разных размерностей или ландшафтных систем. Субъектом в таких процедурах выступает инструментальная база или совокупность приборов аналитического контроля, позволяющего установить разницу в структурно-функциональных особенностях растительного организма, или группы организмов, для интерпретации состояния не индикатора, а индиката. Такая особенность позволяет реализовывать полномасштабные программы экологического мониторинга на больших территориях, в качестве продукта исследований иметь картографический материал, используемый в дальнейших мероприятиях по оптимизации и контролю состояния природных сред, подвергшихся нежелательному антропогенному воздействию. Такой фитомониторинг принципиально отличен от внедряемого в практику агрофизических исследований [2, 3, 30, 40] и позволяет оперировать большими массивами данных при поиске наиболее информативного критерия в диагностике измененных открытых геосистем. Совокупность приводимых исследований позволила обобщить характеристики *фитомониторинга*, реализуемого в Донбассе, в блоках наукоёмкой структуры этого направления (рис. 1).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИТОМОНИТОРИНГА – ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО НАУЧНОГО И ПРАКТИЧЕСКОГО НАПРАВЛЕНИЯ СОВРЕМЕННОЙ БИОЛОГИИ

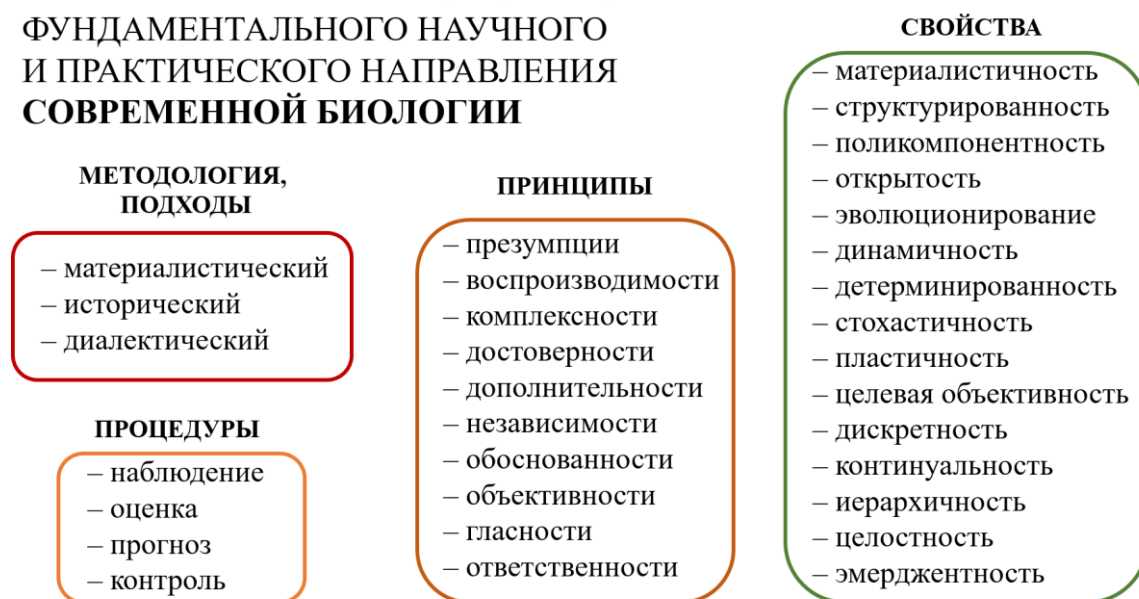


Рис. 1. Базовые составляющие *фитомониторинга*, обоснование теоретического и прикладного аспектов для реализации полноценного научного направления

Методологические подходы (преимущественно диалектический) были частично проанализированы в предыдущих публикациях [34, 38], также на конкретных примерах описаны принципы и свойства фитомониторинга антропогенных трансформаций [34]. Важным в экспериментальном обобщении является доказательство материального (вещественно-энергетического) единства природно-техногенных систем с учетом их стремления к равновесию и высокой самовосстанавливающейся способностью. На практике при разработке оптимизационных рекомендаций этот критерий доказал свою эффективность, когда обязательно учитывается уже существующая в конкретной макроклиматической зоне система сопредельных связей, направляющих экологически разбалансированную совокупность природных компонентов к стабилизации. И в этом случае задача оптимизационных мероприятий должна быть ориентирована на максимально полное сохранение уже существующих эндогенных конструкторов, например, семенной банк в почвогрунтах сопредельных территорий, имеющиеся очаги первичной сукцессии или эцезиса, начиная с нуля-момента. Информативными в этом аспекте данными являются сведения о реализации или изменении жизненных стратегий отдельными видами в специфических условиях, когда эксплеренция на начальных этапах самозарастания сменяется стресс-толерантностью того же вида в последующие годы, что позволяет использовать эффективно сначала ресурс территории, а только потом минерально-сырьевой базы в конкретном месте произрастания.

Фитомониторинговые системы структурированы в широком смысле как компоненты природы и в узком смысле как носители индикационных микроструктур, проявляющихся в конкретных условиях или резкой смене отдельных факторов среды. Из перечисленных свойств вопросы микроэволюционных преобразований стоят в долгосрочной перспективе при оценке, например, отдельных металлоустойчивых ценопопуляций дикорастущих видов сорно-рудеральной фракции флоры региона.

На рисунке 2 представлена авторская интерпретация целесообразности терминологических совмещений частей «фито» и «мониторинг» в единой программе.



Рис. 2. Схема принципиального совмещения ботанической и эколого-прикладной составляющих терминологических совмещений частей «фито» и «мониторинг» в единой программе

Собираательные характеристики фитосреды, создающие условия для реализации вегетативных потенций и репродуктивных стратегий видов-индикаторов (фитосистема, фитополе, фитообъекты и пр.) имеют функциональную корреляцию с процедурами, участвующими в выделении информации по данным строения и функционального состояния опорного маркера. На рис. 2 отдельно сгруппированы процедуры, имеющие большее отношение к использованию именно в фитомониторинге (диагностика, квантификация и пр.), хотя они часто используются, например, и для локальных экспериментов по оценке фитопригодности техноземов, опытов по установлению фитотоксичности субстратов, тестированию отдельными лабораторными «чистыми» тест-организмами с заведомым спектром реакций на конкретные параметры среды или точное значение фактора стресса. В практике полевой диагностики реализован опыт построения экологических шкал по диапазону варьирования индикационного признака: метод апробирован в контексте градуирования, пошагового калибрования (рис. 2) тест-систем или открытого функционала в реализуемом природно-территориальном комплексе.

При добавлении к фитокомпонентам терминологического элемента *мониторинг* в системе экологического контроля и обработки данных о состоянии среды появляется возможность реализовать дифференцированные программы: на разных уровнях, в разных функциональных состояниях и при разных целевых назначениях. В этом случае каждый из перечисленных мониторингов первостепенен и принципиально важен; и в их расположении на рисунке не соблюдается учет приоритетности. Предпроектный фитомониторинг не завершается на стадии введения в эксплуатацию, поскольку рассматривается как имеющий данные о фоновом состоянии объекта до начала хозяйственной деятельности; фоновый же также рассматривается в аспекте первоначального состояния и общего значения показателей в удалённой учетной площадке, например, объекте природно-заповедного фонда, где не зарегистрировано влияние того фактора, который оценивается или является причиной дисбаланса в квантифицируемой по риску системе. Причем квантификация имеет в этом случае разнонаправленный вектор: при получении интегральной характеристики среды или дифференцированном дробном подходе по отдельному фактору или его значению. Проблемный фитомониторинг на практике осуществляется по причине резко диагностируемых процессов, зафиксированных в результате полевой диагностики, например, утечка особо ядовитых веществ из подземных хранилищ или коммуникаций является причиной угнетения роста и развития в первую очередь особо чувствительных элементов ценоза, что позволяет на ранних стадиях идентифицировать неблагоприятную или опасную ситуацию. Подобный пример рассматривается в практической деятельности при расследовании причин залповых несанкционированных выбросов (или сбросов) особо токсичных веществ предприятиями-загрязнителями. Контрастный и проблемный фитомониторинги также часто инициируются при органолептических сигналах (от местных жителей) о нарушении системы, представляющей угрозу для её полноценного функционирования.

Если в мониторинговые программы добавляется *биокомпонент* (рис. 2), то речь идет о совокупности реакций, указывающих на функциональное изменение, значимое для жизненных процессов. Если отдельно выделять программы экологического мониторинга, то как правило задачей является установление причинно-следственных связей. Технологический мониторинг обязательно инструментален, однако в данном контексте речь может идти не только о приборно-измерительном оборудовании, но и способе расчета или манипуляциях по информированию населения или компетентные

органы, а также документированию неблагоприятной, или подтверждения благоприятной ситуации в случае отсутствия доказательств импактных форм нарушений. В испытываемых системах старопромышленного региона продуктом фитомониторинга является экспертное заключение или иные разрешающие документы о продолжении и(или) прекращении существующих форм воздействия на природные системы, что может являться причиной применения пенитенциарных мер по урегулированию ситуации.

Рисунок 3 является авторской схемой информационно-аналитического базиса при формировании *фитомониторинга* в контексте реализации индикационной ботаники и(или) ландшафтной фитоиндикации – на опыте изучения растений в Донбассе. Выделены научные направления и отдельные самостоятельные научные дисциплины, которые в совокупной реализации своих объектов исследования вносят существенный вклад при формировании общей базы фитомониторинга. Выделенные в отдельный перечень фундаментальные вопросы науки о жизни являются не только перспективной задачей реализации программ по изучению индикационных свойств растений, но и причиной по инициированию целевых лабораторий в экологически неблагоприятных условиях.

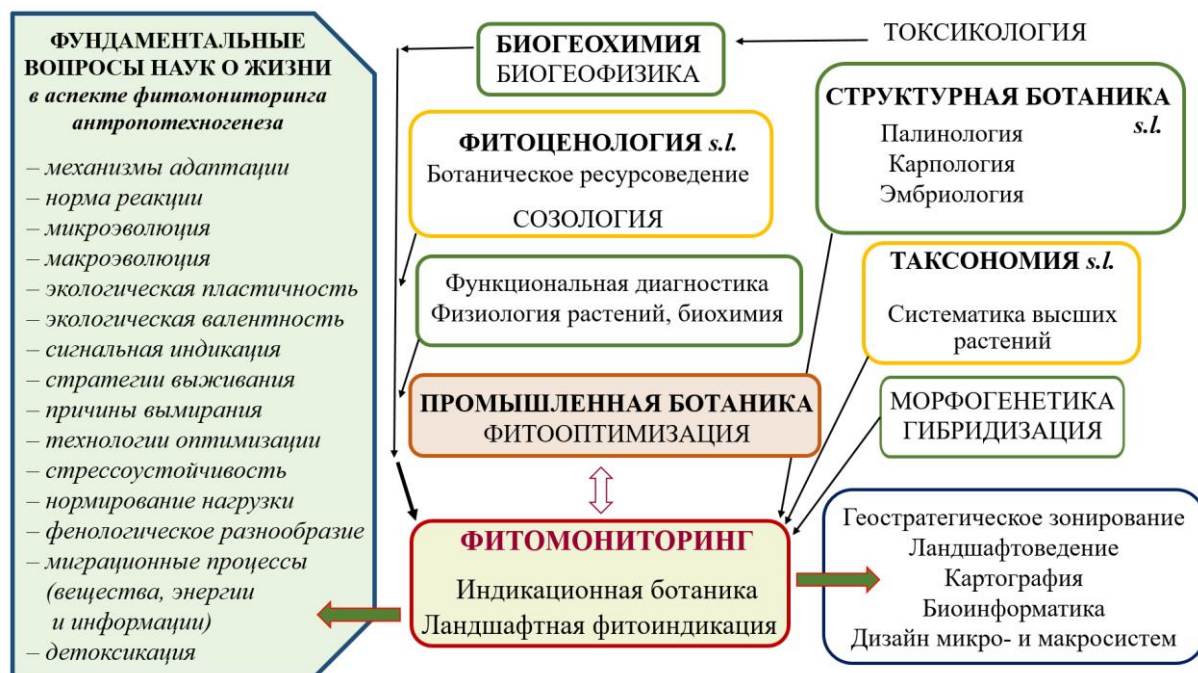


Рис. 3. Блок-схема эмпирически апробированных для экотопов Донбасса сопряженных наук при формировании программы *фитомониторинга* в перспективе на решение задач фундаментальной биологии

Схема (рис. 3) основана на опыте реализации фитомониторинга в центральной части Донбасса. Специальное добавление *s.l.* (в широком смысле) предполагает наличие разветвленного спектра в перечне разделов и направлений внутри названного обобщенного заголовка.

В фитоиндикационном эксперименте (на примере техногенных экотопов Донбасса) задействовано на сегодня 164 вида цветковых растений и 68 видов мохообразных, однако в анализе по таксоноспецифической интеграции были учтены только те семейства, которые имеют не менее 10 признаков дискретной структурной разнокачественности – 22 семейства.

Представленная структура (рис. 3) совокупного научного вклада по отдельным информационным данным упорядочивает представления об уже вовлеченных в процесс обработки сведений наук или научно-практических направлений. Базовые части и указанные связи, а также имеющиеся данные об экологическом состоянии региона открыты к пополнению и дополнению принципиально новыми методическим приемами оценки и обработки информации.

В качестве как фундаментальной, так и прикладной научной направленности выделяется система идентификации структурных аномалий (терат), что находит свое применение в некоторых вопросах геохимически контрастных провинций, в том числе и нео-антропогенного происхождения в результате затяжного военного конфликта на территории Донбасса с 2014 года. Тератоморфы в своем количественном учете достоверно повышают уровень общей гетерогенности в строении растительного материала при условии неблагоприятных факторов воздействия. Такие статистические данные использованы в фитоквантификационном и мониторинговом эксперименте. Проведенные исследования доказывают наличие в Донбассе современных двух разнонаправленных тенденций частно-локальной антропогенной нагрузки: 1) негативный процесс по увеличению тератогенного полиморфизма растений по трансекте военной конфронтации; 2) эффект возвратной оптимизации индикаторных признаков структурно-функционального содержания в условиях временной заморозки или стагнации работы промышленных предприятий. Поэтому с точки зрения фитомониторнга весь регион является учетной площадкой по испытанию устойчивости живых компонентов природных сред и выработке новых адаптационных возможностей в условиях неспецифического стресса (полемостресса).

Выводы.

1. На основании проведенных эколого-ботанических исследований за последние десятилетия в анализе антропогенно трансформированных экосистем возникает необходимость формулирования термина и понятия *фитомониторинг* с рекомендацией его дальнейшего использования в публикационном научном обороте.

2. *Фитомониторинг* – сформировавшееся научное направление биологической науки, устанавливающее причинно-следственные связи в системе «растение – среда» в пространственно-временном измерении; характеризуется дифференцированным подходом к объектам исследования и интегральной оценкой полученных научных результатов. Совокупность принципиальных характеристик позволяет рекомендовать проведение фитомониторинга во всех без исключения регионах как с повышенной антропогенной нагрузкой, так и на охраняемых территориях, учитывая необходимость оперирования данными фонового мониторинга с учетом меняющегося климата и показателей устойчивости природных сред.

3. Только изучение всего комплекса факторов – природных, антропогенных, в частности географических, ботанических, химических, эдафических и т.д. даёт возможность на основе всестороннего выявления зависимостей в системе «растение – окружающая среда» прогнозировать эффективность фитомониторинга. Для анализа отдельных систем требуется более четкая аргументация в использовании методов и принципов фитомониторинга.

Работа выполнена в рамках инициативной научной темы кафедры ботаники и экологии Донецкого государственного университета «Ботаника антропогенеза: индикация и оптимизация», № 0122D000085.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы фитомониторинга / Н.П. Бунькова, С.В. Залесов, Е.А. Зотеева, А.Г. Магасумова. – Екатеринбург: УрГЛУ, 2011. – 89 с. – EDN SEVPLZ.
2. Биофизика растений и фитомониторинг: Сб. научн. тр. / О.О. Лялин (отв. ред.). – Л., 1990. – EDN QGVWNB.
3. Экологический фитомониторинг: исторический экскурс, состояние и перспективы / Ю.В. Плугатарь, О.А. Ильницкий, С.П. Корсакова, А.В. Паштецкий // Бюллетень Государственного Никитского ботанического сада. – 2015. – № 114. – С. 7–13. – EDN UJUZYV.
4. Ермаков В.В. Современное развитие биогеохимических идей В.И. Вернадского / В.В. Ермаков // Геохимия. – 2023. – Т. 68, № 10. – С. 995–1008. – DOI 10.31857/S0016752523100047. – EDN YHRINA.
5. Особенности аккумуляции металлов растениями и активность почвенных ферментов в условиях металлогенических районов Северного Кавказа / В.В. Ермаков, С.Ф. Тютиков, А.П. Дегтярев [и др.] // Геохимия. – 2022. – Т. 67, № 8. – С. 766–772. – DOI 10.31857/S0016752522070020. – EDN SNEBXS.
6. Tyutikov S.F. Biogeochemical indication: Current state and development outlooks / S.F. Tyutikov // *Geochem. Int.* – 2017. – № 55. – P. 902–910. – DOI 10.1134/S001670291710010X.
7. Флуктуирующая асимметрия в комплексном эколого-биогеохимическом мониторинге хвостохранилища / С.Ф. Тютиков, В.В. Ермаков, А.П. Дегтярев [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. – 2021. – № 4. – С. 98–103. – DOI 10.25750/1995-4301-2021-4-098-103. – EDN JWEENW.
8. Теркулов В.И. Сложносокращённые слова: новые параметры выделения и описания / В.И. Теркулов // Мир русского слова. – 2022. – № 1. – С. 31–40. – DOI 10.24412/1811-1629-2022-1-31-40. – EDN ETGKGB.
9. Северова Н.В. Заимствованные слова гибридного типа в эквивалентностной трактовке / Н.В. Северова, В.И. Теркулов // Актуальные вопросы современной филологии и журналистики. – 2023. – № 3(50). – С. 37–42. – DOI 10.36622/AQMPJ.2023.23.26.006. – EDN THMNJK.
10. Гаврилова И.А. Терминологическая номинация (когнитивно-коммуникативный подход) / И. А. Гаврилова // Язык науки и техники в современном мире. – Омск: ОГТУ, 2014. – С. 261–264. – EDN TLUXZV.
11. Зацман И.М. Модель процесса извлечения новых терминов и тональных слов из текстов / И.М. Зацман // Системы и средства информатики. – 2022. – Т. 32, № 2. – С. 115–127. – DOI 10.14357/08696527220211. – EDN VPYVVK.
12. Глинянова И.Ю. Фитомониторинг как подготовительный этап биогеохимического метода поиска и разведки полезных ископаемых / И.Ю. Глинянова // *European Applied Sciences: modern approaches in scientific researches: 3rd Int. Scientif. Conf.* – Stuttgart: ORT Publishing, 2013. – С. 10–12. – EDN YRCJQY.
13. Terekhova V.A. A soil biodiagnostics methodology and features of some bioindication and biotesting methods (review) / V.A. Terekhova, S.A. Kulachkova, E.V. Morachevskaya // *Moscow Univ. Soil Sci. Bull.* – 2023. – № 78. – P. 102–111. DOI 10.3103/S0147687423020102
14. Михайлова Т.А. Фитомониторинг атмосферного загрязнения в Байкальском регионе / Т.А. Михайлова, О.В. Калугина, О.В. Шергина // Сибирский экологический журнал. – 2013. – Т. 20, № 5. – С. 725–731. – EDN LXPIVB.
15. Фитомониторинг загрязнения лотических и лентических систем тяжелыми металлами / К.П. Хазанова, А.Г. Уваров, Д.В. Ростанец, В.М. Хромов // Естественные и технические науки. – 2013. – № 1(63). – С. 74–78. – EDN PWUUBL.
16. Якушевская Е.Б. Растения – индикаторы состояния городской среды / Е.Б. Якушевская, Е.П. Якимова // Ученые записки Забайкальского государственного гуманитарно-педагогического университета им. Н.Г. Чернышевского. – 2013. – № 1(48). – С. 116–121. – EDN PXJZBB.
17. Оценка воздействия техногенного загрязнения воздушной среды на медико-демографические процессы крупных урбанизированных регионов / С.А. Епринцев, С.А. Куролап, О.В. Клепиков, С.В. Шекоян // Геополитика и экогеодинамика регионов. – 2020. – Т. 6, № 3. – С. 43–50. – DOI 10.37279/2309-7663-2020-6-3-43-50. – EDN IDHJFE.
18. Епринцев С.А. Дистанционное зондирование Земли как способ оценки качества окружающей среды урбанизированных территорий / С.А. Епринцев, О.В. Клепиков, С.В. Шекоян // Здоровье населения и среда обитания – ЗНиСО. – 2020. – № 4(325). – С. 5–12. – DOI 10.35627/2219-5238/2020-325-4-5-12. – EDN EPIXWM.
19. Кавеленова Л.М. Экологические основы и принципы построения системы фитомониторинга урбосреды в лесостепи / Л.М. Кавеленова // Вестник Самарского государственного университета. Естественная серия. – 2003. – № 2. – С. 182–191. – EDN ZCJOYP.

20. Оценка качества городской среды промышленного города с использованием методов фитомониторинга (на примере г. Нижнекамск) / Е.А. Минакова, А.П. Шлычков, И.Г. Шайхиев, Э.И. Биктемирова // Вестник Технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 16. – С. 283–286. – EDN UNGUHX.
21. Рябухина М. В. Фитомониторинг районов сбора нефти и газа со скважин романовского месторождения Оренбургской области / М. В. Рябухина, А. В. Филиппова, З. Н. Рябинина // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2015. – № 6(56). – С. 202–204. – EDN VDOOVV.
22. Басарыгина Е.М. Фитомониторинг в условиях урбанизированного агропроизводства / Е.М. Басарыгина, В.В. Деев, С.В. Черепухина // АПК России. – 2020. – Т. 27, № 5. – С. 772–776. – EDN MBKJYH.
23. Глинянова И.Ю. Экологическая безопасность городской агломерации с позиции фитомониторинга / И.Ю. Глинянова // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2019. – № 2(75). – С. 171–181. – EDN OYRMEA.
24. Фрунзе О.В. Сорбционная способность некоторых видов газонных трав в условиях контролируемого загрязнения почвы ионами свинца / О.В. Фрунзе // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2023. – № 1-2. – С. 85–91. – EDN VDFNUY.
25. Мирненко Н.С. Мониторинг экотопов г. Донецка по палинологическим данным *Populus nigra* L. / Н. С. Мирненко // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2021. – № 3-4. – С. 24–29. – EDN RPLWJI.
26. Калинина А.В. Диагностика фитоценозов породного отвала шахты «Калиновская-Восточная» на основе системных индексов разнообразия / А.В. Калинина // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2020. – № 3-4. – С. 6–10. – EDN ZLEQFR.
27. Глинянова И.Ю. Фитомониторинг как метод оценки загрязнения атмосферного воздуха городской среды мелкодисперсной пылью / И.Ю. Глинянова, В.Н. Азаров, В.Т. Фомичев // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. – 2019. – № 1(25). – С. 42–53. – DOI 10.21869/23-11-1518-2019-25-1-42-53. – EDN WULKJQ.
28. Инженерно-экологические изыскания в строительстве на примере фитомониторинга стронция 90 (90SR) / С.А. Попов, В.О. Орехов, В.А. Ветров, А.А. Руденко // EurasiaScience. – М.: Актуальность.РФ, 2019. – С. 15–17. – EDN HVBUIJ.
29. Бакытбеккызы А. Фитомониторинг окружающей среды города Костанай / А. Бакытбеккызы // Advances in Science and Technology. – М.: Актуальность.РФ, 2018. – С. 29–31. – EDN VTNBLG.
30. Усольцев С.Ф. Применение фитомониторинга для оценки индекса водного стресса / С.Ф. Усольцев, В.С. Нестяк // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. – 2018. – Т. 48, № 5. – С. 77–85. – DOI 10.26898/0370-8799-2018-5-10. – EDN YSFZSP.
31. Фитомониторинг и промышленный экофитодизайн: новый подход в обеспечении экологической безопасности городской среды / И.Ю. Глинянова, В.Н. Азаров, А.Н. Городничая [и др.] // Социология города. – 2018. – № 3. – С. 83–93. – EDN YPUIBF.
32. Глухов А.З. Современная концепция развития промышленной ботаники / А.З. Глухов, А.И. Хархота // Промышленная ботаника. – 2006. – № 6. – С. 3–14. – EDN YJOSWU.
33. Глухов А.З. Перспективы проведения фитоиндикационного мониторинга техногенно трансформированных экотопов / А.З. Глухов, А.И. Сафонов // Промышленная ботаника. – 2002. – Т. 2. – С. 7–14. – EDN LSYLJM.
34. Сафонов А.И. Фитомониторинг в техногенно трансформированной среде: методология и практика / А.И. Сафонов, А.З. Глухов // Экосистемы. – 2021. – № 28. – С. 16–28. – EDN ISPEHB.
35. Сафонов А.И. Методические аспекты фитомониторинга в техногенно трансформированных регионах / А.И. Сафонов, А.З. Глухов // Биологическая рекультивация и мониторинг нарушенных земель. – Сатка: Принтоника, 2022. – С. 184–187. – EDN CTNMFV.
36. Сафонов А.И. Эмпирические критерии фитомониторинга техногенной нагрузки в Донбассе / А.И. Сафонов, А.З. Глухов // Экобиотех. – 2021. – Т. 4, № 3. – С. 195–202. – DOI 10.31163/2618-964X-2021-4-3-195-202. – EDN UXLNLJ.
37. Сафонов А.И. Полифункциональные свойства растений в аспекте индикации / А.И. Сафонов, А.З. Глухов // Донецкие чтения 2022: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности. – Т. 3: Биологические и химические науки, медицина, экология. – Донецк: ДонНУ, 2022. – С. 114–116. – EDN KISFFU.
38. Глухов А.З. Методологические аспекты фитомониторинга в антропогенно трансформированной среде / А.З. Глухов, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2023: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности. – Т. 3: Биологические и медицинские науки, экология. – Донецк: ДонГУ, 2023. – С. 58–59.

39. Nikolaeva O.V. Improvement of laboratory phytotest for the ecological evaluation of soils / O.V. Nikolaeva, V.A. Terekhova // Eurasian Soil Sc. – 2017. – № 50. – P. 1105–1114. – DOI 10.1134/S1064229317090058.
40. Басарыгина Е.М. Измерительная система фитомониторинга / Е.М. Басарыгина, О.Г. Лицингер, Т.А. Путилова // АПК России. – 2017. – Т. 24, № 5. – С. 1141–1146. – EDN ZXVRCB.

Поступила в редакцию 15.09.2023 г.

PHYTOMONITORING OF AN ANTHROPOGENICALLY ALTERED ENVIRONMENT: FORMALIZATION OF TERMINOLOGY AND IMPLEMENTATION IN PRACTICE

A.I. Safonov, A.Z. Glukhov

The scientific and historical analysis of the use of the term «phytomonitoring» in the aspect of environmental research, including for industrially stressed regions or territories of intensive anthropogenic transformation, is carried out. The modern implementation of biomonitoring studies is based on the ability of plant organisms to exhibit indicative properties for measures to diagnose and restore disturbed natural environments or ecotopes. Using concrete examples of solving scientific and practical problems of compiling an information base and optimizing the region, aspects of using plant condition data for functional risk quantification in ecologically unbalanced natural-territorial systems are highlighted.

Keywords: phytomonitoring, Donbass, phytoindication, industrial botany, anthropogenic transformation, biodiagnostics, ecological scale, risk quantification

Сафонов Андрей Иванович

Кандидат биологических наук, доцент;
заведующий кафедрой ботаники и экологии
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: andrey_safonov@mail.ru

Safonov Andrey

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

Глухов Александр Захарович

Доктор биологических наук, профессор;
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет»,
ФГБНУ «Донецкий ботанический сад»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: glukhov.az@mail.ru

Glukhov Alexander

Doctor of Biological Sciences, Professor;
Donetsk State University,
Donetsk Botanical Garden,
Donetsk, DPR, Russian Federation

УДК 631.425

ОЦЕНКА ПОДОБИЯ ИЛЛЮВИАЛЬНОГО ГОРИЗОНТА ПОЧВ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ШАХТЕРСКОГО РАЙОНА ДНР НА ОСНОВЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

© 2023. *Д.В. Сыщиков, Ю.А. Штирц*

Исследован гранулометрический состав иллювиального горизонта почв северной части Шахтерского района ДНР. Проанализирована представленность различных фракций в гранулометрическом составе иллювиального горизонта 8 участков. Проведена оценка сходства гранулометрического состава иллювиального горизонта почв исследуемых участков.

Ключевые слова: агроэкосистема, почва, гранулометрический состав, кластерный анализ, иллювиальный горизонт.

Введение. Почва как особое природное тело является результатом суммарного действия всех факторов и процессов почвообразования, характер проявления которых в значительной степени зависит от ее гранулометрического состава [1]. Гранулометрический состав является одним из важнейших показателей плодородия почв, который определяет интенсивность протекания почвообразовательных процессов, связанных с превращением, миграцией и аккумуляцией тонкодисперсной фракции ($< 0,01$ мм), органических и минеральных соединений в профиле почв, оказывает влияние на качество почв, находящихся в интенсивной системе земледелия, определяет их производительную способность и агроэкологический потенциал для эффективного возделывания сельскохозяйственных культур [2].

Гранулометрический состав почв влияет также на ряд других почвенных характеристик, в частности, на распределение химических элементов почвы. Так, например, увеличение дисперсности гранулометрических фракций в составе однотипных почв приводит не только к увеличению количества поглощенных тяжелых металлов, но и к усилению прочности их закрепления на поверхности высокодисперсных частиц [3].

Уровень производства сельскохозяйственной продукции обуславливают многие экологические факторы, среди которых особое место, как известно, принадлежит почвам. Потенциальные возможности растений во многом зависят от почвенно-физических условий и, в частности, от гранулометрического состава, который, являясь «базовым свойством» почвы, существенно изменяет экологические факторы жизни растений, в особенности, культурных [4]. До недавних пор считалось, что гранулометрический состав принадлежит к числу консервативных генетических характеристик почв, поскольку в природных условиях его преобразование протекает достаточно медленно относительно изменений других свойств. Однако хозяйственная деятельность может значительно ускорить ход его преобразования [1].

Целью проводимых исследований являлось оценка подобия иллювиального горизонта почв северной части Шахтерского района ДНР на основе гранулометрического состава.

Реализация поставленной цели предусматривала решение следующих задач:

- проанализировать представленность различных фракций в гранулометрическом составе иллювиального горизонта исследуемых участков;

- на основании представленности различных фракций в составе иллювиального горизонта оценить степень сходства выбранных модельных участков.

Материал и методика исследования. Объектами исследований являлись почвы северной части Шахтерского района ДНР. При выборе модельных участков для исследования почвенного покрова деградированных агроэкосистем учитывалась степень их антропогенной трансформации. Были выбраны следующие модельные участки.

Участок № 1. Участок со степной растительностью (с. Малоорловка, Шахтерский район, 48°11'23.3"N 38°17'08.9"E).

Участок № 2. Склоновый участок поля под яровой пшеницей (с. Славное, Шахтерский район, 48°12'45.0"N 38°19'57.1"E).

Участок № 3. Поле под яровой пшеницей, первый год после пара (с. Славное, Шахтерский район, 48°12'47.2"N 38°19'48.8"E).

Участок № 4. Выведенные из сельскохозяйственного использования земли для выгона скота (с. Славное, Шахтерский район, 48°13'06.6"N 38°20'02.0"E).

Участок № 5. Поле под паром (с. Славное, Шахтерский район, 48°13'19.1"N 38°20'09.7"E).

Участок № 6. Поле под яровым ячменем (с. Малоорловка, Шахтерский район, 48°10'46.5"N 38°17'39.1"E).

Участок № 7. Поле под яровой пшеницей (с. Малоорловка, Шахтерский район, 48°10'15.2"N 38°17'36.3"E).

Участок № 8. Склоновый участок поля под яровым ячменем (с. Малоорловка, Шахтерский район, 48°10'04.1"N 38°17'37.8"E).

Отбор почвенных образцов проводили в сентябре 2022 г. согласно «Методам почвенной микробиологии и биохимии» [5]. Исследование гранулометрического состава почвенных горизонтов проведено в соответствии с ГОСТ 12536–2014 [6].

Для оценки степени подобия гранулометрического состава исследуемых участков применен кластерный анализ с использованием средних арифметических невзвешенных значений евклидова расстояния. По мнению Ю.А. Песенко [7], методу присоединения по среднему арифметическому невзвешенному значению при проведении кластерного анализа отдают предпочтение многие авторы. Подробное описание метода и формула расчета евклидова расстояния приведены в работе Ю.А. Песенко [7]. Кластерный анализ проводился в программе Statistica 6.0. Построение дендрограмм сходства проводилось на основании долевого участия почвенных фракций в гранулометрическом составе почвенного горизонта выделяемых участков.

Анализ результатов. Гранулометрический состав почв иллювиального горизонта исследуемых участков представлен в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав почв иллювиального горизонта исследуемых участков

Фракция	Участок № 1, %	Участок № 2, %	Участок № 3, %	Участок № 4, %	Участок № 5, %	Участок № 6, %	Участок № 7, %	Участок № 8, %
более 10 мм	12,2	0,1	0,6	0,0	0,3	1,7	0,0	0,7
5–10 мм	4,5	0,6	1,2	1,5	0,5	7,7	0,0	4,2
2–5 мм	22,3	10,6	10,2	12,1	8,2	22,3	19,3	34,0
1–2 мм	25,0	32,4	32,9	27,8	18,5	24,0	33,6	29,9
0,5–1 мм	5,1	8,9	3,9	6,0	9,6	6,7	7,3	4,5
0,1–0,5 мм	18,5	0,8	0,8	30,2	33,9	0,3	20,6	14,4
менее 0,1 мм	12,4	46,5	50,4	22,3	29,0	37,3	19,2	12,4

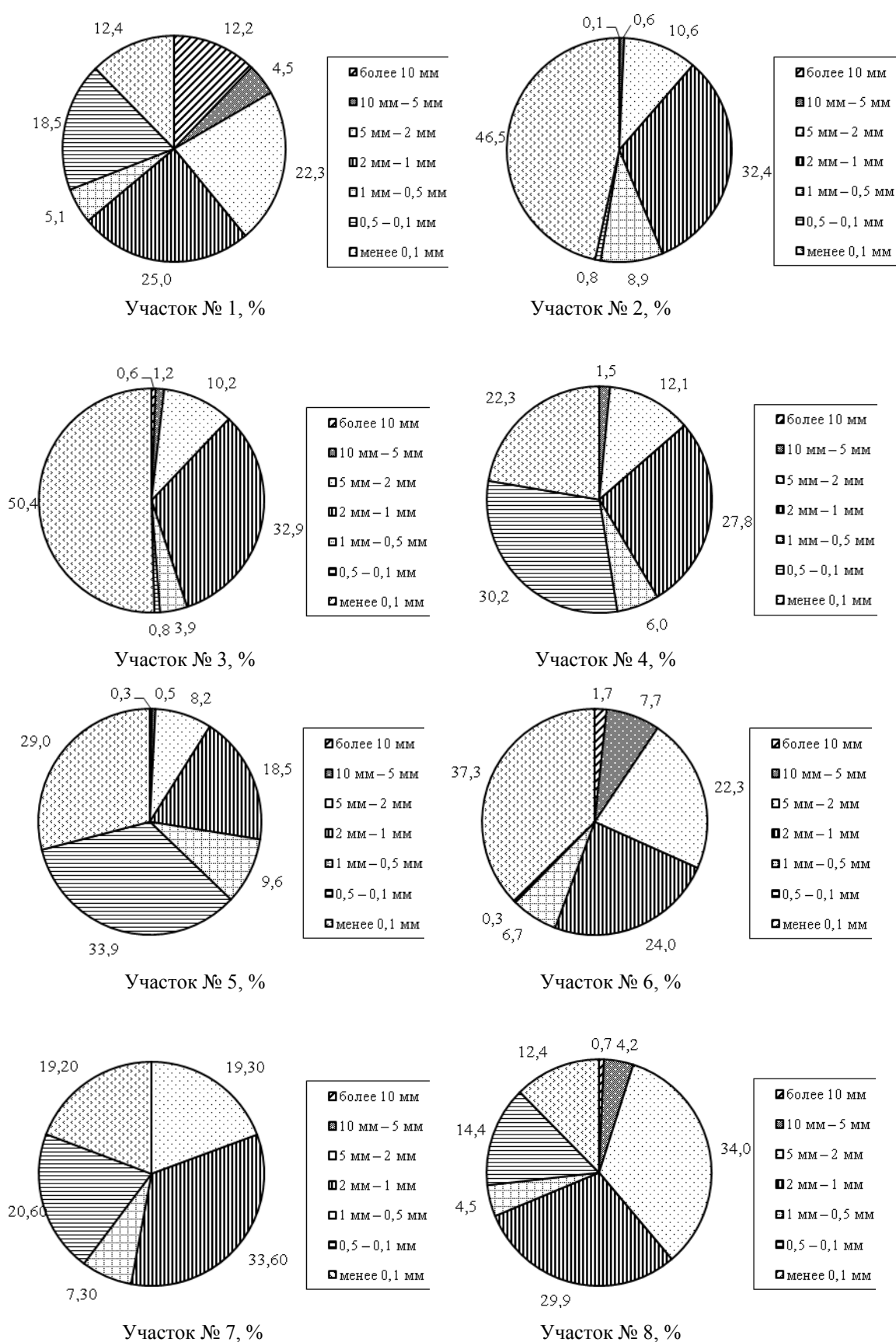


Рис. 1. Гранулометрический состав почв иллювиального горизонта исследуемых участков

Согласно данным табл. 1, иллювиальный горизонт участка № 1 в максимальной степени представлен долей фракции 1–2, несколько ниже долевое участие фракции 2–5 мм. Участки № 2 и 3 характеризуются существенным преобладанием фракции почвенных частиц менее 0,1 мм. Для участка № 4 отмечено преобладание фракции 0,1–0,5 мм, менее представлена фракция 1–2 мм, вместе с тем ее долевое участие также значительно. В составе иллювиального горизонта участка № 5 отмечено существенное преобладание фракции 0,1–0,5 мм. Гранулометрический состав участка № 6 характеризуется максимальной выраженностью фракции с размером почвенных частиц менее 0,1 мм. Для участка № 7 отмечено превалирование фракции 1–2 мм. В составе иллювиального горизонта участка № 8 в максимальной степени выражено участие фракции 2–5 мм, несколько ниже – фракции 1–2 мм (см. рис. 1).

Результаты кластерного анализа отражены на рис. 2.

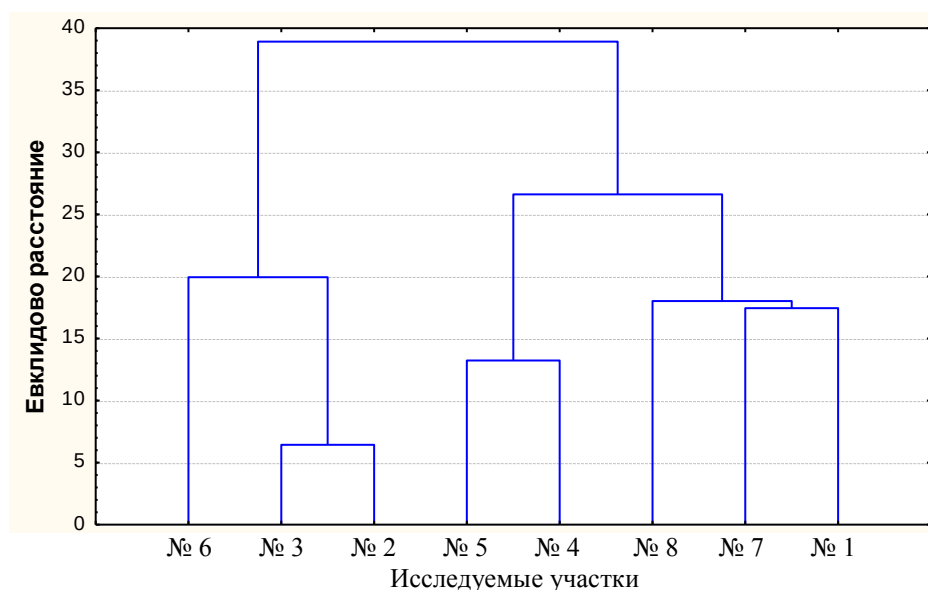


Рис. 2. Дендрограмма сходства иллювиальных горизонтов исследуемых участков на основании гранулометрического состава

В соответствии с результатами проведенного кластерного анализа выделены два кластера: 1) участки № 2, 3, 6; 2) участки № 1, 4, 5, 7, 8.

В первом кластере наибольшая степень сходства отмечена между участками № 2 и 3. Данные участки проявляют максимальную степень сходства для всех случаев сравнения.

Во втором кластере наиболее сходны участки № 4 и 5.

Наиболее сходным между собой является гранулометрический состав иллювиального горизонта следующих участков (перечисление идет в порядке уменьшения степени сходства): № 2 и 3; № 4 и 5; № 1, 7, 8.

Выводы. Для иллювиального горизонта участков № 2, 3, 6 наиболее выраженной является фракция с размером частиц менее 0,1 мм, участков № 1 и 7 – фракция 1–2 мм, участков № 4 и 5 – фракция 0,1–0,5 мм, участка № 8 – фракция с размером частиц 2–5 мм.

Участок № 4 характеризуются отсутствием фракции частиц размером более 10 мм; участок № 7 – отсутствием фракций частиц размером более 5 мм.

Наиболее сходным между собой является гранулометрический состав иллювиального горизонта следующих участков (перечисление сравниваемых групп

участков приведено в порядке уменьшения степени сходства): 1) № 2 и 3; 2) № 4 и 5; 3) № 1, 7, 8.

Исследования проведены в рамках выполнения госбюджетной темы «Качественные и функциональные характеристики почв сельскохозяйственных угодий в степной зоне и пути восстановления их биологической продуктивности» (регистрационный номер 123101300198-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цытрон Г.С. Устойчивость гранулометрического состава дерново-подзолистых почв Беларуси к антропогенным воздействиям / Г.С. Цытрон, С.В. Шульгина, О.В. Матыченкова // Весці Нацыянальнай Акадэміі Навук Беларусі. Сер. аграрных навук. – 2014. – № 2. – С. 69–74.
2. Применение данных гранулометрического состава почв для мониторинга их агроэкологического состояния / С.В. Дыдышко, Т.Н. Азаренок, О.В. Матыченкова, Е.Д. Ананько // Охрана окружающей среды – основа безопасности страны: сб. статей по матер. Междунар. науч. экол. конф. (Краснодар, 29–31 марта 2022 г.). – Краснодар: КубГАУ, 2022. – С. 470–472.
3. Влияние гранулометрического состава на поглощение меди, свинца и цинка черноземными почвами Ростовской области / Т.М. Минкина, Д.Л. Пинский, С.С. Манджиева, Е.М. Антоненко, С.Н. Сушкова // Почвоведение. – 2011. – № 11. – С. 1304–1311.
4. Татаринцев В.Л. Гранулометрический состав почв Алтайского Приобья и его агроэкологическая оценка / В.Л. Татаринцев, Л.М. Татаринцев, В.А. Рассыпнов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2012. – № 6 (92). – С. 36–40.
5. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Под ред. Д.Г. Звягинцева. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.
6. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. – Взамен ГОСТ 12536-79; введ. 2015-07-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 23 с.
7. Песенко Ю.А. Принципы и методы количественного анализа в фаунистических исследованиях / Ю.А. Песенко. – М.: Наука, 1982. – 287 с.

Поступила в редакцию 07.09.2023 г.

EVALUATION OF THE SIMILARITY OF THE ILLUVIAL HORIZON OF SOILS IN THE NORTHERN PART OF THE SHAKHTERSKY DISTRICT OF THE DPR ON THE BASIS OF THE PARTICULAR COMPOSITION

D.V. Syshchykov, Yu.A. Shtirts

The granulometric composition of the illuvial horizon of soils in the northern part of the Shakhtersky district of the DPR was studied. The representation of various fractions in the granulometric composition of the illuvial horizon of 8 areas was analyzed. An assessment was made of the similarity of the granulometric composition of the illuvial horizon of soils in the studied areas.

Keywords: agroecosystem, soil, granulometric composition, cluster analysis, illuvial horizon.

Сыщиков Дмитрий Валерьевич

Кандидат биологических наук;
Ведущий научный сотрудник лаборатории
почвенно-экологических исследований
ФГБНУ «Донецкий ботанический сад»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: 2007dmitry@rambler.ru

Syshchykov Dmitry

Candidate of Biological Sciences;
Leading Researcher of the Laboratory of Soil and
Ecological Research, Donetsk Botanical Garden,
Donetsk, DPR, RF.

Штирц Юлия Алексеевна

Кандидат биологических наук, доцент;
научный сотрудник лаборатории почвенно-
экологических исследований
ФГБНУ «Донецкий ботанический сад»,
г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: yu.shtirts@donnu.ru

Shtirts Yulia

Candidate of Biological Sciences, Docent;
Researcher of the Laboratory of Soil and Ecological
Research, Donetsk Botanical Garden,
Donetsk, DPR, RF.

УДК 502.572 : 504.05

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЦИНКА НА МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДЕКОРАТИВНЫХ ТРАВЯНИСТЫХ РАСТЕНИЙ

© 2023. О.В. Фрунзе, М.С. Кузьменко

Исследовали морфометрические показатели и индекс толерантности некоторых видов декоративных травянистых растений в условиях загрязнения почвы ионами цинка. Установлено, что изменение морфометрических показателей изученных видов растений зависит как от самого металла, так и от его концентрации и видовой специфики растений. Наибольшее негативное влияние ионов цинка на ростовые процессы зафиксировано у проростков *Petunia×hybrida* hort. ex Vilm., практически не отмечено угнетающего эффекта ионов цинка на морфометрические показатели проростков *Linum usitatissimum* L. По данным индекса толерантности выделили устойчивые к загрязнению растения – *Linum usitatissimum* L. и *Zinnia angustifolia* L., которые можно рекомендовать для озеленения техногенного региона, а так же чувствительные растения – *Petunia×hybrida* hort. ex Vilm., которые можно рекомендовать в биоиндикации загрязнения почвы ионами тяжелых металлов.

Ключевые слова: цинк, декоративные травянистые растения, биоиндикация, индекс толерантности, техногенный регион.

Введение. Морфометрические показатели растений являются значимыми признаками, которые отражают как особенности онтогенеза самого растения, так и влияние средовых факторов. Разнообразие и взаимодействие существующих экологических и антропогенных факторов влекут за собой изменение ростовых показателей декоративных травянистых растений. В определенной степени этот факт можно использовать как индикатор состояния среды. В результате экономического развития и быстрого роста предприятий черной и цветной металлургии, химической промышленности и развития сельского хозяйства, окружающая среда становится все более загрязненной [1, 2]. Очень часто загрязняющие вещества промышленности и сельского хозяйства включают тяжелые металлы и пестициды, тем самым ставят под угрозу развитие экосистем, серьезно нарушая их функции и структуру [3]. Химические соединения, которые поступают в экосистемы в результате деятельности человека, накапливаются в почве, водной среде, атмосфере. Почва может аккумулировать множество токсичных соединений, которые в результате биологических процессов поступают в пищевые цепи или грунтовые воды [1, 4, 5]. Такими загрязнителями являются тяжелые металлы.

Тяжелые металлы – природные элементы, которые встречаются по всей земной коре и обладают потенциальной токсичностью для человека и окружающей среды [6, 7]. Тяжелые металлы мигрируют с атмосферным воздухом и оседают на поверхности почвы и растений. Вымываясь из твердых отходов или попадая в месте со сточными водами в почву, подвижные соединения проникают через корневую систему в растения, а затем поднимаются по трофическим связям в организм животных и человека [8–10].

Одним из таких металлов-токсикантов является цинк (Zn). Особенностью цинка является то, что он оказывает негативное влияние на рост и развитие растений при высоких концентрациях, но в малых количествах он является важным для растений микроэлементом. В связи с этим негативное влияние цинка на почву и растения можно рассматривать как со стороны дефицита, так и со стороны переизбытка. В обоих

случаях цинк может оказывать негативное влияние на растительные организмы. Фитотоксичность Zn обычно становится заметной при концентрации цинка в листьях выше 300 мг/кг [10].

В современных условиях, когда антропогенное воздействие на экосистемы регулярно увеличивается, а их устойчивость содержит конкретные границы, большое значение приобретают разнообразные методы биоиндикации биосферы и техносферы [11, 12]. В процессе эволюции растения приобретают те или иные механизмы адаптации к среде обитания, которые ведут к перестройке строения и функций организмов, позволяют им сохранить гомеостаз и гомеорез в ответ на длительное воздействие неблагоприятных факторов окружающей среды [11]. Однако информации об адаптационном потенциале декоративных травянистых растений, устойчивости отдельных видов к разным тяжелым металлам крайне мало. Считается, что адаптация растений к действию ионов тяжелых металлов связана с изменениями на уровне физиологических процессов, однако морфометрические показатели признают интегральным показателем адаптации растений к тяжелым металлам. Так, в классическом тесте для характеристики устойчивости к тяжелым металлам Д. Уилкинс использовал соотношение прироста корней растений в опыте и контроле.

Цель работы – изучить влияние ионов цинка на морфометрические показатели некоторых видов декоративных травянистых растений, по данным индекса толерантности выделить чувствительные к загрязнению растения, которые можно рекомендовать в качестве биоиндикаторов, а так же устойчивые к загрязнению растения, которые можно использовать для озеленения техногенного региона.

Материал и методика исследования. В качестве объектов исследований при проведении эксперимента были использованы растения: Лен обыкновенный (*Linum usitatissimum* L.), Цинния обыкновенная (*Zinnia angustifolia* L.) и Петуния крупноцветковая (*Petunia × hybrida* hort. ex Vilm.). Исследования по влиянию ионов цинка на растения проводились по схеме полного однофакторного пятиуровневого эксперимента (табл. 1).

Таблица 1

Схема эксперимента влияния ионов цинка на некоторые виды декоративных травянистых растений

Вариант загрязнения	Концентрации загрязнителя
	Zn (NO ₃) ₂ , мг/кг (в перерасчете на Zn ²⁺)
1	0 (контроль)
2	11,5 (0,5 ПДК)
3	23 (1 ПДК)
4	34,5 (1,5 ПДК)
5	46 (2 ПДК)

В качестве загрязнителя использовался нитрат цинка по стехиометрическому отношению. Концентрации цинка составляли 0 (контроль), 0,5 ПДК, 1 ПДК, 1,5 ПДК, 2 ПДК. Семена растений проращивались согласно их биологическим особенностям. Выращивание велось на протяжении тридцати дней, продолжительности светового дня 14 часов, при температуре 20–22 °С и влажности почвы около 70 % полной влажности. В каждый сосуд вносилось по 350 г почвы, просеянной через почвенное сито с диаметром отверстий 3 мм, в который предварительно вносился нитрат цинка согласно схеме эксперимента.

При снятии результатов проростков измеряли длину надземной части, длину корней, сырую и сухую массу. Индекс толерантности Уилкинса для растений при действии ионов цинка определяли на основе сравнения прироста корня растений, выращенных в почве, загрязненной цинком, к длине корня растений, выращенных на незагрязненной почве:

$$I_t = \frac{I_{me}}{I_c}, \quad (1)$$

где I_{me} – прирост корня растений, выращенных в почве, загрязненной тяжелыми металлами,

I_c – прирост корня растений, выращенных на незагрязненной почве.

Полученные данные обрабатывали статистически с помощью специально разработанных программ по методу Даннета.

Анализ результатов. Проведенные исследования показали, что при внесении в почву ионов цинка в концентрации 0,5 ПДК (вариант 2) длина корня проростков *L. usitatissimum* увеличилась на 5,8 %, при увеличении концентрации цинка до 2 ПДК показатель длины корня оставался на уровне контроля (табл. 2)

Таблица 2

Влияние загрязнения почвы ионами цинка на ростовые процессы проростков Льна обыкновенного (*Linum usitatissimum* L.)

№ варианта	Длина проростка, см					
	Корень			Стебель		
	$M \pm m$	D	D [%]	$M \pm m$	D	D [%]
1	12,35 ± 0,86	–	–	17,42 ± 1,27	–	–
2	13,07 ± 0,60	-0,72	105,8	19,3 ± 0,63	-1,88	110,7
3	12,46 ± 1,65	-0,11	100	17,50 ± 1,39	-0,08	100,4
4	11,85 ± 0,3	0,39	95,8	17 ± 1,38	0,42	97
5	12,37 ± 0,86	-0,02	100	17,50 ± 1,39	-0,08	100,4

Примечание: D – разница между средними; D[%] – процентное соотношение

В условиях повышения концентрации ионов цинка до 1,5 ПДК длина корня проростков *L. usitatissimum* уменьшилась на 4,2%, а при увеличении концентрации цинка в почве до 2 ПДК ростовые показатели корня практически оставались на уровне показателей растений, выращенных на незагрязненной почве (1 вариант). При внесении в почву ионов цинка в концентрации 0,5 ПДК длина надземной части *L. usitatissimum* увеличилась на 10,7%, в сравнении с контролем. При увеличении ионов цинка до 1 ПДК, длина стебля проростков практически оставалась на уровне контрольного показателя, но при дальнейшем повышении концентрации цинка до 1,5 ПДК длина надземной части *L. usitatissimum* была ниже контроля на 3%. При увеличении концентрации цинка в среде произрастания проростков до 2 ПДК, длина стебля оставалась на уровне контроля.

Высокие концентрации цинка потенциально токсичны для всех организмов. Фитотоксичность цинка обычно зависит как от биохимических показателей самого металла, так и от видоспецифических особенностей растений. Так, при внесении в почву 0,5 ПДК цинка длина корня проростков *Z. angustifolia* увеличилась в сравнении с контрольными показателями на 2,8 %, но данные изменения были статистически недостоверными (табл. 3).

При увеличении концентрации цинка до 1 ПДК длина корня проростков практически не отличалась от контроля. При внесении в почву 1,5 ПДК цинка ростовые показатели корня проростков *Z. angustifolia* уменьшились на 14,9 %, а при увеличении концентрации цинка до 2 ПДК длина корня растений продолжала снижаться. В условиях внесения в почву ионов цинка в концентрации 0,5 ПДК длина надземной части *Z. angustifolia* увеличилась на 10,6 %, в сравнении с контролем, но при увеличении ионов цинка до 1 ПДК, длина стебля проростков уменьшилась на 10,8 %. При дальнейшем повышении концентрации цинка до 2 ПДК, длина стебля уменьшилась на 9,7 %.

Таблица 3

Влияние загрязнения почвы ионами цинка на ростовые процессы проростков Циннии обыкновенной (*Zinnia angustifolia* L.)

№ варианта	Длина проростка, см					
	Корень			Стебель		
	M ± m	D	D%	M ± m	D	D%
1	15,82±0,62	–	–	21,82±2,32	–	–
2	16,45±0,37	-0,63	104	23,32±0,34	-1,5	106,8
3	15,72±0,44	0,1	99,3	19,97±4,04	1,85	91,5
4	12,99±0,87	2,83	82,1	23,32±0,33	-1,5	106,8
5	12,57±0,75	3,25	79,4	20,46±0,91	1,36	93,7

Примечание: D – разница между средними; D% – процентное соотношение

При избытке ионов цинка в почве у чувствительных видов растений задерживается рост корней и надземных органов, в результате, растения характеризуются меньшей высотой побега, длиной междоузлий, размерами листа, значительно уменьшается и их надземная биомасса. Проведенные исследования показали, что при внесении в почву 0,5 ПДК цинка длина корня проростков *P. ×hybrida* уменьшилась на 10,5 % (табл. 4).

Таблица 4

Влияние загрязнения почвы ионами цинка на ростовые процессы проростков Петунии крупноцветковой (*Petunia ×hybrida* hort. ex Vilm.)

№ варианта	Длина проростка, см					
	Корень			Стебель		
	M ± m	D	D%	M ± m	D	D%
1	10,28±0,65	-	-	19,00±0,61	-	-
2	8,60±0,63	1,68	83,6	18,15±0,19	0,85	95,5
3	6,82±0,67	3,46	66,3	17,08±0,56	1,92	90
4	4,24±0,016	6,04	42,9	14,84±0,80	4,16	78,1
5	4,86±0,44	5,42	47,2	11,44±0,61	7,56	60,2

Примечание: D – разница между средними; D% – процентное соотношение

При дальнейшем увеличении концентрации цинка до 1 ПДК длина корней уменьшилась на 43,8 % (3 вариант). При повышении концентрации ионов цинка до 1,5 ПДК длина корневой системы *P. ×hybrida* уменьшилась до 58,6 %, а при увеличении концентрации цинка до 2 ПДК уменьшение роста корней проростков составило 50,1 %. Внесение в почву ионов цинка в концентрации 0,5 ПДК угнетало длину стебля проростков *P. ×hybrida*, которая уменьшилась на 8,3 %. При дальнейшем увеличении концентрации ионов цинка до 1 ПДК длина надземной части растений уменьшилась на

18,2 %, в условиях внесения в почву 1,5 ПДК цинка ростовые показатели стебля проростков уменьшились на 25 %, а с увеличением концентрации цинка до 2 ПДК длина стебля проростков *P. ×hybrida* уменьшилась на 47,2 %, в сравнении с растениями, выращенными на незагрязненной почве.

Ионы тяжелых металлов могут оказывать негативное влияние на ростовые показатели растений, которое может выражаться в уменьшении площади листовой поверхности растений, угнетении накопления сырой и сухой биомассы, торможении развития проростков. Исследования показали, что при внесении в почву ионов цинка в концентрации 0,5 ПДК сырая масса проростков *L. usitatissimum* практически оставалась на уровне контроля (1 вариант), сухая масса проростков увеличилась на 6 % (вариант 2). При увеличении концентрации поллютанта до 1 ПДК сырая масса проростков увеличилась на 2,2 %, но эти данные были статистически недостоверными, а сырая масса была равна контрольным показателям (табл. 5).

В условиях внесения в почву ионов цинка в концентрации 1,5 ПДК (4 вариант) наблюдалось уменьшение накопления сырой массы проростками *L. usitatissimum* на 20 %, а показатели накопления сухой массы увеличились на 5 %. И только при внесении в почву цинка в концентрации 2 ПДК мы прослеживали уменьшение сырой массы проростков на 8 %, а уменьшение сухой массы – на 6 %.

Таблица 5

Влияние загрязнения почвы ионами цинка на накопление биомассы проростками Льна обыкновенного (*Linum usitatissimum* L.)

№ варианта	Масса одного проростка, г					
	Сырая масса			Сухая масса		
	M ± m	D	D%	M ± m	D	D%
1	0,362±0,02	–	–	0,017±0,0028	–	–
2	0,363±0,03	-0,001	100,27	0,018±0,001	-0,001	105,80
3	0,370±0,01	-0,008	102,20	0,017±0,001	0	100,00
4	0,290±0,01	0,072	80,00	0,018±0,001	-0,001	105,20
5	0,336±0,03	0,026	92,80	0,016±0,002	0,002	94,10

Примечание: D – разница между средними; D% – процентное соотношение

Проведенные исследования показали, что при внесении в почву 0,5 ПДК цинка сырая масса проростков *Z. angustifolia* увеличилась на 6%, а показатели сухой массы были равны контрольным показателям (табл. 6).

Таблица 6

Влияние загрязнения почвы ионами цинка на накопление биомассы проростками Циннии обыкновенная (*Zinnia angustifolia* L.)

№ варианта	Масса одного проростка, г					
	Сырая масса			Сухая масса		
	M ± m	D	D%	M ± m	D	D%
1	0,495±0,05	–	–	0,018±0,001	–	–
2	0,526±0,02	-0,031	106,2	0,018±0,002	0	100
3	0,489±0,04	0,006	98,7	0,017±0,002	0,001	94,4
4	0,435±0,03	0,060	87,8	0,016±0,002	0,002	88,8
5	0,377±0,02	0,118	76,6	0,014±0,002	0,004	77,7

Примечание: D – разница между средними; D% – процентное соотношение

Увеличение концентрации загрязнителя до 1 ПДК привело к уменьшению сырой массы проростков на 1,3 %, а сухой массы проростков – на 5,6 %, в сравнении с растениями, выращенными на незагрязненной почве. При увеличении концентрации ионов цинка до 1,5 ПДК мы наблюдали дальнейшую тенденцию к уменьшению биомассы проростков, так, сырая масса снизилась на 12,2 %, а сухая масса уменьшилась на 11,2 %. В условиях увеличения концентрации поллютанта до 2 ПДК мы наблюдали угнетение накопления сырой массы проростками на 23,4 % и уменьшение сухой массы на 22,3 %.

Токсичное влияние ионов цинка проявляется у чувствительных видов растений в угнетении ростовых процессов растений, торможении развития корневой системы и стеблей, некрозах листьев, нарушении важнейших физиологических процессов, таких как дыхание, фотосинтез, азотный обмен. При внесении в почву 0,5 ПДК цинка сырая масса проростков *P. ×hybrida* уменьшилась на 10,7 %, а сырая масса – на 6,9 % (табл. 7).

Таблица 7

Влияние загрязнения почвы ионами цинка на накопление биомассы проростками Петуния крупноцветковая (*Petunia ×hybrida* hort. ex Vilm.)

№ варианта	Масса одного проростка, г					
	Сырая масса			Сухая масса		
	M ± m	D	D%	M ± m	D	D%
1	0,254±0,05	–	–	0,015±0,001	–	–
2	0,227±0,01	0,027	89,30	0,014±0,001	0,001	93,30
3	0,216±0,04	0,038	85,00	0,012±0,001	0,003	80,00
4	0,187±0,01	0,067	73,60	0,011±0,001	0,004	73,30
5	0,158±0,01	0,096	62,20	0,008±0,001	0,007	53,30

Примечание: D – разница между средними; D% – процентное соотношение

При увеличении концентрации загрязнителя до 1 ПДК накопление сырой массы проростками снизилось на 15 %, а накопление сухой массы уменьшилось на 20 %, в сравнении с контрольными показателями. При загрязнении почвы ионами цинка в концентрации 1,5 ПДК мы наблюдали уменьшение сырой массы на 26,4 %, сухая масса проростков снизилась на 26,7 %. Наибольшее негативное влияние ионов цинка мы наблюдали при внесении в почву 2 ПДК цинка, в данных условиях накопление сырой массы проростками уменьшилось на 37,8 %, а сухая масса проростков снизилась на 46,7 %, что говорит о значительно токсичном влиянии поллютанта на проростки *P. ×hybrida*.

В качестве показателей, характеризующих устойчивость растений к тяжелым металлам и степень токсичности последних, используют индекс толерантности – это отношение длины корня (стебля) растения, выращиваемого в присутствии металлов, к длине корня (стебля) контрольного растения, выращенного на незагрязненной почве, выраженное в % [13].

Проведенные нами исследования показали, что индекс толерантности изученных видов декоративных травянистых растений в значительной степени зависит от видовой принадлежности растений и концентрации загрязнителя в среде произрастания. Так, при внесении в почву 0,5 ПДК цинка (вариант 2) индекс толерантности проростков *L. usitatissimum* увеличился на 5,8 %. При увеличении концентрации цинка до 1 ПДК (вариант 3), показатель индекса толерантности оставался на уровне контроля. При дальнейшем увеличении концентрации цинка до 1,5 и 2 ПДК (вариант 4, 5) индекс толерантности растений также оставался на уровне контроля (рис. 1).

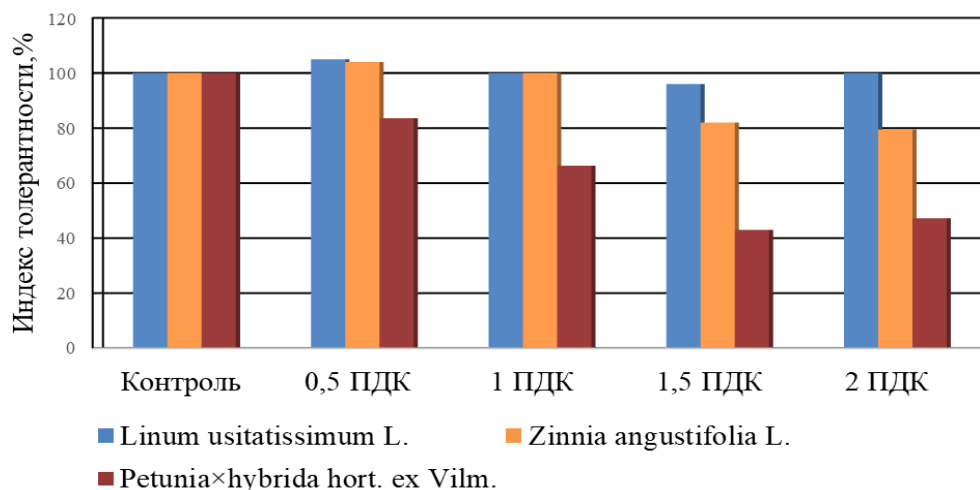


Рис. 1. Изменение индекса толерантности декоративных травянистых растений в условиях загрязнения почвы ионами цинка.

Экспериментальные данные показали, что при внесении в почву 0,5 ПДК цинка индекс толерантности проростков *Z. angustifolia* увеличился на 4 %, а при повышении концентрации загрязнителя до 1 ПДК, показатель оставался на уровне контроля. При внесении в почву 1,5 ПДК цинка индекс толерантности *Z. angustifolia* уменьшился на 17,9 %. При дальнейшем увеличении концентрации загрязнителя до 2 ПДК, показателя индекса толерантности растений уменьшился на 20,6 % в сравнении с растениями, выращенными на незагрязненной почве.

Проведенные исследования показали, что наибольшее негативное влияние ионы цинка оказывали на индекс толерантности *P. ×hybrida*. Так, при внесении в почву 0,5 ПДК цинка индекс толерантности проростков уменьшился на 16,4 %. При дальнейшем увеличении концентрации поллютанта до 1 ПДК показатели индекса толерантности снизились на 33,7 %. В условиях внесения в почву 1,5 ПДК цинка, исследуемый показатель проростков *P. ×hybrida* уменьшился на 57,1 %, в сравнении с растениями, выращенными на незагрязненной почве. При увеличении концентрации загрязнителя до 2 ПДК показатель индекса толерантности растений снизился на 52,8 %.

Выводы. По результатам исследования можно сделать вывод, о том, что изменение морфометрических показателей изученных видов растений зависит как от самого металла, так и от его концентрации и видовой специфики растений. По данным индекса толерантности выделили устойчивые к загрязнению растения – *Linum usitatissimum* L. и *Zinnia angustifolia* L., которые можно рекомендовать для озеленения техногенного региона, а так же чувствительные растения – *Petunia* × *hybrida* hort. ex Vilm., которые можно рекомендовать в мероприятиях биоиндикации почв, загрязненных ионами тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алемасова А.С. Тяжелые металлы в фитосубстратах – индикаторы антропогенного загрязнения воздуха в промышленном регионе / А.С. Алемасова, А.И. Сафонов // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26. – № 6. – С. 5–13. – <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-6-5-13>
2. 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.
3. Chin N.P. Environmental toxins: physical, social and emotional. / N.P. Chin // Breastfeed. Med. – 2010. – Vol. 129. – P. 223-224.

4. Фрунзе О.В. Фиторемедиация почв, загрязненных ионами тяжелых металлов, с помощью древесных и кустарниковых растений / О.В. Фрунзе // Лесной вестник. Forestry Bulletin. – 2022. – Т. 26. – № 6. – С. 92–98. – <https://doi.org/10.18698/2542-1468-2022-6-92-98>
5. The negative impact of cadmium on nitrogen transformation processes in a paddy soil is greater under non-flooding than flooding conditions / M. Afzal, M.Yu. C. Tang, L. Zhang, N. Muhammad, H. Zhao // Environment International. – 2019. – Vol. 129. – P. 451–460.
6. Chellaiah E. R. Cadmium (heavy metals) bioremediation by *Pseudomonas aeruginosa*: a mini-review / E.R. Chellaiah // Applied Water Science. – 2018. – Vol. 8. – P. 154.
7. Toxic elements in food: occurrence, binding, and reduction approaches / P. Hajeb, J. J. Sloth, S. Shakibazadeh, N. A. Mahyudin, L. Afsah-Hejri // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2014. – Vol. 13. – P. 457–472.
8. Safonov A. Ecological scales of indicator plants in an industrial region / A. Safonov // BIO Web Conf. – Vol. 43. – 2022. – 03002. – <https://doi.org/10.1051/bioconf/20224303002>
9. Kramer U. Phytoremediation: novel approaches to cleaning up polluted soils / U. Kramer // Current Opinion in Biotechnology. – 2015. – Vol. 16. – N 2. – P. 133–141.
10. Selenium treated Foliage and biochar treated soil for improved lettuce (*Lactuca sativa* L.) growth in Cd-polluted soil / M. Qianqian, F. U. Haider, M. Farooq, M. Adeel, N. Shakoore, W. Jun // Journal of Cleaner Production. – 2022. – P. 335.
11. Косулина Л.Г. Физиология устойчивости к неблагоприятным факторам среды / Л.Г. Косулина, Э.К. Луценко, В.А. Аксенов. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 2006. – 236 с.
12. Mahajan P. Role of phytoremediation in reducing cadmium toxicity in soil and water / P. Mahajan, J. Kaushal // Journal of Toxicology. – 2018. – P. 1–16.
13. Мэннинг У.Д. Биомониторинг загрязнения атмосферы с помощью растений / У.Д. Мэннинг, У.А. Федер; [пер. с англ. Т.А. Головина, Л.Ф. Сальникова]. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1985. – 142 с.

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.

INFLUENCE OF ZINC IONS ON MORPHOMETRIC PARAMETERS OF ORNAMENTAL HERBACEOUS PLANTS

O.V. Frunze, M.S. Kuzmenko

Morphometric indicators and tolerance index of some types of ornamental herbaceous plants were studied under conditions of soil contamination with zinc ions. It is established that the change in morphometric parameters of the studied plant species depends both on the metal itself and on its concentration and species specificity of plants. The greatest negative effect of zinc ions on growth processes was recorded in seedlings of *Petunia*×*hybrida* hort. ex Vilm., there was practically no depressing effect of zinc ions on morphometric parameters of seedlings of *Linum usitatissimum* L. According to the tolerance index, pollution-resistant plants were identified – *Linum usitatissimum* L. and *Zinnia angustifolia* L., which are mono-recommended for landscaping of a technogenic region, as well as sensitive plants - *Petunia*×*hybrida* hort. ex Vilm., which can be recommended in bioindication of soil contamination with heavy metal ions.

Keywords: zinc, ornamental herbaceous plants, bioindication, tolerance index, technogenic region

Фрунзе Оксана Валентиновна

Кандидат технических наук, доцент;
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ
E-mail: o.frunze@donnu.ru

Frunze Oksana

Candidate of Technical Sciences, Docent;
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF

Кузьменко Мария Сергеевна

студент;
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ
E-mail: mariekuzmenko@mail.ru

Kuzmenko Maria

student;
Donetsk State University,
Donetsk, DPR, RF

УДК 582.284:577.151.52

АКТИВНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ ШТАММОВ *IRPEX LACTEUS* (FR.) FR. ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ НА ОТХОДАХ КУКУРУЗЫ

© 2023. О.В. Чемерис

Показана возможность использования в качестве индуктора для эффективного биосинтеза целлюлаз грибом *Irpex lacteus* кукурузного талаша (листьев початков). Установлен характер изменения активности целлюлаз при твердофазном культивировании на данном лигноцеллюлозном субстрате штаммов продуцента. Проанализировано содержание редуцирующих сахаров при твердофазной ферментации кукурузного талаша штаммами *I. lacteus*.

Ключевые слова: целлюлазы; твердофазное культивирование; растительные отходы; *Irpex lacteus*

Введение. Лигноцеллюлозная биомасса рассматривается как потенциальное недорогостоящее сырье для производства химических веществ и биотоплива путем разложения и конверсии трех основных химических компонентов: лигнина, гемицеллюлозы и целлюлозы [1]. Полный гидролиз целлюлозы до мономеров глюкозы обеспечивает синергетическое действие эндоглюканазы (КФ 3.2.1.4), экзоглюканазы (КФ 3.2.1.91) и β -глюкозидазы (КФ 3.2.1.21) [2, 3]. Ферменты, гидролизующие полисахариды, продуцируются широким спектром сапрофитных микроорганизмов (*Trichoderma*, *Aspergillus* и *Penicillium*), которые растут на мертвых и разлагающихся растительных материалах, или дереворазрушающими базидиальными грибами [4]. Причем большинство дереворазрушающих базидиомицетов благодаря наличию гидролитической ферментной системы способны разрушать все полимеры клеточной стенки растений, в том числе и лигнин [5].

В настоящее время особое внимание ученых сосредоточено на исследованиях по идентификации видов или штаммов базидиальных грибов – потенциальных продуцентов целлюлаз, а также по количественному определению этих ферментов при биоконверсии лигноцеллюлозы различными грибами [6–8], транскриптомной регуляции экспрессии гена целлюлазы грибами белой гнили: *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia gigantea*, *Pleurotus ostreatus*, *P. eryngii*, *Trametes versicolor*, *P. gibbosa*, *Irpex lacteus* [9], производится оценка продуцирования ферментов целлюлозолитического действия грибами бурой гнили *Glaeophyllum trabeum* [10] и *Fomitopsis palustris* [11]. Считается, что наряду с географическим и экологическим происхождением штамма-продуцента, субстрат для культивирования играет решающую роль в повышении его биосинтетического потенциала, а оптимизация состава среды и параметров ферментации способствует разработке новых технологий получения целлюлаз со сниженными производственными затратами [4]. Некоторые авторы указывают на возможность использования базидиальных грибов для получения ферментов лигноцеллюлазного комплекса при твердофазной ферментации отходов сельского хозяйства [7, 12]. Показано, что использование твердофазной ферментации может помочь избежать разбавления ферментативных продуктов, что наблюдается при глубинном культивировании из-за высокого содержания воды [13]. В то же время установлено, что субстраты, содержащие некоторое количество свободных сахаров (такие как фруктовая кожура) превосходят соломенные и древесные субстраты по

производству целлюлазы и ксиланазы базидиальными грибами независимо от системы культивирования [6].

Несмотря на ряд преимуществ твердофазного культивирования его применение в промышленных процессах ограничено. Оптимизация условий твердофазной ферментации способствует повышению биосинтетической активности продуцента целлюлаз [2, 7].

Целью данной работы были исследования целлюлозолитической активности штаммов *Irpex lacteus* (Fr.) Fr. при твердофазной ферментации на кукурузном талаше.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследований выступали 5 штаммов базидиального ксилотрофа *I. lacteus* из коллекции культур кафедры физиологии растений ФГБОУ ВО «ДонГУ» и Коллекции культур шляпочных грибов Института ботаники им. Н. Г. Холодного НАН Украины (ИБК). В качестве лигноцеллюлозного субстрата использовали кукурузный талаш (листья початков кукурузы измельчали до размера частиц $\sim 0,5 \times 0,5$ мм). Кукурузный талаш увлажняли дистиллированной водой до 80–85 % влажности и стерилизовали при давлении 0,8–1,0 атм. Культивирование штаммов *I. lacteus* проводили в условиях твердофазной ферментации в течение 30 дней при 32 °С. Экстракцию внеклеточные ферментов целлюлазного комплекса проводили холодной дистиллированной водой в течение 1 ч. Полученный экстракт ферментов дополнительно центрифугировали для удаления остатков растительной биомассы и мицелия.

Активность целлюлозолитических ферментов в полученных экстрактах штаммов *I. lacteus* определяли относительно следующих субстратов: фильтровальная бумага (Filtrak, плотность 90 г/м²) – общая целлюлозолитическая активность, На-карбоксиметилцеллюлоза, или На-КМЦ (C5678, Sigma, США) – эндоглюканазная активность. Состав реакционных смесей для определения активности целлюлаз и условия проведения реакций соответствовали общепринятым методикам [14, 15, 17]. За единицу целлюлозолитической активности (Ед) принимали такое количество фермента, которое образовывало 1 μmol редуцирующих сахаров в течение 1 мин в условиях опыта ($t = +37$ °С). Удельную активность (Ед/мг) определяли отношением общей активности экстракта ферментов (Ед/мл) к содержанию белка в нем (мг/мл). Редуцирующие сахара определяли методом Шомодьи-Нельсона (калибровочный график строили по глюкозе) [14, 16, 18]. Содержание белка определяли по методу Бредфорда [19]. Исследования проводили в трехкратной повторности. Статистическую обработку полученных данных осуществляли методом дисперсионного анализа, а сравнение средних арифметических величин – методом Дункана [20].

Анализ результатов. Одним из важных аспектов твердофазного культивирования базидиальных грибов является тип и состав лигноцеллюлозного субстрата, способного поддерживать рост грибов и одновременно стимулировать выработку целлюлазы. Для производства целлюлазы используют как древесные, так и травянистые субстраты [21]. Причем большая часть травянистого субстрата – это сельскохозяйственные отходы [1, 3, 7].

На рисунке 1 показана удельная целлюлозолитическая активность по отношению к фильтровальной бумаге полученных экстрактов ферментов при твердофазном культивировании штаммов *I. lacteus* на измельченном кукурузном талаше. Активность 5-дневных экстрактов целлюлозолитических ферментов находилась на уровне от 2 Ед/мг для штаммов *I. lacteus* 1080, 1082 и 1632 до $\sim 4,0$ Ед/мг для штамма *I. lacteus* 2434, что указывает на активное освоение субстрата грибом. При дальнейшем культивировании штаммов *I. lacteus* наблюдались различия в ферментативной активности. Так,

максимальная активность целлюлаз установлена в 10- и 20-дневных экстрактах ферментов штамма *I. lacteus* 1080. При дальнейшей ферментации кукурузного талаша целлюлозолитическая активность данного штамма значительно снижалась.

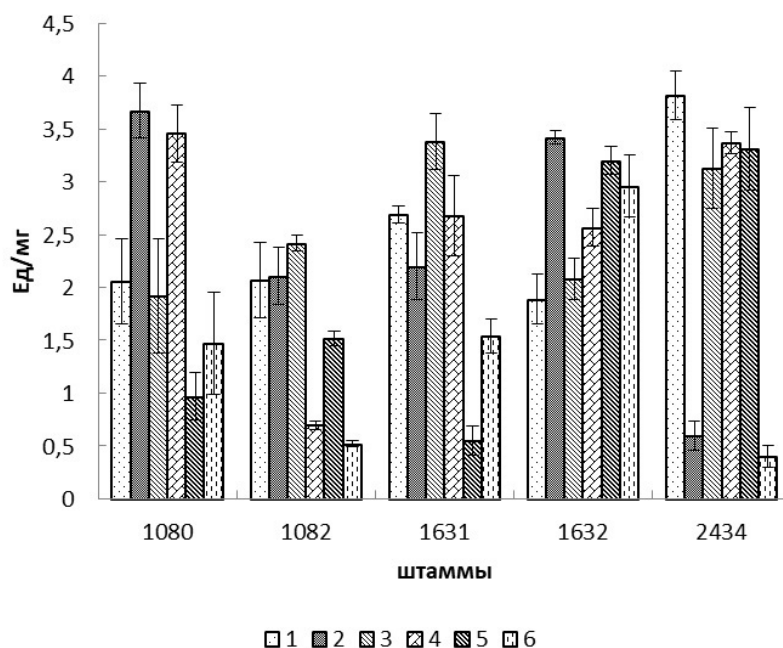


Рис. 1. Удельная общая целлюлозолитическая активность экстрактов ферментов при твердофазном культивировании штаммов *I. lacteus* на кукурузном талаше: 1 – 5-е сутки, 2 – 10-е сутки, 3 – 15-е сутки, 4 – 20-е сутки, 5 – 25-е сутки, 6 – 30-е сутки

Достаточно высокой активностью целлюлаз относительно фильтровальной бумаги (от 2,5 до 3,5 Ед/мг) характеризовались экстракты ферментов при культивировании штаммов *I. lacteus* 1631, 1632 и 2434 на отходах кукурузы. Нужно отметить, что для штаммов 1631 и 2434 ферментативная активность полученных экстрактов снижалась на 25–30-е сутки культивирования. А ферментные экстракты штамма *I. lacteus* 1632 характеризовались стабильно высокой активностью целлюлаз.

Наименьшая активность целлюлаз отмечена для экстрактов ферментов штамма *I. lacteus* 1082. Для 10- и 15-дневных экстрактов активность целлюлаз находилась на уровне 5-х суток культивирования. На 20-е сутки отмечено снижение активности ферментов более чем в 2 раза.

На рисунке 2 представлена удельная целлюлозолитическая активность относительно Na-карбоксиметилцеллюлозы полученных экстрактов ферментов при твердофазном культивировании штаммов *I. lacteus* на кукурузном талаше.

Наименьшей эндоглюканазной активностью ~10–20 Ед/мг характеризовались полученные экстракты ферментов при культивировании штамма *I. lacteus* 1080 на лигноцеллюлозном субстрате.

Максимальные значения эндоглюканазы на уровне ~100 Ед/мг отмечены в 20-дневном экстракте штамма *I. lacteus* 1082, для остальных вариантов экстрактов ферментативная активность не превышала 20–25 Ед/мг. Стабильно высокие показатели целлюлозолитической активности относительно Na-КМЦ 55–60 Ед/мг отмечены в 15–30-суточных экстрактах ферментов штамма *I. lacteus* 1631.

Нужно отметить, что активность эндоглюканазы штаммов 1632 и 2434 была схожей – максимальные значения отмечены в 5–10-дневных, а также 25–30-дневных

экстрактах ферментов, а минимальные значения отмечены на 15-е и 20-е сутки культивирования продуцентов.

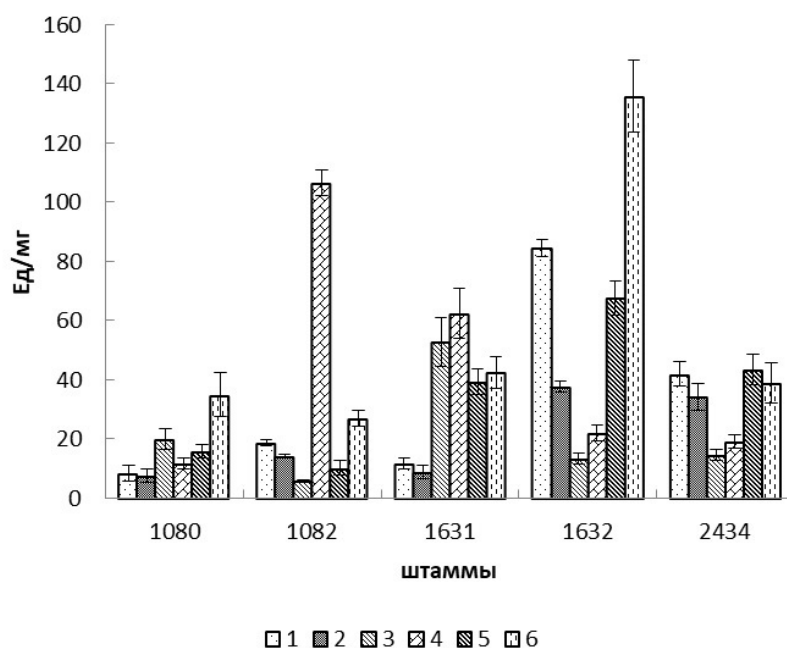


Рис. 2. Удельная эндоглюканазная активность экстрактов ферментов при твердофазном культивировании штаммов *I. lacteus* на кукурузном талаше: 1 – 5-е сутки, 2 – 10-е сутки, 3 – 15-е сутки, 4 – 20-е сутки, 5 – 25-е сутки, 6 – 30-е сутки

Также нами были проведены исследования изменения содержания редуцирующих сахаров в полученных экстрактах ферментов при твердофазном культивировании штаммов *I. lacteus* (рис. 3).

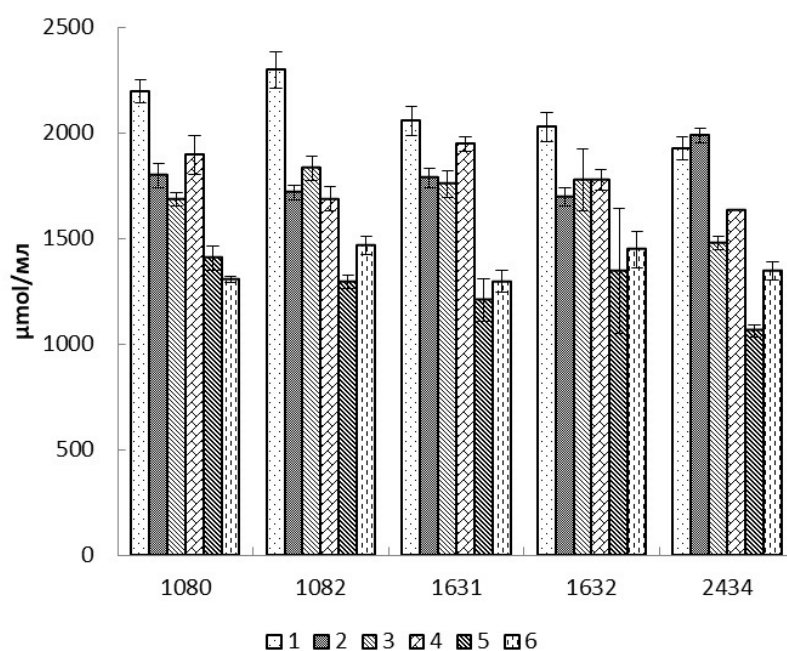


Рис. 3. Содержание редуцирующих сахаров при гидролизе кукурузного талаша штаммами *Irpex lacteus*: 1 – 5-е сутки, 2 – 10-е сутки, 3 – 15-е сутки, 4 – 20-е сутки, 5 – 25-е сутки, 6 – 30-е сутки

Максимальное содержание редуцирующих сахаров отмечено в 5-дневных экстрактах ферментов независимо от штамма-продуцента. Именно в этот период наблюдалась достаточно высокая общая активность целлюлаз (см. рис .1). Этот факт еще раз подтверждает активное освоение лигноцеллюлозного субстрата мицелием штаммов *I. lacteus*. При дальнейшем культивировании штаммов *I. lacteus* содержание редуцирующих сахаров в полученных экстрактах снижалось. Незначительное повышение содержания сахаров в экстрактах отмечено в период низкой ферментативной активности штаммов *I. lacteus*.

Выводы. Результаты исследований показали возможность использования отходов кукурузы – кукурузного талаша (листьев початков) в качестве индуктора целлюлозолитических ферментов при твердофазном культивировании штаммов базидиального гриба *I. lacteus*. Максимальная общая активность целлюлаз штаммов продуцента достигала 4 Ед/мг, а активность эндоглюканазы – 100–130 Ед/мг.

Исследование проводилось по теме государственного задания (№ госрегистрации 1023031100013-9-1.6.6;2.9.1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anwar Z. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review / Z. Anwar, M. Gulfraz, M. Irshad // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. – 2014. – Vol. 7, N 2. – P. 163 – 173. – <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>.
2. Juturu V. Microbial cellulases: Engineering, production and applications: A review. / V. Juturu, J. C. Wu // Renew. Sust. Energy Rev. – 2014. – Vol. 33. – P. 188–203. – <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.077>.
3. Deconstructing plant biomass: Focus on fungal and extremophilic cell wall hydrolases / [G. Guerriero, J. F. Hausman, J. Strauss, H. Ertan, K. S. Siddiqui] // Plant Sci. – 2015. – Vol. 234. – 180–193. – <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2015.02.010>.
4. Review of recent advances in the physiology of the regulation of cellulase and xylanase production by Basidiomycetes / [V. Elisashvili, E. Metreveli, T. Khardziani, K. Sokhadze, A. Kobakhidze, E. Kachlishvili] // Energies. – 2023. – Vol. 16 (11). – P. 4382 – <https://doi.org/10.3390/en16114382>
5. Tuomela, M.; Hatakka, A. Oxidative fungal enzymes for bioremediation. In Comprehensive Biotechnology; Moo-Young, M., Ed.; Academic Press: Burlington, ON, Canada, 2011. – P. 183–196.
6. Cellulase production by white-rot basidiomycetous fungi: solid-state versus submerged cultivation / [J. A. Bentil, A. Thygesen, M. Mensah, L. Lange, A. S. Meyer] // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2018. – Vol. 102. – P. 5827–5839. – <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9072-8>.
7. Lignocellulose degradation, enzyme production and protein enrichment by *Trametes versicolor* during solid-state fermentation of corn stover / [Y. Sh. Zhu, H. B. Zhang, Y. L. Zhang, F. Huang] // African Journal of Biotechnology. – 2011. – Vol. 10 (45). – P. 9182 – 9192.
8. Boiko S. Cellulose biosaccharification by *Irpex lacteus* wood decay fungus / S. Boiko, M. Netsvetov, V. Radchenko // Maderas. Ciencia y tecnología. – 2023 (25). – Vol. 35. – P. 1–12. – DOI: 10.4067/s0718-221x2023000100435
9. Mini review: Advances in understanding regulation of cellulase enzyme in white-rot basidiomycetes / [E. J. Okal, M. M. Aslam, J. K. Karanja, W. J. Nyimbo] // Microbial Pathogenesis. 2020. – Vol. 147. – P. 104410. – <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2020.104410>.
10. Cohen R. Processive endoglucanase active in crystalline cellulose hydrolysis by the brown rot basidiomycete *Gloeophyllum trabeum* / [R. Cohen, M. R. Suzuki, K. E. Hammel] // Appl. Environ. Microbiol. – 2005. – Vol. 71. – P. 2412–2417. – <https://doi.org/10.1128/AEM.71.5.2412-2417.2005>.
11. The brown-rot basidiomycete *Fomitopsis palustris* has the endo-glucanases capable of degrading microcrystalline cellulose / [J. J. Yoon, C. J. Cha, Y. S. Kim, D. W. Son, Y. K. Kim] // J. Microbiol. Biotechnol. – 2007. – Vol. 17. – P. 800–805.
12. Arora D.S. Comparative ligninolytic potential of *Phlebia* species and their role in improvement of *in vitro* digestibility of wheat straw / D. S. Arora, R. K. Sharma // J. Anim. Feed Sci. – 2009. – Vol. 18. – P. 151–161. – <https://doi.org/10.22358/jafs/66379/2009>.
13. Oostra J. Model-based bioreactor selection for large-scale solid-state cultivation of *Coniothyrium minitans* spores on oats / J. Oostra, J. Tramper, A. Rinzema // Enzyme Microb. Tech. – 2000. – Vol. 27 (9). – P. 652–663. – DOI: 10.1016/S0141-0229(00)00261-1.

14. Методы экспериментальной микологии: справочник / И. А. Дудка, С. П. Вассер, И. А. Элланская и др.: [отв. ред. В. И. Билай]. – К.: Наук. думка, 1982. – 552 с.
15. Синицын А. П. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: уч. пособие / А. П. Синицын, А. В. Гусаков, В. М. Черноглазов. М.: Изд-во МГУ, 1995. – 224 с.
16. Синицын А. П. Методы изучения и свойства целлюлозолитических ферментов / А. П. Синицын, В. М. Черноглазов, А. В. Гусаков // Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология. – 1993. – Т. 25. – 152 с.
17. Ghose T. K. Measurement of cellulase activity / T. K. Ghose // Pure Appl. Chem. – 1987. – Vol. 59, N 2. – P. 257–268.
18. Nelson N. A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of sugars / N. Nelson // J. Biol. Chem. – 1944. – V. 153, N 2. – P. 375–379.
19. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding / M. M. Bradford // Anal. Biochem. – 1976. – Vol. 72. – P. 248–254.
20. Приседський Ю. Г. Статистична обробка результатів біологічних експериментів: навч. Посібник / Ю. Г. Приседський. – Донецьк : Кассиопея, 1999. – 210 с.
21. Fungal solid-state fermentation and various methods of enhancement in cellulase production / [L. W. Yoon, T. N. Ang, G. Ch. Ngho, A. S. M. Chua] // Biomass and bioenergy. – 2014. – Vol. 67. – P. 319–338. – <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.05.013>.

Поступила в редакцию 03.09.2023 г.

ACTIVITY OF CELLULOLYTIC ENZYMES OF *IRPEX LACTEUS* (FR.) FR. STRAINS IN SOLID-STATE CULTIVATION ON CORN WASTE

O.V. Chemeris

The possibility of using corncob leaves as an inducer for effective cellulase biosynthesis by the fungus *Irpex lacteus* is shown. The nature of the change in the activity of cellulases during solid-state cultivation on this lignocellulose substrate of the producer strains has been established. The content of reducing sugars during solid-state cultivation of corncob leaves by *I. lacteus* strains was analyzed.

Keywords: cellulases; solid-state fermentation; plant waste; *Irpex lacteus*

Чемерис Оксана Вячеславовна

кандидат биологических наук;
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный
университет», г. Донецк, ДНР, РФ.
E-mail: chemeris07@rambler.ru

Chemeris Oksana Viacheslavovna

Candidate of Biological Sciences;
SEI HPE “Donetsk National University”,
Donetsk, DPR, RF.

Научное издание

**Вестник Донецкого национального университета.
Серия А: Естественные науки**

2023. – № 3

Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

Адрес редакции:
ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»,
ул. Университетская, 24,
283001, г. Донецк, ДНР, РФ.
Тел: +7 (856) 302-92-56, 302-09-92.
E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>
