

№ 1

ISSN 2541-9811  
(online)

ИЮНЬ  
2024

*Российская академия наук*

Электронный журнал



# ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>



ФИЦ ХФ РАН

*Российская академия наук*

*Электронный журнал*

# **ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ**

---

**Chemical Safety Science**

**Том 8 № 1 июнь 2024**

Рецензируемый журнал основан в декабре  
2016 года. Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811(online)

Учредитель журнала Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

## **ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР**

Мясоедов Борис Федорович – академик РАН, научный руководитель МЦАИ  
РАН, Москва, Россия

## **ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА**

Травин Сергей Олегович – кандидат химических наук, доктор экономических  
наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

## **РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

Алонсо-Ванте Николас – профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция  
(Nicolas Alonso-Vante)

Анисимов Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, заведующий  
кафедрой химического факультета МГУ, Москва,  
Россия

Банеманн Детлеф В. – доктор химических наук, профессор факультета  
(Detlef W. Bahnemann) естествознания Ганноверского университета им.  
Лейбница. Ганновер, Германия

Берлин Александр Александрович – академик РАН, научный руководитель  
ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Колмаков Константин Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры  
«Химия», ПГУ, Пенза, Россия

Кондратьев Владимир Борисович – доктор технических наук, генеральный директор,  
ГосНИИОХТ, Москва, Россия

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Кнез Желько (Željko Knez)         | – доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения                                    |
| Кулак Анатолий Иосифович          | – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь  |
| Лобанов Антон Валерьевич          | – профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия   |
| Морозов Игорь Иллиодорович        | – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия  |
| Петросян Валерий Самсонович       | – доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия  |
| Печенюк Олег Викторович           | – доктор делового администрирования (DBA), член Общественного совета Министерства экономики Кыргызской Республики, директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан |
| Савицкая Татьяна Вадимовна        | – доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  |
| Саратовских Елена Анатольевна     | – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия   |
| Стороженко Павел Аркадьевич       | – академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия   |
| Стрельников Владимир Николаевич   | – член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия   |
| Сычик Сергей Иванович             | – кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь                                      |
| Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste) | – действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия   |
| Тервурт Елена (Elena Tervoort)    | – PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария   |
| Тихомирова Елена Ивановна         | – доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Экология», Саратовский технический университет, Саратов, Россия   |
| Чая Кристина (Krystyna Czaja)     | – профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополье, Польша   |
| Штамм Елена Валентиновна          | – доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия   |

## РЕДАКЦИЯ

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Ковалева Наталья Юрьевна        | – ответственный редактор, заведующая редакцией, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия |
| Крашенинников Вадим Геннадьевич | – редактор, администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия        |
| Эпинатьев Игорь Даниилович      | – редактор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия                                    |
| Дюбанов Михаил Викторович       | – секретарь редакции, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия   |

Адрес редакции:

119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-74-43;

E-mail: [info@chemsafety.ru](mailto:info@chemsafety.ru), сайт: <http://chemsafety.ru>

**Москва**

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Химическая безопасность. Том 8, № 1, июнь 2024

## Моделирование химических и экологических процессов

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССЫ ИСПАРЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИ РАСЧЕТЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕДА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ  
*В.В. Богач, В.Ю. Виноградов, Л.И. Хайруллина, О.А. Тучкова* 8

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНОМ ОБЪЕКТЕ ПРИ ЗАЛПОВОМ СБРОСЕ НЕОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ  
*В.С. Гасилов, О.А. Тучкова, Л.И. Хайруллина, И.Р. Хайруллин* 17

## Материалы с новыми функциональными свойствами

МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИМЕРНЫХ КАТИОННЫХ ПАВ В РЕАКЦИЯХ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА АЦИЛСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ. РОЛЬ СТРУКТУРЫ ПАВ И СУБСТРАТА. ОБЗОР  
*Т.М. Прокопьева, И.А. Белоусова, Т.С. Гайдаш, Н.Г. Разумова, А.А. Котенко, В.А. Михайлов* 26

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОСТАВА И СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ С СУПРАМОЛЕКУЛАМИ  
*Е.В. Гусева, Е.В. Фесик* 52

ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИСКУССТВЕННЫХ НЕФТЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НЕФТЕБИТУМНЫХ ПОРОД  
*Л.Ю. Джаббарова, И.И. Мустафаев, З.Ш. Захаров* 92

## Источники химической опасности. Опасные химические вещества

ВЫБРОСЫ ФТОРОВОДОРОДА В АТМОСФЕРУ И ЕГО ТОКСИКОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ НА ПРИРОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ  
*О.Б. Громов, М.Ю. Корниенко, С.О. Травин, М.Л. Ахтямова, П.И. Михеев* 109

## Индикация и идентификация опасных веществ

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА ВЫБРОСОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ БИООРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ  
*М.Д. Харламова, К.С. Романовская, А.Р. Борисова, А.Б. Вышелесский* 122

ИДЕНТИФИКАЦИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ И МАРКИРОВКА ОПАСНЫХ ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ СВОЙСТВ ГЕРБИЦИДА НА ОСНОВЕ ПРОПИЗОХЛОРА  
*С.Ю. Петрова, Т.Н. Гомолко* 143

## Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЧВЫ НА АСИММЕТРИЮ ЛИСТЬЕВ *BETULA PENDULA* ROTH  
*А.С. Олькова, А.М. Шеромов*

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОВОЩЕЙ И БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР ПЕСТИЦИДАМИ В УСЛОВИЯХ ЮГА КЫРГЫЗСТАНА  
*Р.М. Тойчуев, К.Т. Турдубаев, М.И. Аширбекова, Л.В. Жилова, Д.С. Мирзакулов, З.М. Паизова, А.У. Тойчуева, Т.Р. Пайзилдаев* 164

---

---

ДИОКСИД УГЛЕРОДА В АТМОСФЕРЕ. ПУТИ СНИЖЕНИЯ ЕГО  
КОНЦЕНТРАЦИИ

*П.С. Хомякова, У.С. Глебездина, Д.Р. Нигматуллин, О.С. Морозова, Е.С. Васильев,  
И.И. Морозов*

181

**Административные меры обеспечения химической безопасности**

ЭКСПЕРТНАЯ ОЦЕНКА – ОСНОВА БЕЗОПАСНОГО ОБРАЩЕНИЯ  
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

*О.С. Гераскина, А.Ф. Савина, К.Е. Морковкина, Ю.В. Киалунда, Г.А.Балянов*

200

---

---

---

---

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

---

---

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

# CONTENTS

---

**Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 8, Issue 1, June 2024**

## **Simulation of chemical and ecological processes**

- FEATURES OF DETERMINING THE MASS OF EVAPORATION FROM SOLUTIONS WHEN CALCULATING ENVIRONMENTAL DAMAGE TO THE ENVIRONMENT  
*Vitaly V. Bogach, Vasily Yu. Vinogradov, Liaisan I. Khairullina, and Oksana A. Tuchkova* 8
- PREDICTING THE SPREAD OF HARMFUL SUBSTANCES IN A WATER BODY DURING BULK DISCHARGE OF UNTREATED WASTEWATER USING MATHEMATICAL MODELING METHODS  
*Vladislav S. Gasilov, Oksana A. Tuchkova, Liaisan I. Khairullina, and Irec R. Khairullin* 17

## **Materials with new functional properties**

- MICELLAR EFFECTS OF DICATIONIC SURFACTANTS IN BASE CATALYZED HYDROLYSIS OF ACYL SUBSTRATES. SURFACTANT AND SUBSTRATE STRUCTURE ROLE. REVIEW  
*Tatiana M. Prokopieva, Irina A. Belousova, Tatiana S. Gaidash, Nina G. Razumova, Alla A. Kotenko, and Vasilii A. Mikhailov* 26
- COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF RHODIUM COMPOUNDS WITH SUPRAMOLECULES  
*Elena V. Guseva, and Elena V. Fesik* 52
- STUDYING THE RADIATION RESISTANCE OF SYNTHETIC OILS OBTAINED FROM PETROLEUM BITUMEN ROCKS  
*Lala Yu. Jabbarova, Islam I. Mustafaev, and Zakara S. Zakharov* 92

## **Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances**

- EMISSIONS OF HYDROGEN FLUORIDE INTO THE ATMOSPHERE AND ITS TOXICOLOGICAL EFFECT ON NATURAL OBJECTS – A REVIEW  
*Oleg B. Gromov, Mikhail Yu. Kornienko, Sergey O. Travin, Mariya L. Akhtyamova, and Peter I. Mikheev* 109

## **Indication and identification of hazardous substances**

- CHARACTERISTICS AND COMPOSITION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUND (VOC) EMISSIONS FROM THE DECOMPOSITION OF SELECTED BIOORGANIC WASTES FRACTIONS  
*Marianna D. Kharlamova, Ksenia S. Romanovskaya, Alexandra R. Borisova, and Alexey B. Vyshelessky* 122
- IDENTIFICATION, CLASSIFICATION AND LABELING OF THE HEALTH HAZARDS OF A PROPISOCHLOR HERBICIDE  
*Svetlana Yu. Petrova, and Tatyana N. Gomolko* 143

## **Monitoring soil, air, water status**

- THE INFLUENCE OF PHYSICO-CHEMICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE SOIL ON THE ASYMMETRY OF BETULA PENDULA ROTH LEAVES  
*Anna S. Olkova, and Anton M. Sheromov* 155

---

---

|   |     |
|---|-----|
| PESTICIDE POLLUTION OF VEGETABLES, MELONS AND GOURDS IN SOUTHERN KYRGYZSTAN<br><i>Rakhmanbek M.Toichuev, Kursanbek T. Turdubaev, Meerim I. Ashirbekova, Liudmila V. Zhilova, Dilshad S. Mirzakulov, Zaripakhan M. Paizova, Asel U. Toichueva, and Timur R. Paizildaev</i> | 164 |
| CARBON DIOXIDE IN THE ATMOSPHERE. PROBLEMS OF REDUCING ITS CONCENTRATION<br><i>Polina S. Khomiakova, Ulyana S. Glebezdina, Danil R. Nigmatullin, Olga S. Morozova, Evgeniy S. Vasilev, and Igor I. Morozov</i>  | 181 |
| <b>Administrative regulations for ensuring chemical safety</b>  |     |
| EXPERT EVALUATION IS THE BACKBONE OF THE SAFE HANDLING OF CHEMICAL PRODUCTS<br><i>Geraskina O.S., Savina A.F., Morkovkina K.E., Kialunda Yu.V., and Balyanov G.A.</i>   | 200 |

---

---

---

---

Publisher: N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,  
Russian Academy of Sciences

---

---

The original layout was prepared by the editorial office of the Chemical Safety Science



Моделирование химических и экологических процессов

УДК 502.55:66.048.912

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26001

**Особенности определения массы испарения веществ из растворов при расчете экологического вреда окружающей среде**

***В. В. Богач<sup>1</sup>, В. Ю. Виноградов<sup>1</sup>, Л. И. Хайруллина<sup>1</sup>,  
О. А. Тучкова<sup>1</sup>✉***

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: [touchkova-o-a@mail.ru](mailto:touchkova-o-a@mail.ru)

Поступила в редакцию: 11.02.2024 г.; после доработки: 05.04.2024 г.; принята в печать: 10.04.2024 г.

**Аннотация** – Вопросы расчетов экологического вреда всегда актуальны в современном мире по нескольким причинам: повышенного внимания к охране окружающей среды со стороны мирового сообщества; развития законодательства и международных стандартов; внедрения новых технологий; общественного внимания. Испарение загрязняющих веществ в окружающую среду является серьезной проблемой, а определение массы испарения позволяет оценивать экологический ущерб и разрабатывать меры по его снижению. Величина ущерба, вызванная загрязнением атмосферного воздуха, рассчитывается исходя из массы вещества, испарившегося с поверхности такого разлива. Однако, модель испарения требует учета ее многокомпонентного состава и изменения ряда параметров с течением времени, но на практике наибольшее количество расчетов выполняется по методикам, где многокомпонентные растворы, в частности нефти и нефтепродукты, рассматриваются упрощенно как квазиоднокомпонентные, а в расчетах используются усредненные значения величин  $M$  и  $P$ . В данной работе приведены сравнительные результаты расчета общей массы веществ, поступающей в атмосферный воздух при разливе идеального раствора, полученные по результатам компьютерного моделирования с заданным шагом времени испарения и расчетов на основании полученных зависимостей. Показано, что без применения специальных программ можно проводить определение массы испарившихся веществ с учетом изменения состава раствора во времени, а также отдельно находить массы каждого из компонентов раствора, поступающих в атмосферный воздух, что позволяет учитывать соответствующее загрязнение атмосферы и время полного испарения одного из компонентов и перехода раствора в однокомпонентную жидкость.

**Ключевые слова:** нефть, нефтепродукты, атмосферный воздух, компьютерное моделирование.

Simulation of chemical and ecological processes

UDC 502.55:66.048.912

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26001

**Features of determining the mass of evaporation from solutions when calculating environmental damage to the environment**

*Vitaly V. Bogach<sup>1</sup>, Vasily Yu. Vinogradov<sup>1</sup>, Liaisan I. Khairullina<sup>1</sup>, and  
Oksana A. Tuchkova<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia,  
e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Received: February 11, 2024; Revised: April 4, 2024; Accepted: April 10, 2024

**Abstract** – The issues of environmental damage calculations are always relevant in the modern world for several reasons: increased attention to environmental protection from the world community; the development of legislation and international standards; the introduction of new technologies; public attention. The evaporation of pollutants into the environment is a serious problem, and the determination of the mass of evaporation makes it possible to assess environmental damage and develop measures to reduce it. The amount of damage caused by atmospheric air pollution is calculated based on the mass of the substance evaporated from the surface of such a spill. However, the evaporation model requires taking into account its multicomponent composition and changes in a number of parameters over time, but in practice the largest number of calculations are performed using methods where multicomponent solutions, in particular oil and petroleum products, are considered simplistically as quasi-one-component, and the calculations use averaged values of  $M$  and  $R$ . This paper presents comparative results of calculating the total mass of substances entering the atmospheric air during the bottling of an ideal solution, obtained from computer modeling with a given evaporation time step and calculations based on the obtained dependencies. It is shown that without the use of special programs, it is possible to determine the mass of evaporated substances, taking into account changes in the composition of the solution over time, as well as separately find the masses of each of the components of the solution entering the atmospheric air, which allows taking into account the corresponding atmospheric pollution and the time of complete evaporation of one of the components and the transition of the solution into a single-component liquid.

*Keywords:* oil, petroleum products, atmospheric air, computer modeling.

---

## ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия все более серьезное внимание со стороны мирового сообщества уделяется вопросам исследования экологического вреда от различных видов деятельности человека в таких отраслях как промышленность, транспорт, энергетика и др. Исследования в этой области становятся все более актуальными. Многие государства внедряют строгие нормативы и стандарты в области охраны окружающей среды, что требует точных расчетов экологического вреда для оценки ущерба и разработки мер по его минимизации.

С появлением новых технологий и методов анализа, возникает необходимость в постоянном обновлении подходов к расчету экологического вреда. Предприятия также осознают важность принятия мер по минимизации экологического вреда, что подчеркивает актуальность проведения точных расчетов и оценок.

Вопрос определения экологического вреда окружающей среде в результате возможного разлива нефти и нефтепродуктов является крайне актуальным, поскольку подобные ситуации могут иметь серьезные негативные последствия для окружающей среды, животных, растений и здоровья человека.

Угроза окружающей среде может выражаться в серьезном загрязнении водных и наземных экосистем, что может привести к гибели рыбы, птиц, морских млекопитающих и растительности. Люди, проживающие вблизи мест разлива нефти, могут столкнуться с угрозой для своего здоровья из-за загрязнения воздуха, воды и почвы токсичными веществами, содержащимися в нефти. Разлив нефти также может нанести ущерб рыболовным отраслям, туристическому бизнесу, а также привести к значительным затратам на очистку загрязненных территорий.

Поэтому развитие новых методов и технологий для точного определения экологического вреда от разлива нефти и нефтепродуктов является актуальной задачей для минимизации негативных последствий и эффективного управления кризисными ситуациями. Именно поэтому исследования и актуализация расчетных методов для определения экологического вреда от разлива нефти и нефтепродуктов имеют большое значение для обеспечения безопасности окружающей среды и здоровья людей.

### ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Определение возможного экологического вреда окружающей среде в результате потенциально возможных разливов опасных веществ, например, нефти или нефтепродуктов, является одной из задач, поставленной законодательством перед эксплуатирующими организациями [1–3]. Величина ущерба, вызванная загрязнением атмосферного воздуха, рассчитывается исходя из массы вещества, испарившегося с поверхности такого разлива. Действующие нормативные документы предлагают находить массу испарившегося вещества с поверхности разлива по известной формуле [4–6]:

$$m = w \cdot F \cdot t, \quad (1)$$

где  $w$  – интенсивность испарения (масса вещества, испаряющегося с единицы площади поверхности за единицу времени), кг/(м<sup>2</sup>с);

$F$  – площадь поверхности испарения, м<sup>2</sup>;

$t$  – продолжительность испарения, с.

Интенсивность испарения, при этом, определяется по формуле:

$$w = 10^{-6} \cdot n \cdot P \cdot M^{0,5}, \quad (2)$$

где  $n$  – коэффициент, учитывающий температуру и скорость движения воздуха;

$P$  – давление насыщенных паров рассматриваемого вещества при данных условиях, кПа;

$M$  – молярная масса рассматриваемого вещества, г/моль.

Как отмечено рядом авторов [7–9], модель испарения для нефти и нефтепродуктов требует учета ее многокомпонентного состава и изменения ряда параметров с течением времени. На практике наибольшее количество расчетов выполняется по методикам [4–6], при этом многокомпонентные растворы, в частности нефть и нефтепродукты, рассматриваются упрощенно как квазиоднокомпонентные, используя в расчетах усредненные значения величин  $M$  и  $P$ . Согласно закону Рауля: давление насыщенного пара вещества

$(P_i)$  над его раствором пропорционально мольной доле такого вещества в растворе ( $X_i$ ), причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над его чистым компонентом ( $P_i^0$ ).

$$P_i = P_i^0 \cdot X_i, \quad (3)$$

$$X_i = N_i / \sum N_i, \quad (4)$$

где  $N_i$  – количество моль  $i$ -го вещества в растворе.

Соответственно, давление паров над раствором можно найти, как сумму давлений паров его компонентов:

$$P = \sum P_i^0 \cdot X_i. \quad (5)$$

Величина  $M$  определяется, как среднее значение молярной массы компонентов с учетом их мольной доли в смеси:

$$M = \sum M_i \cdot X_i. \quad (6)$$

Руководствуясь законом Рауля, для многокомпонентных систем выражение (1) может быть преобразовано в (7):

$$m = 10^{-6} \cdot n \cdot F \cdot t \cdot \sum (P_i^0 \cdot X_i \cdot M_i^{0,5}). \quad (7)$$

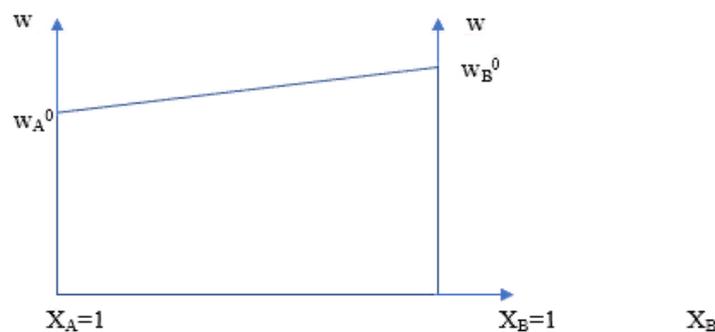
Следует учитывать, что, с течением времени испарения, мольная доля компонента с относительно высокой летучестью в растворе снижается, что будет приводить, соответственно, к изменению величин  $P$  и  $M$  во времени. Таким образом, погрешность расчетов будет возрастать с увеличением времени испарения.

Известно, что нормативными требованиями [1, 2] установлено время локализации разливов нефти и нефтепродуктов при разливе на водные объекты – не более 4 часов, на суше – не более 6 часов. Следовательно, расчеты массы нефти (нефтепродуктов), поступающей в атмосферный воздух, по формулам (1) и (2), а также (7) при времени испарения  $t=14400 \dots 21600$  с могут иметь значительную погрешность.

Рассмотрим двухкомпонентный идеальный раствор нефтепродуктов А и В. На основании закона Рауля можно получить следующие выводы и зависимости интенсивности испарения (рис. 1):

$$w_A = w_A^0 \cdot X_A \text{ и } w_B = w_B^0 \cdot X_B, \quad (8)$$

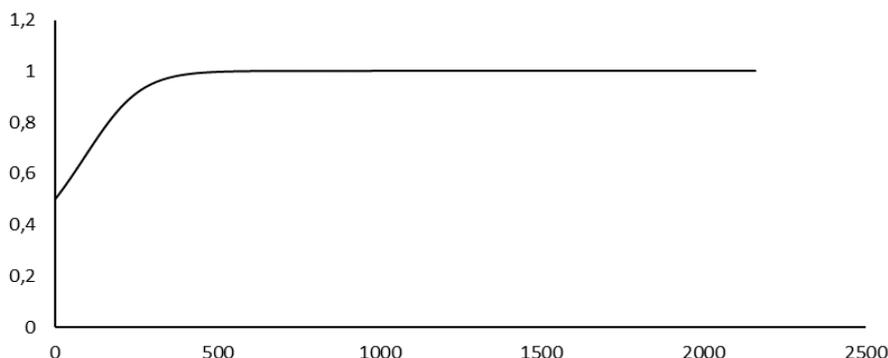
где  $w_A^0$  и  $w_B^0$  – соответственно интенсивности испарения веществ А и В над чистыми компонентами при  $n=1$ :  $w_A^0 = 10^{-6} \cdot P_A^0 \cdot M_A^{0,5}$  и  $w_B^0 = 10^{-6} \cdot P_B^0 \cdot M_B^{0,5}$ .



**Рис. 1.** Изменение интенсивности испарения из раствора А и В от мольной доли компонентов.

**Fig. 1.** The change in the intensity of evaporation from solution А and В from the molar fraction of the components.

Учитывая, что при испарении мольная доля  $X$  компонентов А и В в растворе меняется во времени, расчет полной массы испарения веществ возможен при реализации циклического алгоритма, на каждом шаге которого при изменении времени  $t_{i+1}=t_i+\Delta t$  производится перерасчет состава раствора, интенсивностей и массы испарения. На рис. 2 представлена типичная кривая зависимости мольной доли  $X$  одного компонента в двухкомпонентном растворе по результатам компьютерного моделирования от времени испарения  $t$ .



**Рис. 2.** Пример зависимости мольной доли  $X$  одного компонента в двухкомпонентном растворе от времени испарения  $t$  по результатам компьютерного моделирования.

**Fig. 2.** An example of the dependence of the molar fraction  $X$  of one component in a two-component solution on the evaporation time  $t$  according to the results of computer modeling.

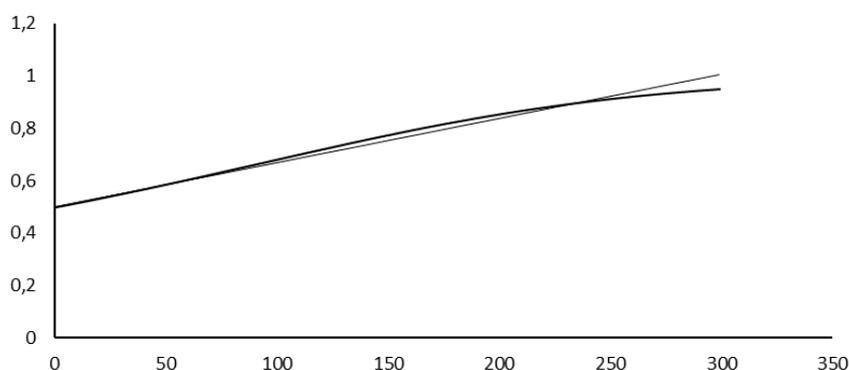
Как видно из рисунка 2, зависимость мольной доли  $X$  от  $t$  имеет два характерных участка:

- 1 – участок активного изменения;
- 2 – плато.

Примем допущение, что на участке 1 (рис. 3) изменение мольной доли имеет линейную зависимость от времени вида:

$$X(t)=X^0+k \cdot t, \quad (9)$$

где  $X^0$  – мольная доля компонента А или В в исходном растворе при времени испарения  $t=0$  с. Учитывая, что изменение мольной доли компонента А в растворе обратно изменению мольной доли компонента В, справедливо соотношение  $k_A = -k_B$ .



**Рис. 3.** Пример зависимости мольной доли  $X$  компонента от времени испарения  $t$  на участке активного испарения и аппроксимирующая кривая.

**Fig. 3.** An example of the dependence of the molar fraction of the  $X$  component on the evaporation time  $t$  in the active evaporation area and the approximating curve.

Учитывая, что в двухкомпонентном растворе мольные доли компонентов стремятся к 0 или 1 в зависимости от знака  $k$ , продолжительность фазы  $t_1$  можно определить как:

$$t_1 = X^0/|k| \text{ при } k < 0 \text{ и } t_1 = (1-X^0)/k \text{ при } k > 0. \quad (10)$$

Таким образом, время  $t_1$  будет характеризовать продолжительность практически полного испарения одного из компонентов раствора и перехода раствора в однокомпонентную жидкость. Следует отметить, что скорость изменения  $X$  зависит не только от свойств компонентов А и В, но и от общей массы рассматриваемого раствора и площади поверхности испарения, т.к. при одних и тех же исходных площади поверхности испарения и состава раствора, значение  $|k|$  будет увеличиваться с уменьшением общей массы исходного раствора.

Исходя из предположения о линейной зависимости  $X(t)$  на участке 1 нами было получено, что в диапазоне времени испарения от 0 до  $t_1$  величина коэффициента  $k$  может быть определена по формуле:

$$k_A = (X_A^0 \cdot X_B^0 \cdot F \cdot n / \sum N_0) [(w_B^0)/(M_B) - (w_A^0)/(M_A)], \quad (11)$$

где  $\sum N_0$  – сумма моль компонентов А и В в исходном растворе при времени испарения  $t=0$  с.

Соответственно, зависимость массы испарения от времени при  $t \leq t_1$  описывается линейными зависимостями:

$$m_A(t) = w_A^0 X_A^0 \cdot F \cdot n + w_A^0 \cdot F \cdot n \cdot k_A \cdot t, \quad (12)$$

$$m_B(t) = w_B^0 X_B^0 \cdot F \cdot n - w_B^0 \cdot F \cdot n \cdot k_A \cdot t. \quad (13)$$

Тогда полную массу испарения компонентов А и В из раствора за некоторое время  $t \leq t_1$  с площади поверхности  $F$  можно найти, проинтегрировав зависимости (12) и (13) по времени  $t$ :

$$m_A = w_A^0 \cdot X_A^0 \cdot F \cdot n \cdot t + w_A^0 \cdot F \cdot n \cdot k_A \cdot t^2/2, \quad (14)$$

$$m_B = w_B^0 \cdot X_B^0 \cdot F \cdot n \cdot t - w_B^0 \cdot F \cdot n \cdot k_A \cdot t^2/2. \quad (15)$$

В случае, если время испарения  $t > t_1$ , тогда расчет массы испарения компонентов осуществляется исходя из следующего:

1) за время от 0 с до расчетного  $t_1$  происходит полное испарение одного из двух компонентов, для которого  $k < 0$ , масса испарившегося количества второго компонента определяется по формулам (14) или (15);

2) для времени испарения от  $t_1$  до  $t$  расчет проводится по формулам (1) и (2), как для однокомпонентной жидкости.

В таблицах 1, 2 приведены исходные данные и сравнительные результаты расчета общей массы веществ, поступающей в атмосферный воздух при разливе идеального раствора, состоящего из 36 кг н-пентана ( $C_5H_{12}$ ) и 71 кг н-декана ( $C_{10}H_{22}$ ), полученные путем:

- компьютерного моделирования с шагом времени испарения 1 с;
- расчета на основании полученных зависимостей (14) и (15);
- расчета без учета изменения мольных долей компонентов  $X$  от  $t$  по (7);
- расчета на основании средней молярной массы раствора и давления насыщенных паров.

**Таблица 1.** Исходные данные для расчета

**Table 1.** The initial data for the calculation

| № п/п | Параметр  | Значение для C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | Значение для C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> |
|-------|---|---|--|
| 1     | Мольная доля в рассматриваемом растворе X   | 0,5   | 0,5  |
| 2     | Давление насыщенных паров над чистым компонентом (при X=1) P <sup>0</sup> , кПа           | 55  | 0,2  |
| 3     | Молярная масса M, г/моль  | 72  | 142  |
| 4     | Давление насыщенных паров над рассматриваемым раствором (при X=0,5) P по формуле (3), кПа | 27,5  | 0,1  |
| 5     | Суммарное давление паров над рассматриваемым раствором P по формуле (5), кПа              | 27,6  |  |
| 6     | Средняя молярная масса рассматриваемого раствора M по формуле (6), г/моль                 | 107   |  |
| 7     | Время испарения, с  | 21600                                       |  |
| 8     | Площадь испарения, м <sup>2</sup>   | 2,675                                       |  |
| 9     | Скорость воздушного потока над зеркалом испарения, м/с                                    | 1   |  |
| 10    | Температура над зеркалом испарения, °С  | +35   |  |

Учитывая, что для пентана и декана летучесть отличается в 55/0,2=275 раз, следует, что кинетика испарения в таком случае может быть описана следующим образом [10]:

$$\frac{dm_1}{dt} = \alpha_1 \cdot X_1, \quad (16)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = \alpha_2 \cdot X_2 = \alpha_2 \cdot (1 - X_1). \quad (17)$$

Учитывая сильное различие в летучести ( $\alpha_1 \gg \alpha_2$ ), путем преобразования и введения обозначений

$$\frac{\alpha_1}{M_1} \equiv \beta_1 \text{ и } \frac{\alpha_2}{M_2} \equiv \beta_2$$

по материалам [10] можно получить уравнение (18):

$$\frac{1}{X_2(0)} - \frac{1}{X_2(t)} + \ln \frac{X_2(t)}{X_2(0)} - \ln \frac{1-X_2(t)}{1-X_2(0)} = \frac{\beta_1}{n_{20}} t, \quad (18)$$

которое может быть решено с применением численных итерационных методов и в наилучшей степени описывает рассматриваемый случай.

**Таблица 2.** Результаты расчета общей массы веществ, поступающей в атмосферный воздух

**Table 2.** The results of calculating the total mass of substances entering the atmospheric air

|  | Компьютерное моделирование с шагом t=1 с | Результаты расчета по формулам (14), (15) | Результаты расчета без учета изменения X от t по (7) | Результаты расчета на основании средней молярной массы раствора и давления насыщенных паров |
|--|--|---|--|---|
| Общая масса веществ, загрязняющая атмосферный воздух, кг | 33,61                                    | 35,83                                     | 62,34  | 75,88   |
| Относительная погрешность расчета, %                     | -  | 6,62 %                                    | 85,49 %  | 125,8 %   |

Результаты расчета по уравнению (18) показывают полное совпадение с данными компьютерного моделирования.

Также, исходя из условия (10) для рассмотренного раствора установлено, что время полного испарения н-пентана ( $C_5H_{12}$ ) составит 25141 с, после чего начальный раствор будет практически полностью состоять из н-декана ( $C_{10}H_{22}$ ). Рассчитанные по (14) и (15) массы н-пентана ( $C_5H_{12}$ ) и н-декана ( $C_{10}H_{22}$ ), поступившие в атмосферный воздух, в данном примере соответственно составляют 35,38 и 0,45 кг.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при рассмотрении двухкомпонентных растворов зависимости (10) – (15) позволяют достаточно точно без применения специальных программ проводить определение массы испарившихся веществ с учетом изменения состава раствора во времени, а также отдельно находить массы каждого из компонентов раствора, поступающих в атмосферный воздух, что позволяет учитывать соответствующее загрязнение атмосферы и время полного испарения одного из компонентов и перехода раствора в однокомпонентную жидкость. Это имеет практическое значение для расчетов экологического вреда, охраны окружающей среды и для обеспечения устойчивого развития предприятий.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Тучкова О.А., Хайруллина Л.И., Хайруллин И.Р., Гасилов В.С. (2022). Нормативно-правовые основы в области предупреждения и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов: анализ изменений и пути взаимодействия. *Химическая безопасность*, 6(2), 265–278. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23018>.
2. Постановление Правительства Российской Федерации от 31 декабря 2020 года № 2451 «Об утверждении Правил организации мероприятий по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации, за исключением внутренних морских вод Российской Федерации и территориального моря Российской Федерации, а также о признании утратившим силу некоторых актов Правительства Российской Федерации».
3. Федеральный закон от 10 января 2002 года № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».
4. Приказ МЧС РФ от 10 июля 2009 года № 404 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах».
5. Приказ МЧС РФ от 25 марта 2009 года № 182 «Об утверждении свода правил «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности».
6. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2020 года № 533 «Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для

взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств».

7. Галеев А.Д., Поникаров С.И. (2010). Оценка влияния профиля местности на формирование зон взрывоопасных концентраций при испарении нефти с поверхности аварийного пролива. *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*, 2. С. 39.
8. Галеев А.Д., Поникаров С.И. Моделирование испарения нефти с поверхности аварийного пролива. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2010. № 7. С. 13–17.
9. Тучкова О.А., Гасилов В.С., Мустафина Т.З. (2017). Разливы нефти и нефтепродуктов. Часть 2. Расчет количества испарившегося вещества. *Вестник Технологического университета*, 20 (5), 44–46.
10. Травин С.О. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва, 1979.

References:

1. Tuchkova, O.A., Khairullina, L.I., Khairullin, I.R., Gasilov, V.S. (2022). Regulatory framework in the field of oil and petroleum product spill prevention and response: analysis of changes and ways of interaction. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(2), 265 - 278 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23018> (accessed 1.02.2024) (in Russ.).
2. On approval of the Rules for the organization of measures to prevent and eliminate oil and petroleum product spills on the territory of the Russian Federation, with the exception of the internal sea waters of the Russian Federation and the territorial sea of the Russian Federation, as well as on invalidation of certain acts of the Government of the Russian Federation. Resolution of the Government of the Russian Federation of December 31, 2020, No. 2451 (in Russ.).
3. About environmental protection. Federal law of the Russian Federation of January 10, 2002, No. 7-FL (in Russ.).
4. Order of the Ministry of Emergency Situations of the Russian Federation of July 10, 2009, No. 404. On approval of the methodology for determining the calculated values of fire risk at production facilities (in Russ.).
5. Order of the Ministry of Emergency Situations of the Russian Federation of March 25, 2009, No. 182. “On approval of the Code of Rules “Definition of categories of premises, buildings and outdoor installations for explosion and fire hazard” (in Russ.).
6. Order of the Federal Service for Environmental, Technological and Nuclear Supervision of December 15, 2020, No. 533. “On the approval of federal norms and rules in the field of industrial safety “General rules of explosion safety for explosion- and fire-hazardous chemical, petrochemical and oil refining production facilities” (in Russ.).
7. Galeev, A.D., Ponikarov, S.I. (2010). Estimation of influence of terrain profile on generation of explosive cloud during evaporation from oil surface spill. *Jelektronnyj nauchnyj zhurnal Neftgazovoe delo = Network journal “Oil and gas business”*, (2), 39 (in Russ.).
8. Galeev, A.D., Ponikarov, S.I. (2010). Modeling of oil evaporation from the surface of an accidental spill. *Environmental protection in the oil and gas complex*, 7, 13–17 (in Russ.).
9. Tuchkova, O.A., Gasilov, V.S., Mustafina, T.Z. (2017). Oil and petroleum product spills. Part 2. Calculation of the amount of vaporized substance. *Bulletin of the Technological University = Herald of Technological University*, 20(5), 44–46 (in Russ.).
10. Travin, S.O. (1979). *Redox transformations of oxygen complexes of iron and copper* (Ph.D. dissertation). Moscow (in Russ.).



УДК 628.3:51.001.57

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26002

## Прогнозирование распространения вредных веществ в водном объекте при залповом сбросе неочищенных сточных вод с использованием методов математического моделирования

*В. С. Гасилов<sup>1</sup>, О. А. Тучкова<sup>1</sup>✉, Л. И. Хайруллина<sup>1</sup>, И. Р. Хайруллин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: [touchkova-o-a@mail.ru](mailto:touchkova-o-a@mail.ru)

Поступила в редакцию: 28.12.23 г.; после доработки: 03.04.2024 г.; принята в печать: 10.04.2024 г.

**Аннотация** – Вопросы обеспечения безопасности окружающей среды в результате развития промышленных предприятий всегда очень актуальны. Развитие технологий и применение промышленными предприятиями в технологическом процессе различного вида оборудования вызывают реальную угрозу загрязнения водоемов сточными водами, которые содержат вредные и опасные вещества. Это в свою очередь может нанести колоссальный вред флоре и фауне водоемов. Поэтому очень важно определить возможные последствия техногенных чрезвычайных ситуаций, что позволит предусмотреть требуемые меры защиты и снизить вероятность загрязнения окружающей среды, в частности водоемов. Для этого используются различные методы математического моделирования. Математические модели с определенной погрешностью позволяют упрощенно описать движение водного потока. Рассмотрены одни из основных математических моделей структуры потоков. Показано на основании каких критериев осуществляется выбор той или иной модели. Представлен способ расчёта концентраций и времени пребывания вредных веществ на определенном участке водного пространства при залповом сбросе неочищенных сточных вод.

**Ключевые слова:** вредные вещества, загрязнение, сточные воды, математическое моделирование.

---

### Simulation of chemical and ecological processes

UDC 628.3:51.001.57

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26002

## Predicting the spread of harmful substances in a water body during bulk discharge of untreated wastewater using mathematical modeling methods

*Vladislav S. Gasilov<sup>1</sup>, Oksana A. Tuchkova<sup>1</sup>✉, Liaisan I. Khairullina<sup>1</sup>, and Irec R. Khairullin<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia,  
e-mail: [touchkova-o-a@mail.ru](mailto:touchkova-o-a@mail.ru)

**Abstract** – The issues of environmental safety as a result of the development of industrial enterprises are always very relevant. Development of technologies, application by industrial enterprises of various types of equipment in the technological process causes a real threat of pollution of water bodies with wastewater, which contains harmful and dangerous substances. This in turn can cause enormous damage to the flora and fauna of water bodies. Therefore, it is very important to determine the possible consequences of man-made emergencies, which will allow to provide the required protection measures and reduce the likelihood of pollution of the environment, in particular water bodies. For this purpose, various methods of mathematical modeling are used. Mathematical models with a certain error allow simplified description of water flow movement. Some of the basic mathematical models of the structure of flows are considered. It is shown on the basis of what criteria the choice of one or another model is made. The method of calculation of concentrations and residence time of harmful substances in a certain area of water space at volley discharge of untreated wastewater is presented.

*Keywords:* harmful substances, pollution, wastewater, mathematical modeling.

---

## ВВЕДЕНИЕ

Вода – это химическое неорганическое соединение, является одним из самых важных компонентов жизни на Земле, обладает уникальными свойствами, благодаря которым обеспечивается поддержание стабильной среды обитания для множества видов жизни.

Вода интенсивно потребляется человеком в процессе его жизнедеятельности. Согласно «Водному кодексу Российской Федерации» использование воды подразделяется на водопользование и водопотребление [1].

Под водопользованием понимают использование воды, которая, оставаясь в границах водного объекта (водоём, водоток и т.п.), используется как водная экосистема или как ньютоновская жидкость в качестве механического источника энергии. К водопользователям относят: организации, занимающиеся рыбным промыслом, транспортировкой грузов по водным объектам, выработкой электроэнергии с использованием гидросооружений и т.п.

Водопотребление связано с забором воды из водных объектов (водоёмов и водотоков) и ее дальнейшее использование муниципальными службами для бытовых нужд населения, производственными объектами для реализации технологического процесса, сельскохозяйственными предприятиями для орошения земель сельскохозяйственного назначения и т.п.

В связи с масштабным развитием в Российской Федерации частного предпринимательства в сельском хозяйстве, бурным ростом промышленного производства с применением современных технологий и развитием транспортной инфраструктуры повышается реальная угроза загрязнения водных объектов аварийно-химически опасными веществами (АХОВ).

Источники загрязнения водных объектов по временному фактору подразделяются на две категории:

– источники загрязнения, существующие продолжительное время, т.е. источники, характеризующиеся относительно небольшой концентрацией

вредных веществ, но загрязняющие водоём в течение длительного времени (стоки с объектов коммунального хозяйства, с очистных сооружений опасных производственных объектов, с земель сельскохозяйственного назначения и т.п.);

- сбросы (разовые), для которых характерно сбрасывание в водный объект за небольшой промежуток времени значительного количества жидкости с высокой концентрацией АХОВ. Подобного рода сбросы называются «залповыми сбросами», которые могут иметь место, в основном, при чрезвычайных ситуациях антропогенного происхождения, вызванные авариями на взрывопожароопасных и химически опасных производственных объектах, авариях на водном транспорте, в результате которых в атмосферу и водные объекты выбрасывается большое количество АХОВ.

В связи с этим, значительный интерес представляет возможность заблаговременного прогнозирования последствий техногенных чрезвычайных ситуаций на водных объектах, т.е. масштаба распространения вредных веществ в водоеме и времени восстановления концентрации АХОВ в водной среде до безопасного уровня в конкретной точке водного объекта.

Для этих целей применяются различные научные подходы, к которым относятся и методы математического моделирования. Основы динамики жидкости изложены в работе Дж. Бэтчелора [2].

Создать математическую модель – это значит приближенно, но сохраняя значимые особенности реального объекта, описать реальный физический процесс с использованием математического аппарата (математических формул), что предполагает выполнение следующих пунктов:

- выбор математической модели для исследуемого объекта (процесса);
- разработка последовательности вычисления (алгоритма) по выбранной математической модели;
- реализация математической модели исследуемого процесса.

### **ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**

Для расчёта концентраций и времени пребывания вредных веществ на определённом участке водного пространства (акватории) при залповом сбросе неочищенных сточных вод (жидкости с большим содержанием АХОВ) предлагается использовать подход, апробированный при исследовании структуры жидкостных потоков в колонных аппаратах, что сводится к исследованию продольного перемешивания при течении жидкостного потока в неограниченном канале [3, 4], т.к. на реальном водном объекте также имеют место такие явления, как перемешивание и неравномерность времени пребывания частиц жидкости в определённом объёме канала (водоёма).

Перемешивание частиц жидкости в русле канала происходит либо под действием турбулентных пульсаций, либо из-за неравномерности распределения скоростей частиц в жидкостном потоке. Это основные факторы, вызывающие продольные перемешивания, т.е. смешения частиц жидкости, которые недавно поступили в канал (водоём) с частицами жидкости, которые уже находились в указанном канале (водоеме).

Учитывая продольное перемешивание для каждого жидкостного потока, можно построить его математическую модель, которая упрощает сложную картину реального водного потока, но позволяет с определенной погрешностью просчитать особенности его течения.

Существует несколько типовых математических моделей структуры потоков [3, 4]:

1. Модель идеального вытеснения:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -U \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1)$$

где:  $C$  – размерная концентрация вещества,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\tau$  – размерное время,  $\text{с}$ ;  $x$  – линейная координата,  $\text{м}$ ;  $U$  – линейная скорость потока,  $\text{м}/\text{с}$ .

В соответствии с данной моделью принимается такое течение жидкостного потока, когда концентрация вещества равномерно распределена по сечению, перпендикулярном направлению движения потока в исследуемом канале, но полностью отсутствует перемешивание в потоке по направлению его движения. Подобного рода движение жидкостного потока в неограниченном канале называется «поршневым течением».

2. Модель идеального смешения:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{W}{V} \cdot (C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}), \quad (2)$$

где:  $C$  – размерная концентрация вещества,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\tau$  – размерное время,  $\text{с}$ ;  $W$  – объемная скорость потока,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;  $V$  – объем водного участка,  $\text{м}^3$ ;  $C_{\text{вх}}$ ,  $C_{\text{вых}}$  – входная и выходная размерная концентрация вещества,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

В соответствии с данной моделью принимается равномерное распределение концентрации вещества по всему объему исследуемого канала (потока).

3. Диффузионная модель (однопараметрическая):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

где:  $C$  – размерная концентрация вещества,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\tau$  – размерное время,  $\text{с}$ ;  $U$  – линейная скорость потока,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $x$  – линейная координата,  $\text{м}$ ;  $D_L$  – коэффициент продольного перемешивания,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Основой диффузионной модели является модель идеального вытеснения, на которую накладывается смешение частиц жидкости, которые недавно поступили в канал с частицами жидкости, которые уже находились в указанном канале, т.е. обратное перемешивание, подчиняющееся закону диффузии Фика. Параметрами, характеризующими диффузионную модель жидкостного потока, служат: коэффициент продольного перемешивания  $D_L$  и число Пекле  $Pe$  [3].

При составлении данной модели принимаются следующие допущения:

- распределение концентрации вещества (трассера) является непрерывной функцией;
- концентрация вещества (трассера) по сечению жидкостного потока не меняется;

– линейная скорость потока  $U$  (м/с) и коэффициент продольного перемешивания  $D_L$  (м<sup>2</sup>/с) для конкретного жидкостного потока являются постоянными, т. е. не изменяются по длине и сечению исследуемого канала.

Другие существующие математические модели являются производными от вышеуказанных математических моделей.

Какая математическая модель соответствует структуре реального жидкостного потока определяют экспериментальным путем. Проведение эксперимента по исследованию распространения загрязняющих веществ на реальном водном объекте проблематично, это связано со значительными масштабами объектов исследования и длительностью по времени протекания процессов конвекции и диффузии, что, в свою очередь, представляет определенную сложность по наблюдению за ходом эксперимента.

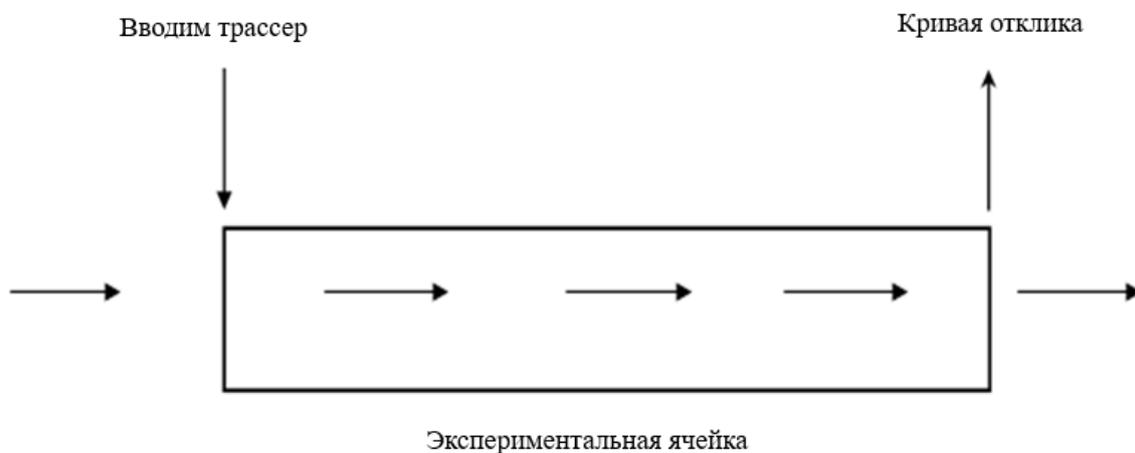
В случаях, когда проведение экспериментов, связанных с загрязнением реальных водных объектов исключается, применяют уменьшенную физическую копию реального водного объекта.

При этом реальный водный объект (исследуемый участок) должен отвечать следующим условиям:

- выбранный для исследования участок должен быть характерным для реального водного объекта (реки);
- русло водного объекта (реки) на рассматриваемом участке должно быть однообразным, относительно прямолинейным, по руслу исследуемого канала (реки) не должно быть никаких гидротехнических сооружений, влияющих на уровень воды, объемную и линейную скорости течения или способствующих образованию застойных зон.

Эксперимент на физической модели реального водного объекта можно проводить различными методами.

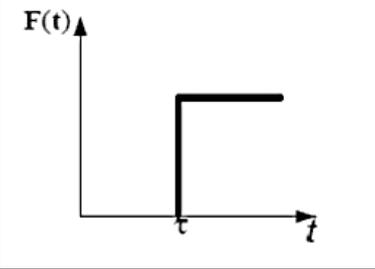
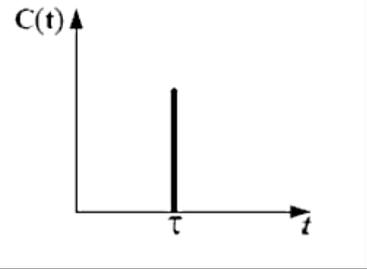
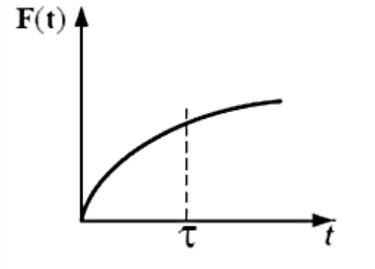
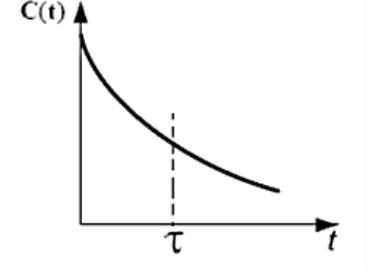
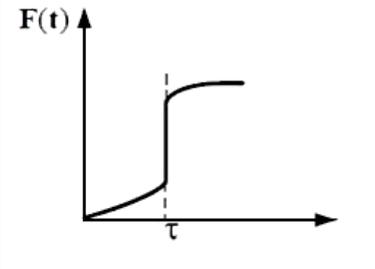
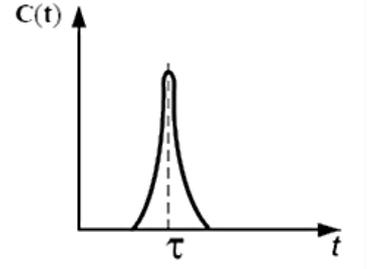
Для этой цели широкое распространение получили методы ступенчатого и импульсного внесения возмущения (введение трассера) в поток экспериментальной ячейки (рис. 1). В качестве возмущающего сигнала в поток вводят трассер (краситель, солевой раствор и т.п.) химически не взаимодействующий со средой и не участвующий в массообмене.



**Рис. 1.** Экспериментальная ячейка.

**Fig. 1.** Experimental cell.

На выходе из экспериментальной ячейки снимается кривая отклика (рис. 2).

|                                     | Характер отклика при возмущении  |   |
|-------------------------------------|--|---|
|                                     | ступенчатом  | импульсном  |
| <b>Модель идеального вытеснения</b> |   |   |
| <b>Модель идеального смешения</b>   |   |   |
| <b>Диффузионная модель</b>          |  |  |

**Рис. 2.** Кривые отклика для различных гидродинамических моделей при ступенчатом и импульсном внесении возмущения в исследуемый жидкостной поток.

**Fig. 2.** Response curves for different hydrodynamic models at step and pulse introduction of perturbation into the investigated fluid flow.

Функцию, описывающую изменение концентрации трассера в потоке при импульсном возмущении (вводе трассера), называют С-кривой.

F-кривой называют функцию отклика, описывающую изменение концентрации трассера в потоке при ступенчатом возмущении (вводе трассера), когда концентрация возмущения (трассера) во входящем потоке изменяется ступенчато от нуля до некоторого постоянного значения [3, 5].

Указанные функции можно описать следующими формулами:

$$\int_0^{\infty} s(t) dt = 1, \quad F(t) = \int_0^t s(t) dt, \quad (4)$$

где:  $s$  – безразмерная концентрация трассера;  $t$  – безразмерное время.

В данной работе рассматривается внесение импульсного возмущения (трассера) в исследуемый жидкостной поток.

Для определения параметров кривой отклика при импульсном внесении возмущения в исследуемый жидкостной поток, используют методы статистического анализа (метод моментов) [3, 6], предусматривающие выполнение следующих пунктов:

1) Кривая отклика (С-кривая) обсчитывается численно, для чего С-кривая разбивается по координате  $\tau$  на интервалы с равным шагом, и в найденных точках определяются величины  $\tau_i$  и ординаты кривой отклика  $Z_i$  (мм) (рис. 3).

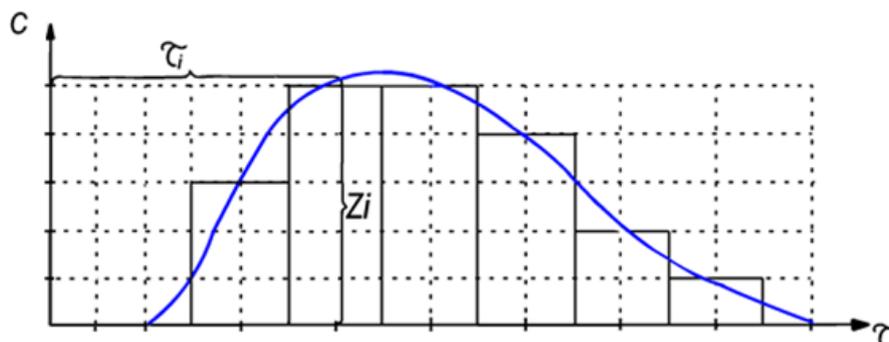


Рис. 3. Кривая отклика (С-кривая).

Fig. 3. Response curve (C-curve).

Для перехода к размерной концентрации применяется коэффициент пропорциональности  $K$ , т.е.  $C_i = K \cdot Z_i$ , а так как в дальнейших расчетах коэффициент  $K$  значения иметь не будет, можно принять  $C_i = Z_i$ . При этом пренебрегаем хвостом С-кривой после  $C \approx 0,03C_{\max}$  [5].

2) Размерное среднее время пребывания  $\tau_{\text{ср}}$ , с, трассера в экспериментальной ячейке (канале) определяется по формуле:

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_i \cdot C_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (5)$$

3) По формулам (6) ÷ (8) рассчитываются безразмерные значения времени и концентрации трассера:

$$t_i = \frac{\tau_i}{\tau_{\text{ср}}}, \quad (6)$$

$$S_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i \cdot \Delta t}, \quad (7)$$

где  $\Delta t = t_{i+1} - t_i$  (8)

4) Расчёт первого ( $M_1$ ), второго ( $M_2$ ) начальных и второго центрального ( $\sigma^2$ ) статистических моментов рассчитывается по формулам (9) ÷ (11):

$$M_1 = \frac{\sum_{i=1}^n S_i \cdot t_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (9)$$

$$M_2 = \frac{\sum_{i=1}^n S_i \cdot t_i^2}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (10)$$

$$\sigma^2 = M_2 - (M_1)^2 = \frac{\sum_{i=1}^n S_i \cdot t_i^2}{\sum_{i=1}^n S_i} - \left[ \frac{\sum_{i=1}^n S_i \cdot t_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \right]^2, \quad (11)$$

где:  $M_1$  – первый начальный статистический момент;  $M_2$  – второй начальный статистический момент;  $\sigma^2$  – второй центральный статистический момент (квадрат дисперсии).

Если квадрат дисперсии  $\sigma^2 \approx 1$ , то структура потока жидкости в экспериментальной ячейке (рисунок 1) соответствует математической модели

идеального перемешивания, если  $\sigma^2 \approx 0$  – модели идеального вытеснения, если  $0 < \sigma^2 < 1$  – диффузионной модели [3, 4].

Случай, когда в результате расчета получается  $\sigma^2 > 1$ , физического смысла не имеет и свидетельствует о некорректности математического счета.

Модели идеального перемешивания и идеального вытеснения на реальных водных объектах практически не достижимы, поэтому в данном случае не рассматривается.

При  $0 < \sigma^2 < 1$  считаем, что в экспериментальной ячейке (канале) имеет место диффузионная модель течения жидкостного потока, а безразмерная выходная концентрация трассера из экспериментальной ячейки (канала) (рисунок 1) определяется выражением (12), [3].

$$S = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\frac{\pi t}{Pe}}} \cdot \exp \left[ -\frac{(1-t)^2 \cdot Pe}{4t} \right], \quad (12)$$

$$S = \frac{C \cdot V}{Q}, \quad (13)$$

$$Pe = \frac{U \cdot L}{D_L}, \quad (14)$$

$$t = \frac{W}{V} \cdot \tau, \quad (15)$$

$$\sigma^2 \approx \frac{8}{Pe^2} + \frac{2}{Pe}. \quad (16)$$

где:  $C$  – размерная концентрация, кг/м<sup>3</sup>;  $V$  – объём исследуемого потока (канала экспериментальной ячейки), м<sup>3</sup>;  $U$  – линейная скорость потока, м/с;  $L$  – линейный размер исследуемого канала, м;  $Q$  – количество, поступившего трассера (загрязняющего вещества), кг;  $W$  – объёмная скорость потока, м<sup>3</sup>/с;  $\tau$  – размерное время, с;  $S$  – безразмерная концентрация;  $t$  – безразмерное время;  $Pe$  – число Пекле (характеризует отношение конвективного массопереноса к диффузионному);  $D_L$  – коэффициент продольного перемешивания, м<sup>2</sup>/с.

Задача по расчету времени, соответствующему максимальной концентрации вредных веществ в определенном районе водного объекта сводится к нахождению экстремума функции (12), т.е. продифференцировав выражение (12) по времени  $t$  и приравняв его к нулю, можно найти время, соответствующее максимальной концентрации вредного вещества в определенной точке водного объекта.

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{2 \cdot \sqrt{\frac{\pi t}{Pe}}} \cdot \exp \left[ -\frac{Pe(1-t)^2}{4t} \right] \right\} = 0, \quad (17)$$

$$t = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{Pe}\right)^2 + 1 + \frac{1}{Pe}}}, \quad (18)$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, зная параметры реального водного объекта, можно провести масштабирование и, используя выражения (12) ÷ (16), рассчитать размерные концентрации АХОВ в определенное время и на конкретном участке рассматриваемого реального водного объекта (реки) при залповом сбросе опасных веществ. Для этого в ходе экспериментального исследования с использованием уменьшенной физической копии реального водного объекта определяется структура потока жидкости по формулам (5) ÷ (11).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Федеральный закон от 3 июня 2006 года № 74-ФЗ «Водный кодекс Российской Федерации».
2. Бэтчелор Дж. (1973). *Введение в динамику жидкости*. Перевод с английского Вахомчика, В.П. и Попова А.С. под редакцией Степанова Г.Ю. М.: Издательство «Мир».
3. Гельперин Н.И., Пebaлк В.Л., Костаньяк А.Е. (1977). *Структура потоков и эффективность колонных аппаратов в химической промышленности*. М.: Химия. 261 с.
4. Кафаров В.В. (1968). *Моделирование химических процессов*. М.: Знание. 62 с.
5. Закгейм А.Ю. (1982). *Введение в моделирование химико-технологических процессов*. М.: Химия. 288 с.
6. Кацман Ю.Я. (2013). *Теория вероятностей, математическая статистика и случайные процессы: Учебник*. Томск: Издательство Томского политехнического университета. 131 с. [https://portal.tpu.ru/SHARED/k/KATSMAN/methodwork/Tab4/Book\\_Katsman\\_Prob.pdf](https://portal.tpu.ru/SHARED/k/KATSMAN/methodwork/Tab4/Book_Katsman_Prob.pdf) (дата обращения: 06.12.2023).

### References:

1. Water Code of the Russian Federation. Federal law of the Russian Federation of June 3, 2006, No. 74-FL (in Russ).
2. Batchelor, G.K. (1970). *An Introduction to Fluid Dynamics*. New York: Cambridge University Press.
3. Gelperin, N.I., Pebalk, V.L. & Kostanyak, A.E. (1977). *Flow structure and efficiency of column apparatus in the chemical industry*. M.: Chemistry. P. 261 (in Russ).
4. Kafarov, V.V. (1968). *Modeling of chemical processes*. M.: Knowledge. P. 62 (in Russ).
5. Zakheim, A.Yu. (1982). *Introduction to modeling of chemical-technological processes*. M.: Chemistry. P. 288 (in Russ).
6. Katzman, Y.Ya. (2013). *Probability theory, mathematical statistics and random processes: uchebnik*. Tomsk: Izdatel'stvo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. P. 131 [https://portal.tpu.ru/SHARED/k/KATSMAN/methodwork/Tab4/Book\\_Katsman\\_Prob.pdf](https://portal.tpu.ru/SHARED/k/KATSMAN/methodwork/Tab4/Book_Katsman_Prob.pdf) (accessed: 06.12.2023) (in Russ).



УДК 541.124:541.183:547.288.4

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26003

## Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов. Роль структуры ПАВ и субстрата. Обзор

*Т. М. Прокопьева<sup>1</sup>, И. А. Белоусова<sup>1</sup>, Т. С. Гайдаш<sup>1</sup>, Н. Г. Разумова<sup>1</sup>,  
А. А. Котенко<sup>1</sup>, В. А. Михайлов<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» Донецк, Россия,  
e-mail: [v\\_mikhailov@yahoo.com](mailto:v_mikhailov@yahoo.com)

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.; после доработки 27.03.2024 г., принята в печать 29.03.2024 г.

**Аннотация** – Установление природы влияния организованных микрогетерогенных систем (ОМС) на реакционную способность гидроксид-иона в процессах щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов в рамках подхода «структура ПАВ / субстрата – свойство – мицеллярные эффекты» – основа создания высокоэффективных нуклеофильных систем для разложения экотоксикантов, в том числе, фосфорорганических соединений. Кинетические закономерности щелочного гидролиза в микрогетерогенных системах на базе димерных катионных, функционализированных ПАВ и их мономерных аналогов проанализированы с использованием псевдофазной распределительной модели. Максимальный каталитический эффект при переносе процесса из воды в мицеллы детергентов достигает от 10 до 10<sup>2</sup> раз. Увеличение скорости реакции связано не только с концентрированием реагентов в мицеллярной псевдофазе, но и с изменением нуклеофильности гидроксид-иона, обусловленного характером микроокружения. Мицеллярные эффекты ПАВ зависят от гидрофобности субстрата и детергента (длины алкильного «хвоста», природы полярной группы и мостикового звена). Введение гидроксильной группы в мостиковое звено создает дополнительные возможности для межмолекулярных взаимодействий и обеспечивает рост наблюдаемых скоростей реакции по сравнению с мономерными детергентами и димерными ПАВ с метиленовыми мостиковыми фрагментами.

**Ключевые слова:** ацилсодержащие субстраты, димерные катионные ПАВ, щелочной гидролиз, мицеллярный катализ.

---

### Materials with new functional properties

UDC 541.124:541.183:547.288.4

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26003

## Micellar effects of dicationic surfactants in base catalyzed hydrolysis of acyl substrates. Surfactant and substrate structure role. Review

*Tatiana M. Prokopenko<sup>1</sup>, Irina A. Belousova<sup>1</sup>, Tatiana S. Gaidash<sup>1</sup>,  
Nina G. Razumova<sup>1</sup>, Alla A. Kotenko<sup>1</sup>, and Vasilii A. Mikhailov<sup>1</sup>✉*

<sup>1</sup>“L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, Russia,  
e-mail: [v\\_mikhailov@yahoo.com](mailto:v_mikhailov@yahoo.com)

Received: December 12, 2023; Revised: March 27, 2024; Accepted: March 29, 2024

**Abstract** – The basis for creation of effective nucleophilic systems for ecotoxicants destruction including phosphororganic compounds lies in the revelation of principles of microheterogeneous systems organization and their influence on hydroxide ion reactivity in the hydrolysis of acyl-containing substrates, in a frame of “surfactant/substrate structures – properties – micellar effects”. Kinetics of base catalyzed hydrolysis in organized microheterogeneous systems based on functionalized dicationic surfactants and their monocationic analogs were analyzed with pseudophase distribution model. Transfer from water into surfactant micelles leads to reaction rate enhancement up to 100-fold. This rate enhancement coupled with not only reagents concentration in micelle pseudophase but with changes in nucleophilicity of hydroxide-ion caused by environment. Surfactant micellar effects depend on hydrophobicity of substrate and surfactant (alkyl tail length, polar group and spacer nature). Hydroxyl group introduction into intercationic linkage creates additional opportunities for intermolecular interactions and provides micellar effects growths compared with monocationic surfactants, and dicationic surfactants with aliphatic spacers.

*Keywords:* acyl substrates, dicationic surfactants, base catalyzed hydrolysis, micellar catalysis.

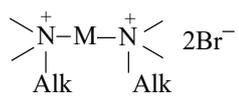
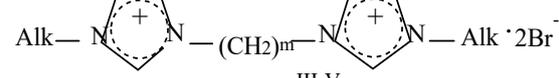
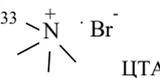
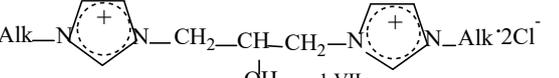
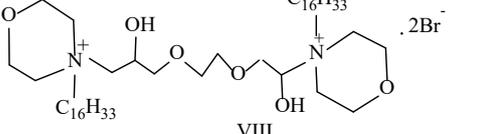
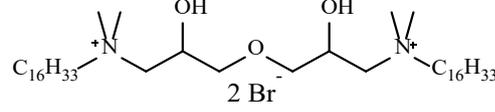
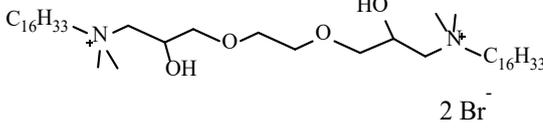
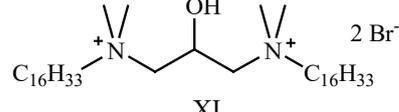
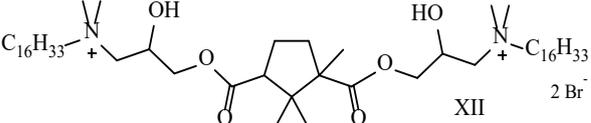
## ВВЕДЕНИЕ

Димерные поверхностно-активные вещества, состоящие из двух мономерных молекул ПАВ с двумя головными группами, ковалентно связанными через гибкий или жесткий мостиковый фрагмент (спейсер; Gemini surfactant – GS), обладают уникальными физико-химическими свойствами. Низкие критические концентрации мицеллообразования (ККМ), высокая поверхностная активность и положительный потенциал мицеллярной поверхности агрегатов делают эти системы особенно привлекательными для практического использования [1–10]. В настоящее время основными направлениями модификации GS являются изменение архитектуры полярной головной группы и алкильного «хвоста» [11–15], а также варьирование структуры спейсера [16–17]. Следует иметь в виду, что использование таких организованных микрогетерогенных систем (ОМС) ограничивается в связи с их токсичностью и возможными неблагоприятными последствиями для окружающей среды. Учитывая последнее обстоятельство, особое внимание уделяется синтезу нового класса – биорасщепляемых GS [18, 19].

Среди димерных ПАВ широкое применение получили катионные GS как основа ОМС для разложения экотоксикантов, в том числе фосфорорганических соединений (ФОС) [20–23]. Наиболее простой подход к конструированию таких ОМС – гидролитические реакции с участием как «нормальных» (например, гидроксид-ион), так и  $\alpha$ -нуклеофилов в водных растворах GS. В воде по реакционной способности гидроксид-ион сопоставим с таковой для типичных  $\alpha$ -нуклеофилов – гипогалогенит-ионов [24]. Однако, основность воды на 7–8 порядков выше, чем  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ -анионов ( $\text{p}K_{\text{a,H}_2\text{O}}=15,74$  [24]). Поэтому достижение близких наблюдаемых скоростей реакции с участием «нормального» нуклеофила и гипогалогенит-ионов возможно только в

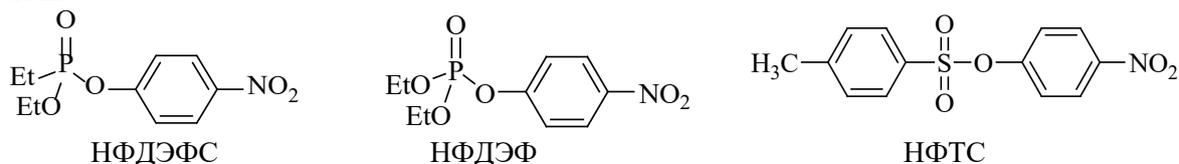
сильнощелочных средах. В ОМС щелочной гидролиз можно проводить в более «мягких» условиях (кислотность среды, температура, концентрации реагентов) и успешно реализовать быстрое и необратимое разложение ФОС. Более того использование ОМС позволяет решить еще одну важную задачу – солюбилизацию малорастворимых в воде субстратов.

В настоящем обзоре рассмотрена взаимосвязь структуры GS I–XII (рис. 1) и мицеллярных эффектов в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой (НФДЭФС), диэтилфосфорной (НФДЭФ) и толуолсульфоновой (НФТС) кислот (рис. 2) [25–45].

|   |   |
|---|---|
|  <p>I, II</p> <p>M = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (Ia), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (Ib), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (Ic), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (Id)</p> <p>M = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (II)</p> |  <p>III-V</p> <p>M = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (IIIa), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (IIIb), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (IIIc), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (IIId)</p> <p>M = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (IVa), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (IVb), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (IVc), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (IVd)</p> <p>M = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-; Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (Va), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (Vb), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (Vc), C<sub>10</sub>H<sub>21</sub> (Vd)</p> |
|  <p>VI</p> <p>Alk = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (VIa), C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (VIb), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (VIc)</p>   |  <p>ЦТАБ</p>   |
|  <p>1.VII</p> <p>Alk = C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> (VIIa), C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (VIIb)</p>  |  <p>VIII</p>  |
|  <p>IX</p>   |  <p>X</p>   |
|  <p>XI</p>   |  <p>XII</p>   |

**Рис. 1.** Структурные формулы димерных катионных детергентов (I–V), мономерного детергента (VI), ЦТАБ (цетилтриметиламмоний бромида) и тетраалкиламмониевых ПАВ (VII–XII).

**Fig. 1.** Structure of dimeric cationic (I–V), monomeric (VI), tetraalkylammonium (VII–XII) surfactants, and CTAB.



**Рис. 2.** Структурные формулы субстратов – НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС.

**Fig. 2.** Structure substrates: NPDEPN, NPDEP and NPOTos.

При широком варьировании строения головной группы, длины алкильного «хвоста» и природы спейсера проведен детальный анализ факторов,

ответственных за мицеллярный катализ, оценен вклад каждого из них в наблюдаемое ускорение. Такой подход при установлении взаимосвязи «структура ПАВ / субстрата – свойство» дает возможность прогнозировать величину мицеллярных эффектов и осуществлять направленную модификацию GS с целью получения супернуклеофильных ОМС. Мицеллярные эффекты оценивались по отношению максимально достижимых наблюдаемых констант скорости в ОМС и воде в однотипных условиях ( $\text{pH} = \text{const}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ). Удачным представляется выбор ацилсодержащих соединений. С одной стороны, по реакционной способности НФДЭФС в 10 раз превосходит НФДЭФ и НФТС [24]. С другой стороны, по эффективности сольubilизации НФДЭФС и НФДЭФ в 10 раз уступают НФТС [46]. Подобное сочетание физико-химических свойств позволяет оценить роль структурных особенностей субстрата в реализации мицеллярного катализа при переносе процесса щелочного гидролиза в мицеллярную псевдофазу.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и очистку дибромбромидов этандиил-1,2-бис-(диметилалкиламмония) I(a–d) и пропандиил-1,2-бис(диметилгексадециламмония) II осуществляли по стандартным методикам [6]. Димерные имидазолиевые GS с варьируемой мостиковой группировкой (III–V) синтезировали и очищали согласно [4, 10, 47–49]. Мономерные имидазолиевые детергенты (VI) получены, как указано в [46]. Дихлориды димерных имидазолиевых ПАВ с мостиковыми фрагментами, содержащими гидроксильную группу (VII), синтезированы и очищены согласно методикам, приведенным в [44]. Синтез 4,4'-{этан-1,2-диилбис[окси(2-гидроксипропан-3,1-диил)]}бис(4-гексадецил-морфолиний)дибромид (VIII) рассмотрен в статье [39]. Методики получения функционализированных GS (IX–XII) описаны в работах [29, 31, 39]. Структура синтезированных соединений подтверждена данными  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Полученные характеристики соответствовали литературным данным.

Все растворы реагентов готовились на бидистиллированной воде перед каждой серией кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали при  $25^\circ\text{C}$  путем добавления малых количеств концентрированного КОН. Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744.

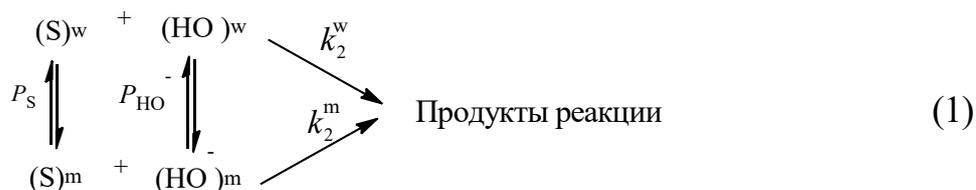
Контроль за ходом реакции осуществляли с использованием спектрофотометра «Genesys 10SUV-VIS» (Thermo Electron Corp.) по накоплению 4-нитрофенолят-иона ( $\lambda = 400\text{--}420$  нм) при  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Методика определения констант скорости реакции псевдопервого порядка рассмотрена в работе [36].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Кинетические закономерности щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов в ОМС*

В условиях эксперимента щелочной гидролиз протекает по двум параллельным маршрутам – в мицеллярной (m) и водной (w) фазах – с константами скорости реакции второго порядка  $k_2^w$  и  $k_2^m$ ,  $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ,

характеризующими нуклеофильную реакционную способность гидроксид-иона в воде и мицеллах ПАВ, соответственно по схеме:



При этом распределение субстрата и реагента между водной и мицеллярной псевдофазами описывается соответствующими коэффициентами распределения (уравнение 2):

$$\begin{aligned}
 P_S &= [S]_m / [S]_w \\
 P_{HO^-} &= [HO^-]_m / [HO^-]_w
 \end{aligned}
 \quad (2)$$

Для обработки результатов кинетических измерений была использована псевдофазная распределительная модель (ПРМ) [50–52]. С учетом схемы (1) и уравнения (2) наблюдаемая скорость реакции ( $k_{obs.}, c^{-1}$ ) в рамках ПРМ подчиняется следующему выражению:

$$k_{obs.} = \frac{(k_2^m/V_m)K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^w}{(1 + K_S c)(1 + K_{HO^-} c)} \cdot [HO^-]_0 = \frac{k_m \cdot K_S \cdot K_{HO^-} \cdot c + k_2^w}{(1 + K_S c)(1 + K_{HO^-} c)} \cdot [HO^-]_0, \quad (3)$$

где  $c = c_0 - KKM$ , М (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования);  $c_0$  – аналитическая концентрация ПАВ;  $V_m, M^{-1}$  – парциальный мольный объем ПАВ [53–57];  $K_S \approx P_S \cdot V_m$  и  $K_{HO^-} \approx P_{HO^-} \cdot V_m, M^{-1}$  – константы связывания субстрата и нуклеофила;  $k_2^w$  и  $k_2^m, M^{-1} \cdot c^{-1}$  – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность  $HO^-$  иона в воде и мицеллярной псевдофазе;  $k_m = (k_2^m/V_m), c^{-1}$  – приведенная константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе.

Во всем изученном интервале концентраций полученные кинетические данные хорошо описываются уравнением (3).

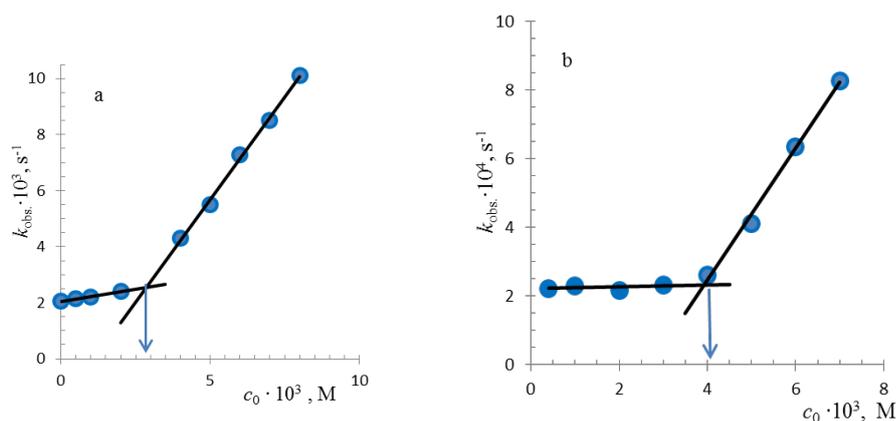
Кинетическое поведение детергентов III–VI анализировалось с использованием ПРМ с учетом только распределения субстрата (схема 1, уравнение 4) [52]:

$$k_{obs.} = \frac{k_m K_S c + k_2^w [OH^-]}{1 + K_S c} \quad (4)$$

### **Критические концентрации мицеллообразования (ККМ)**

Критические концентрации мицеллообразования – важнейшая характеристика любой амфифильной молекулы: ККМ – концентрация ПАВ, ниже которой присутствуют только мономерные молекулы, но выше которой – мицеллярные агрегаты. По существу ККМ – это показатель способности поверхностно-активного вещества образовывать мицеллы: чем ниже ККМ, тем выше способность ПАВ к мицеллообразованию [49, 53–58]. Обычно величины ККМ для димерных детергентов оцениваются теми же методами, что и для

мономерных: электропроводности, поверхностного натяжения, интенсивности рассеяния света и т.п. [6, 28, 29, 31, 53–58]. Значения ККМ для изученных систем определялись преимущественно из кинетических данных. Мы отдаем предпочтение этому подходу, поскольку условия измерения ККМ и кинетических данных однотипны. Излом зависимостей наблюдаемых констант скорости щелочного гидролиза от концентрации GS соответствует ККМ (рис. 3), величины критических концентраций мицеллообразования приведены в табл. 1.



**Рис. 3.** Определение кинетическим методом критической концентрации мицеллообразования: а) GS Vc; б) GS Vd; вода; pH 11,0; 25°C.

**Fig. 3.** Determination of critical micelle concentration by kinetic method: a) GS Vc; b) GS Vd; water; pH 11,0; 25°C.

**Таблица 1.** Величины ККМ для GS I–XII

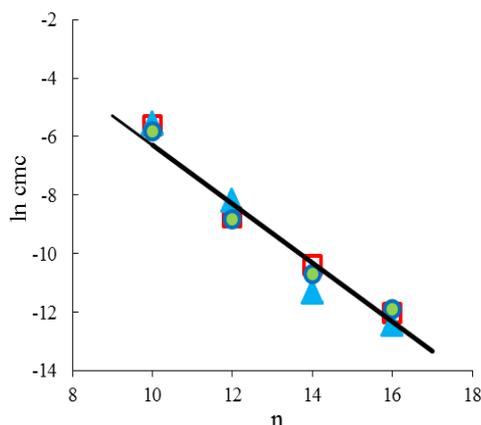
**Table 1.** Cmc values for GS I–XII

| GS   | ККМ, М              | GS  | ККМ, М              | GS   | ККМ, М              |
|------|---------------------|-----|---------------------|------|---------------------|
| Ia   | $2,9 \cdot 10^{-5}$ | IVa | $6,0 \cdot 10^{-6}$ | VIb  | $1,2 \cdot 10^{-3}$ |
| Ib   | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | IVb | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | VIc  | $8,5 \cdot 10^{-3}$ |
| Ic   | $6,0 \cdot 10^{-4}$ | IVc | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | СТАВ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ |
| Id   | $6,0 \cdot 10^{-3}$ | IVd | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | VIIa | $3,0 \cdot 10^{-5}$ |
| II   | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | Va  | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | VIIb | $8,0 \cdot 10^{-5}$ |
| IIIa | $7,0 \cdot 10^{-6}$ | Vb  | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | VIII | $3,2 \cdot 10^{-5}$ |
| IIIb | $2,3 \cdot 10^{-5}$ | Vc  | $2,8 \cdot 10^{-4}$ | IX   | $2,9 \cdot 10^{-5}$ |
| IIIc | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | Vd  | $3,9 \cdot 10^{-3}$ | X    | $4,8 \cdot 10^{-5}$ |
| IIId | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | VIa | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | XI   | $2,0 \cdot 10^{-5}$ |
|      |                     |     |                     | XII  | $2,7 \cdot 10^{-5}$ |

Значения ККМ зависят от баланса между гидрофильными и гидрофобными фрагментами молекулы. Для гомологического ряда GS рост длины углеводородной цепи (гидрофобной) увеличивает поверхностную активность, уменьшает поверхностное натяжение и ККМ (рис. 4).

В случае мономерных детергентов величины  $\ln$  ККМ линейно изменяются с варьированием числа атомов углерода в алкильной цепи ( $n$ ) ПАВ, и эта тенденция сохраняется по меньшей мере до  $n = 16$ . Такая зависимость не всегда соблюдается в случае GS, поскольку имеет место образование предмицеллярных агрегатов при  $c_0 < \text{ККМ}$ . Для изученных в настоящей работе

детергентов линейное изменение  $\ln$  ККМ сохраняется вплоть до  $n = 16$  и длины полиметиленового спейсера  $m = 2, 3, 4$  (рис. 4), что согласуется с имеющимися данными для многих рядов димерных ПАВ [49, 53–58]. Спейсер (например, сложноэфирный или функционализированный гидроксильной группой), обладающий способностью образовывать внутри- или межмолекулярные водородные связи, может быть ответственным за ослабление кулоновских взаимодействий между полярными головными фрагментами. Тем не менее, реализация таких взаимодействий не сопровождается кардинальными изменениями ККМ (см. табл. 1, GS II и GS IX, GS Ia и GS XII).



**Рис. 4.** Зависимость величин  $\ln$  ККМ, определенных кинетическим методом, от числа атомов углерода в алкильной цепи ( $n$ ) GS III–V ( $m = 2$  –  $\blacktriangle$ ,  $m = 3$  –  $\bullet$ ,  $m = 4$  –  $\square$ ; Alk =  $C_nH_{2n+1}$ ).

**Fig. 4.** Kinetically determined  $\ln$  cmc vs number of carbons ( $n$ ) in aliphatic chain GS III–V ( $m = 2$  –  $\blacktriangle$ ,  $m = 3$  –  $\bullet$ ,  $m = 4$  –  $\square$ ; Alk =  $C_nH_{2n+1}$ ).

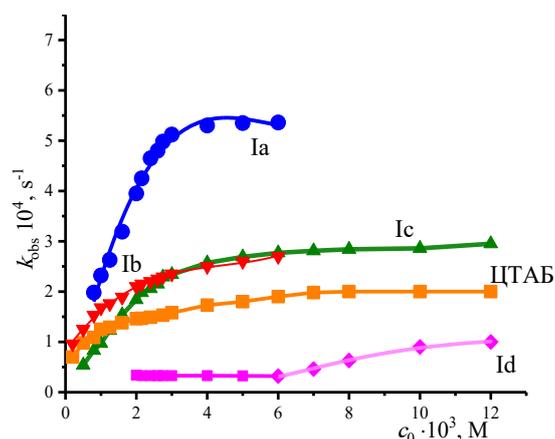
### *Мицеллярные эффекты в реакциях щелочного гидролиза.*

#### *Влияние структуры ПАВ*

Варьирование структуры ПАВ осуществлялось изменением природы полярной группы, длины алкильного «хвоста» и мостиковой группировки. Обычно величина мицеллярного эффекта GS оценивается исходя из изменения наблюдаемых констант скорости щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов в ОМС по сравнению с таковыми в воде при однотипных условиях (рН, температура и т.д.).

Рост длины алкильного фрагмента GS обычно приводит к увеличению  $k_{\text{obs.}}^m$  (рис. 5). Эта закономерность прослеживается на примере различных серий GS в реакциях нуклеофильного замещения.

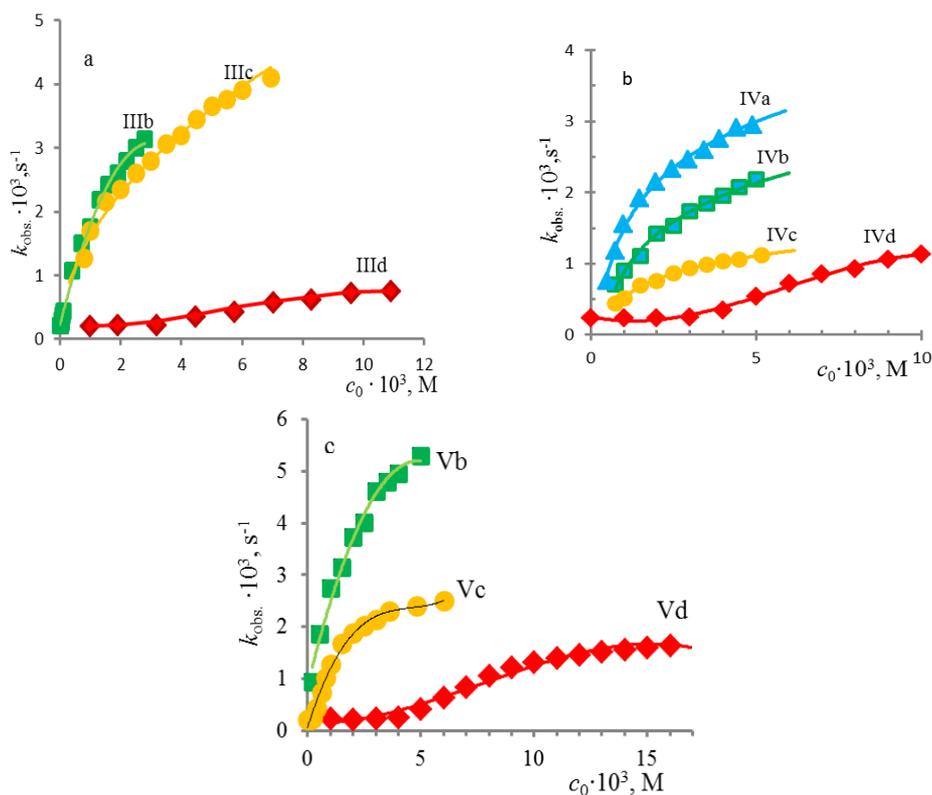
Независимо от числа метиленовых звеньев в спейсере уменьшение значений  $k_{\text{obs.}}^m$  происходит в ряду:  $k_{\text{obs.}}^m(C_{16}H_{33}) > k_{\text{obs.}}^m(C_{14}H_{29}) > k_{\text{obs.}}^m(C_{12}H_{25}) > k_{\text{obs.}}^m(C_{10}H_{21})$  (табл. 2, 3). Например, максимальные значения  $k_{\text{obs.}}^m$  отмечены для IVa, минимальные – для IVd (рис. 6b). Следовательно, чем длиннее алкильный «хвост», тем более значительными становятся гидрофобные взаимодействия, способствующие агрегации молекул GS, мицеллообразованию и солюбилизации субстрата [3, 13, 15, 33, 38, 44].



**Рис. 5.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{obs}, s^{-1}$ ) от концентрации GS ( $c_0, M$ ) для реакции НФДЭФС с гидроксид-ионом в мицеллах: GS Id, ЦТАБ, Ic, Ib, Ia; pH 10,0; вода; 25°C.

**Fig. 5.** Observed rate constants  $k_{obs}, s^{-1}$  of NPDEPN base catalyzed hydrolysis vs GS concentration ( $c_0, M$ ): GS Id, СТАБ, Ic, Ib, Ia; at pH 10,0; water, 25°C.

Хотя качественная картина изменения  $k_{obs}^m$  остается неизменной для всех  $m$ , количественные закономерности несколько отличаются, если сравнить рис. ба, бб и бс, а величина мицеллярных эффектов не превышает в большинстве случаев 30 раз (табл. 2 и 3,  $k_{obs}^m/k_{obs}^w$ ).



**Рис. 6.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{obs}, s^{-1}$ ) от концентрации GS ( $c_0, M$ ) для щелочного гидролиза НФДЭФС: а) GS III (б–д); б) GS IV (а–д); в) GS V (б–д); pH 11,0; вода; 25°C.

**Fig. 6.** Observed rate constants ( $k_{obs}, s^{-1}$ ) of NPDEPN base catalyzed hydrolysis vs GS concentration: а) GS III (б–д); б) GS IV (а–д); в) GS V (б–д); at pH 11,0; water, 25°C.

**Таблица 2.** Физико-химические параметры щелочного гидролиза НПДЭФС в присутствии GS I и II; pH 10,0; вода, 25°C

**Table 2.** Physico-chemical parameters of NPDEPN base catalyzed hydrolysis in the presence of GS I, II; pH 10,0; water, 25°C

| GS | Alk                                 | m | $k_m \cdot 10^4, c^{-1}$ | $k_2^m \cdot 10^4, M^{-1} \cdot c^{-1}$ | $K_S, M^{-1}$ | $k_{obs.}^m / k_{obs.}^w *$ |
|----|-------------------------------------|---|--------------------------|---|---------------|-----------------------------|
| II | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>     | 3 | 26,00                    | 15,5                                    | 171 ± 39      | 173                         |
| I  | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a) | 2 | 26,00                    | 15,5                                    | 107 ± 21      | 173                         |
|    | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b) |   | 4,74                     | 2,83                                    | 443 ± 36      | 32                          |
|    | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (c) |   | 5,00                     | 2,98                                    | 256 ± 25      | 33                          |
|    | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (d) |   | 1,19                     | 0,71                                    | 420 ± 44      | 8                           |
|    | ЦТАБ                                |   | 3,42                     | 2,04                                    | 584 ± 60      | 23                          |

Рассчитано по уравнению (3).

\*Мицеллярные эффекты ПАВ.

**Таблица 3.** Физико-химические параметры щелочного гидролиза НПДЭФС в присутствии GS III–V (a-d) и VI (a,b); pH 11,0; вода; 25°C

**Table 3.** Physico-chemical parameters of NPDEPN base catalyzed hydrolysis in the presence of GS III–V (a-d) and VI (a,b); pH 11,0; water, 25°C

| GS  | Alk                                   | m | $K_S, M^{-1}$ | $k_m \cdot 10^3, c^{-1}$ | $k_2^m \cdot 10^3, M^{-1} \cdot c^{-1}$ | $k_{obs.}^m / k_{obs.}^w *$ |
|-----|---------------------------------------|---|---------------|--------------------------|---|-----------------------------|
| III | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a)** | 2 | –             | –                        | –                                       | –                           |
|     | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b)   |   | 480 ± 40      | 5,30                     | 3,16                                    | 18***                       |
|     | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (c)   |   | 450 ± 30      | 5,02                     | 3,00                                    | 20                          |
|     | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (d)   |   | 70 ± 10       | 1,83                     | 1,09                                    | 2                           |
| IV  | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a)   | 3 | 490 ± 50      | 4,15                     | 2,48                                    | 18                          |
|     | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b)   |   | 370 ± 30      | 3,29                     | 1,96                                    | 13                          |
|     | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (c)   |   | 430 ± 20      | 1,57                     | 0,94                                    | 6                           |
|     | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (d)   |   | 150 ± 10      | 1,99                     | 1,19                                    | 3                           |
| V   | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a)   | 4 | 430 ± 80      | 6,29                     | 3,76                                    | 11****                      |
|     | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b)   |   | 650 ± 70      | 6,79                     | 4,05                                    | 29                          |
|     | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (c)   |   | 870 ± 60      | 2,95                     | 1,76                                    | 13                          |
|     | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (d)   |   | 210 ± 10      | 2,20                     | 1,32                                    | 2                           |
| VI  | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (a)   | – | 220 ± 20      | 5,87                     | 3,51                                    | 20                          |
|     | C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> (b)   | – | 90 ± 10       | 4,79                     | 2,86                                    | 8                           |

Рассчитано по уравнению (4).

\*Наблюдаемые константы скорости в воде и мицеллах ПАВ определены при  $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  М.

\*\*Оценить кинетические параметры щелочного гидролиза в присутствии IIIa не удастся ввиду ограниченной растворимости GS в воде.

\*\*\*Рассчитано при  $c_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  М.

\*\*\*\*Рассчитано при  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$  М.

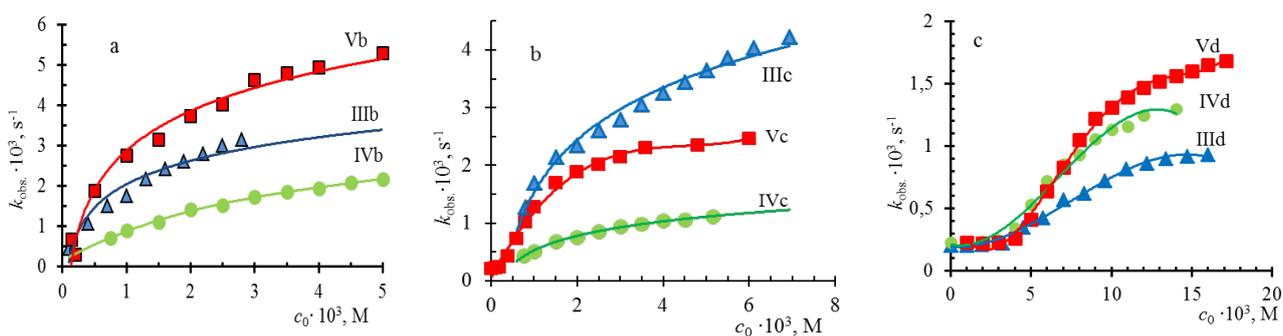
Константа скорости второго порядка для щелочного гидролиза НПДЭФС в воде –  $0,18 M^{-1} \cdot c^{-1}$ .

### **Влияние структуры мостикового звена на мицеллярные эффекты GS**

Одним из факторов, влияющих на мицеллярный эффект GS, является природа мостикового звена [16, 18, 19, 38–40, 44, 48, 49, 53–59]. Строение спейсера зачастую определяет морфологию мицеллы, насыщенность слоя Штерна молекулами воды и, следовательно, полярность реакционной среды. Мостиковые группы представлены как метиленовыми звеньями, так и могут

иметь более сложную структуру (сложноэфирные, гидроксилсодержащие, аналоги биологически активных соединений, фрагменты биомиметиков и т.д.). Взаимосвязь структуры спейсера, морфологии мицелл и мицеллярных эффектов в реакциях нуклеофильного замещения наиболее детально изучена на примере метиленовых звеньев [60, 61].

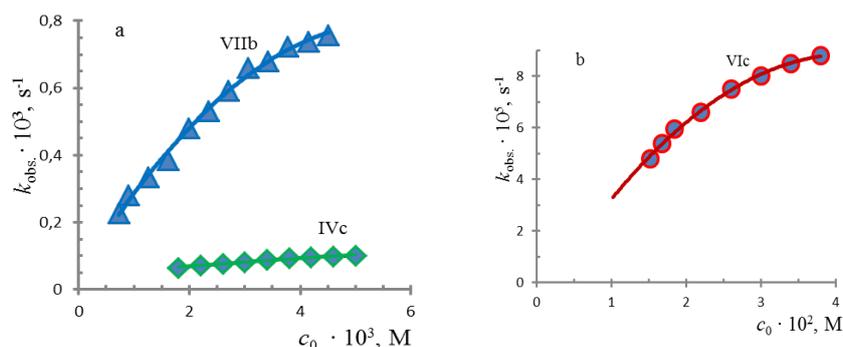
В реакционных сериях GS I, II мицеллярные эффекты уменьшаются в ряду  $m = 4 \geq m = 3 > m = 2$ . В ОМС на основе мономерного ПАВ (ЦТАБ) имеет место образование мицелл, в которых неполярные цепи ( $C_{16}H_{33}-$ ) находятся близко друг к другу, минимизируя контакт с водой. Полярные группы  $-N^+Me_3$ , находясь на границе раздела двух фаз, с учетом кулоновских взаимодействий располагаются как можно дальше друг от друга. В GS типа  $C_{16}-m-C_{16}$  мицеллярные эффекты во многом зависят от природы спейсера: его длины и степени отталкивания полярных групп. Если длина меньше «равновесного» расстояния между двумя головными группами ( $m < 4$ ), то мостик остается линейным, приводя к значительному неблагоприятному контакту с водой. Что бы этого избежать, мицеллярные агрегаты принимают форму червеобразных нитей. Хотя эта форма мицеллы не является оптимальной, тем не менее такие типы мицелл ( $m \leq 3$ ) все же создают более благоприятную реакционную среду, чем ЦТАБ. По-видимому, форма мицеллы оптимальная при  $m = 4$ , мицеллы перестают быть нитевидными, тем самым обеспечивая максимальную реакционную способность [60]. Более низкая реакционная способность гидроксид-иона в мицеллах  $C_{12}-2-C_{12}$  и  $C_{16}-2-C_{16}$  трактуется авторами [61] с точки зрения образования сетевидных структур. Следует отметить, что мицеллярные эффекты имидазольных GS III–V с  $m = 2 - 4$  (см. рис. 7), в основном, согласуются с закономерностями, установленными для тетраалкиламмониевых GS. Таким образом, именно морфология мицелл определяет величину наблюдаемого увеличения скорости независимо от природы полярной группы.



**Рис. 7.** Зависимость наблюдаемых констант скорости  $k_{obs}$ ,  $s^{-1}$  от концентрации GS ( $c_0$ , M) для щелочного гидролиза НФДЭФС: а) GS IIIb, IVb, Vb; б) GS IIIc, IVc, Vc; в) GS III d, IV d, V d; pH 11,0; вода; 25°C.

**Fig. 7.** Observed rate constants  $k_{obs}$ ,  $s^{-1}$  of NPDEPN base catalyzed hydrolysis vs GS concentration ( $c_0$ , M): а) GS IIIb, IVb, Vb; б) GS IIIc, IVc, Vc; в) GS III d, IV d, V d; at pH 11,0; water, 25°C.

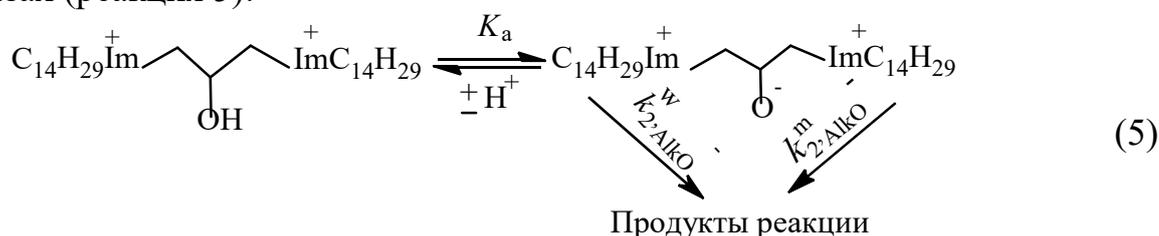
Структура мостикового звена в GS VII, функционализированного гидроксильной группой, обуславливает более высокую скорость разложения субстратов на основе этого ПАВ (рис.8) [40, 44, 46].



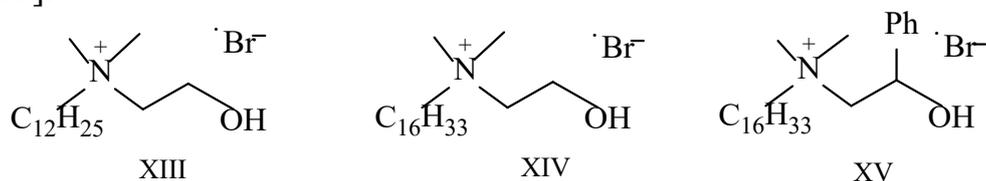
**Рис. 8.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{obs.}, c^{-1}$ ) от концентрации ПАВ ( $c_0, M$ ): а) GS VIIb, GS IVc, б) VIc для щелочного гидролиза НФДЭФ; pH 11,0; вода; 25°C.

**Fig.8.** Observed rate constants  $k_{obs.}, s^{-1}$  of NPDEP base catalyzed hydrolysis vs GS concentration ( $c_0, M$ ): а) GS VIIb, GS IVc, б) VIc; pH 11,0; water, 25°C.

Реализация дополнительных межмолекулярных взаимодействий (водородная связь) между молекулами воды и гидроксильной группой способствует насыщению мицеллярной псевдофазы молекулами воды и более эффективному концентрированию  $OH^-$ -иона. Не исключено, что величина константы связывания для  $OH^-$ -аниона превосходит значение  $K_{OH}$ , использованное нами. Кроме того, нельзя не принимать во внимание возможность ионизации гидроксильной группы GS VII, а схема реакции будет иметь более сложный вид и включает не только щелочной гидролиз, но и алкоголиз субстрата в водной и мицеллярной псевдофазах (реакция 5):



Однако, при  $pH \leq 11,0$  вклад этих потоков в наблюдаемую скорость реакции крайне мал. Во-первых, константа кислотной ионизации гидроксильной группы GS VII вряд ли меньше 11,0, для холиноподобных мономерных ПАВ XIII–XV (рис. 9) значения  $pK_a$  были оценены величинами 12,9 (XIII), 12,4 (XIV) и 12,7 (XV) [62, 63].



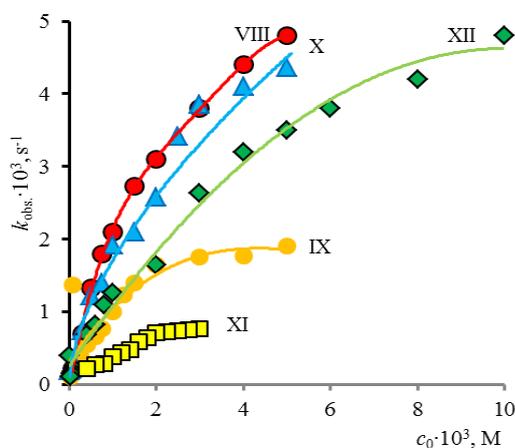
**Рис. 9.** Структурные формулы холиноподобных мономерных ПАВ.

**Fig.9.** Choline-like monocationic surfactants.

Во-вторых, реакционная способность алколят-ионов сопоставима или значительно меньше таковой для гидроксид-иона [64]. Если предположить, что  $pK_a$  гидроксильной группы GS VII  $\approx 11,0$ , то для алколят-иона сопоставимой основности  $k_{2,AlkO}^w \approx 3 \cdot 10^{-3} M^{-1} \cdot c^{-1}$ , а наблюдаемая скорость реакции при

$c_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$  М и степени ионизации  $\alpha = 0,5$  составляет  $\sim 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . В то же время  $k_{\text{obs.,OH}^-}^w = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , т.е. вклад алкоголиза несущественен. При протекании алкоголиза в мицеллярной псевдофазе вряд ли следует ожидать увеличения  $k_{\text{obs.,OH}^-}^m$  более чем в  $10^2$  раз, т.е.  $k_{\text{obs.,OH}^-}^m \approx 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . В то же время экспериментально найденная величина составляет  $1,22 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Следовательно, ионизация гидроксильной группы не может обеспечить такой рост  $k_{\text{obs.,OH}^-}^m$ . Дополнительным фактором, оказывающим влияние на эффективность мицеллярного «катализа», могут выступать межмолекулярные взаимодействия между молекулами воды и гидроксильной группой GS VII, способствующие гидрофиллизации мицеллярной псевдофазы. Аналогичный характер влияния ОН<sup>-</sup>-группы мостикового звена обнаружен и для димерных тетраалкиламмониевых детергентов 16–6–16 и 16–10(ОН)–16 [27]. Увеличение скорости щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров карбоновых кислот существенно выше в случае функционализированного ПАВ. Авторы относят наблюдаемые различия в мицеллярных эффектах к реализации межмолекулярных взаимодействий и стабилизации переходного состояния реакции [27].

Мицеллярные эффекты в реакциях щелочного гидролиза в ОМС на основе ПАВ VIII–XII зависят не только от природы мостикового звена. В этих GS постоянным остается только длина алкильного «хвоста», а мостиковое звено функционализировано как гидроксильными, так и сложноэфирными группами. Кроме того, в GS VIII полярный фрагмент отличается от такового в IX–XII. Поэтому анализ роли мостикового звена в GS VIII–XII представляет определенную трудность. Максимальное увеличение скорости имеет место для ОМС на базе GS VIII (рис. 10, табл. 4). Не исключено, что положительно заряженные морфолиновые группировки существенно влияют на ионизацию (или образование водородных связей) гидроксильных групп по сравнению с тетраалкиламмониевыми. С практической точки зрения особый интерес представляет GS XII, подвергающийся биодеградации [28].



**Рис. 10.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{obs.}}, \text{ с}^{-1}$ ) от концентрации GS VIII–XII ( $c_0, \text{ M}$ ) для щелочного гидролиза НФДЭФС; pH 10,7; вода; 25°C.

**Fig. 10.** Observed rate constants  $k_{\text{obs.}}, \text{ s}^{-1}$  of NPDEPN base catalyzed hydrolysis vs GS VIII–XII ( $c_0, \text{ M}$ ) concentration at pH 10.7; water; 25°C.

**Таблица 4.** Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС в мицеллах димерных катионных ПАВ VIII–XII, вода, 25°C

**Table 4.** Physico-chemical parameters of NPDEPN base catalyzed hydrolysis in micelles of dicationic surfactants VIII–XII, water, 25°C

| ПАВ  | pH   | $K_s, M^{-1}$ | $k_m, c^{-1}$ | $k_2^m, M^{-1} \cdot c^{-1}$ | $k_{obs.}^m, c^{-1*}$ | $c_0, M$ | $k_{obs.}^m / k_{obs.}^w$ |
|------|------|---------------|---------------|------------------------------|-----------------------|----------|---------------------------|
| VIII | 10,0 | $581 \pm 41$  | 0,76          | 0,38                         | $1,45 \cdot 10^{-3}$  | 0,004    | 97                        |
|      | 10,7 | $471 \pm 25$  | 0,46          | 0,13                         | $4,00 \cdot 10^{-3}$  | 0,004    | 53                        |
| IX   | 10,0 | $300 \pm 80$  | 0,30          | 0,15                         | $5,34 \cdot 10^{-4}$  | 0,002    | 35                        |
|      | 10,7 | $200 \pm 40$  | 0,25          | 0,13                         | $1,65 \cdot 10^{-3}$  | 0,002    | 22                        |
| X    | 10,0 | $300 \pm 80$  | 0,65          | 0,33                         | $1,15 \cdot 10^{-3}$  | 0,002    | 77                        |
|      | 10,7 | $200 \pm 55$  | 0,36          | 0,18                         | $2,57 \cdot 10^{-3}$  | 0,002    | 34                        |
| XI   | 10,0 | $316 \pm 34$  | 0,54          | 0,27                         | $7,00 \cdot 10^{-4}$  | 0,0025   | 47                        |
| XII  | 10,0 | $150 \pm 20$  | 0,90          | 0,45                         | $1,48 \cdot 10^{-3}$  | 0,01     | 98                        |
|      | 10,7 | $100 \pm 10$  | 0,80          | 0,40                         | $4,80 \cdot 10^{-3}$  | 0,01     | 64                        |

\*Наблюдаемые константы скорости в воде оценены, исходя из значений pH и  $k_2^w = 0,15 M^{-1} c^{-1}$ .

### Структура субстрата – свойство – мицеллярные эффекты GS

Мицеллярные эффекты ПАВ напрямую связаны со структурными особенностями ацилсодержащего субстрата. Действительно, величина наблюдаемого ускорения зависит от эффективности сольubilизации эфира, электрофильности реакционного центра и нуклеофильности гидроксид-иона в ОМС (более детально смотри ниже). В большинстве случаев максимальный каталитический эффект отмечается в случае НФДЭФС, для НФДЭФ и НФТС значения  $k_{obs.}^m / k_{obs.}^w$  зачастую сопоставимы (табл. 5). Роль различных факторов катализе детально рассмотрена ниже.

**Таблица 5.** Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС в мицеллах димерных катионных ПАВ VIIb, IVc и мономерного VIc; pH 11,0; вода, 25°C

**Table 5.** Physico-chemical parameters of NPDEPN, NPDEP and NPOTos base catalyzed hydrolysis in micelles of dicationic surfactants VIIb, IVc and monomeric VIc, pH 11,0, water, 25°C

| ПАВ  | Субстрат | $K_s, M^{-1}$  | $k_m, c^{-1}$ | $k_2^m, M^{-1} \cdot c^{-1}$ | $k_{obs.}^m / k_{obs.}^w$             |
|------|----------|----------------|---------------|------------------------------|---------------------------------------|
| VIIb | НФДЭФС   | $170 \pm 20$   | 1,28          | 0,76                         | 91 ( $c_0 = 4 \cdot 10^{-3}, M$ )     |
|      | НФДЭФ    | $190 \pm 20$   | 0,064         | 0,033                        | 81 ( $c_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}, M$ )   |
|      | НФТС     | $1530 \pm 10$  | 1,23          | 0,73                         | 3300 ( $c_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}, M$ ) |
| IVc  | НФДЭФС   | $310 \pm 20$   | 0,065         | 0,037                        | 7,5 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}, M$ )    |
|      | НФДЭФ    | $230 \pm 20$   | 0,0073        | 0,0044                       | 10 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}, M$ )     |
|      | НФТС     | $5140 \pm 250$ | 0,011         | 0,0065                       | 28 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-3}, M$ )     |
| VIc  | НФДЭФС   | $43 \pm 5$     | 0,29          | 0,096                        | 12 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-2}, M$ )     |
|      | НФДЭФ    | $32 \pm 2$     | 0,0166        | 0,0055                       | 7 ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-2}, M$ )      |
|      | НФТС     | $390 \pm 85$   | 0,018         | 0,006                        | 20 ( $c_0 = 1,3 \cdot 10^{-2}, M$ )   |

Рассчитано по уравнению (3).

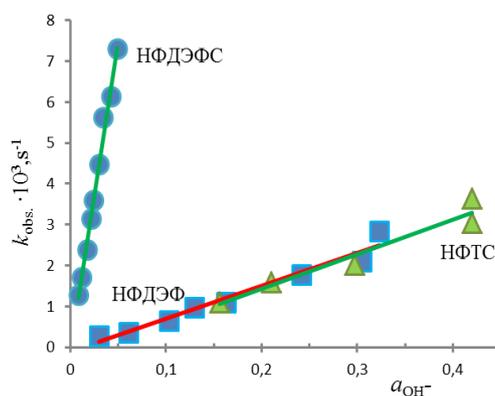
### *Мицеллярный «катализ». Факторы, контролирующие мицеллярные эффекты*

Увеличение скорости реакции нуклеофильного замещения с участием организованных микрогетерогенных систем на основе GS преимущественно является следствием реализации эффектов концентрирования реагентов и/или изменения реакционной способности нуклеофила (или структуры переходного состояния) [13, 20–22, 61–65].

Исследуемые субстраты – электронейтральные соединения, и движущей силой эффекта концентрирования выступают гидрофобные взаимодействия, которые, в свою очередь, становятся все более значимыми по мере роста как гидрофобности субстрата, так и GS (см. рис. 6 (а-с)). В рамках превдофазной распределительной модели эффективность солубилизации субстрата охарактеризована соответствующими константами связывания ( $K_S$  в табл. 2, 3, 5). Эффект концентрирования субстрата максимален для гексадецильных и минимален для децильных производных GS (табл. 2 и 3); различия в величинах  $K_S$  достигают 7 раз. Не только для димерных катионных, но и функционализированных имидазолиевых детергентов с ростом числа метиленовых звеньев в алкильном «хвосте» увеличиваются как значения  $K_S$ , так и мицеллярные эффекты [26]. При этом определяющую роль в мицеллярном катализе играют эффекты концентрирования реагентов. Нетривиальный характер изменения эффективности солубилизации субстрата отмечен в мицеллах димерных катионных и функционализированных тетраалкиламмониевых GS [26]. Выше уже отмечалось, что для GS полярной группой которых выступает фрагмент  $-N^+Alk_3$  характерна легкость структурной модификации строения мицелл: условно сферические, стержнеобразные, нитевидные и т.п. [60]. По-видимому, именно морфология мицелл с  $Alk = C_{12}H_{25}$  обеспечивает более благоприятную среду по сравнению с  $Alk = C_{16}H_{33}$ .

Второй фактор, оказывающий влияние на скорость реакции нуклеофильного замещения – изменение нуклеофильности гидроксид иона при переносе процесса из воды в мицеллярную псевдофазу. Несмотря на то, что реакции нуклеофильного замещения ускоряются в ОМС на основе катионных ПАВ в большинстве случаев константа скорости второго порядка в мицеллярной псевдофазе существенно ниже относительно значения  $k_2^w$  в воде ( $k_2^w = 0,15 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ) [24]. Такая закономерность имеет место для большинства реакций щелочного гидролиза [25–28, 32–35, 38–42, 44–46]. Следовательно, влияние микроокружения не является определяющим, а именно эффекты концентрирования обеспечивают мицеллярный катализ от 10 до 100 раз.

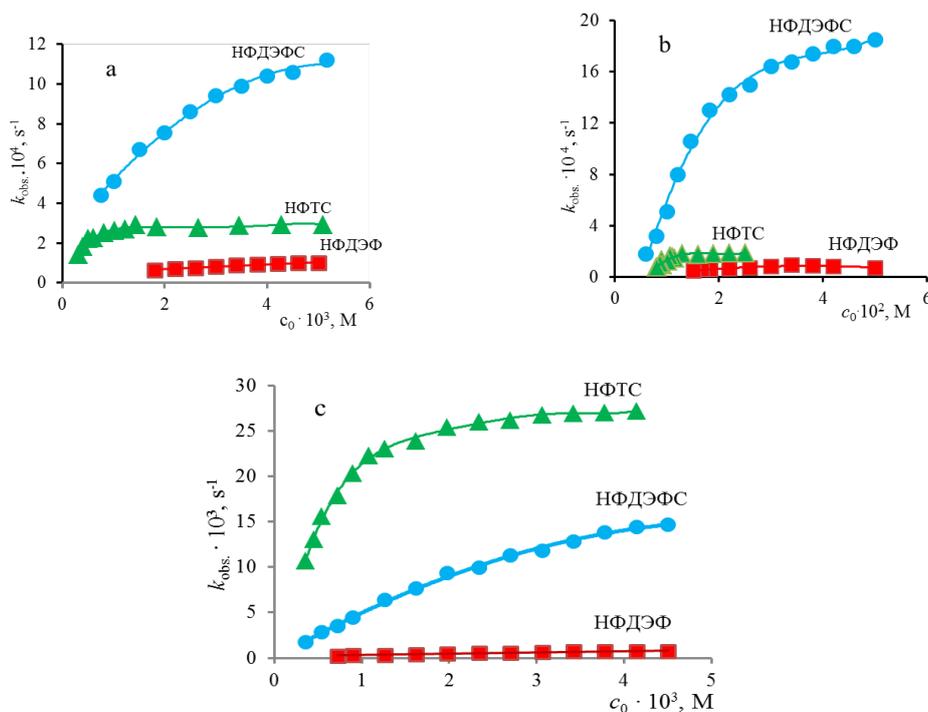
Нуклеофильность гидроксид-иона в реакциях с изученными субстратами в воде, как указано выше, изменяется в ряду  $k_2^w, \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ : НФДЭФС > НФДЭФ  $\approx$  НФТС, а скорость реакции линейно возрастает с увеличением рН среды (рис. 11). При этом величины  $k_2^w$  определяются не только электрофильностью и нуклеофильностью реагентов, но и рядом других факторов, влияющих на скорость реакции нуклеофильного замещения.



**Рис. 11.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{obs.}}, \text{с}^{-1}$ ) от  $a_{\text{OH}^-}$  для щелочного гидролиза в присутствии GS (IVc): НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС; вода, 25°C [24].

**Fig.11** Observed rate constants ( $k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$ ) vs  $a_{\text{OH}^-}$  for base catalyzed hydrolysis in a presence of GS IVc: NPDEPN, NPDEP and NPOTos; water, 25°C [24].

В присутствии ПАВ при  $\text{pH} = \text{const}$  зависимость  $k_{\text{obs}}$  для всех субстратов имеет вид типичный для реакций нуклеофильного замещения (рис. 12).



**Рис. 12.** Зависимость наблюдаемых констант скорости ( $k_{\text{obs.}}, \text{с}^{-1}$ ) от концентрации GS ( $c_0, \text{M}$ ) IVc (a), мономерного VIc (b) и VIIb (c) для щелочного гидролиза НФДЭФС, НФДЭФ и НФТС;  $\text{pH} 11,0$ ; вода, 25°C.

**Fig.12.** Observed rate constants  $k_{\text{obs.}}, \text{s}^{-1}$  of base catalyzed hydrolysis vs concentration GS ( $c_0, \text{M}$ ) IVc (a), monomeric VIc (b) and VIIb (c) for NPDEPN, NPDEP and NPOTos;  $\text{pH} 11,0$ , water, 25°C.

По мере все более полного связывания эфиров скорость реакции возрастает и стремится к предельной величине (см., например, зависимость « $k_{\text{obs.}} - c_0$ » для гидролиза НФТС на рис. 12 c). Варьирование природы субстрата существенно влияет на мицеллярные эффекты димерных и мономерных детергентов. В случае ОМС на основе функционализованного GS VIIb максимальные мицеллярные

эффекты отмечаются для НФТС, а таковые для НФДЭФС и НФДЭФ близки (см. табл. 5). Сопоставление физико-химических параметров щелочного гидролиза однозначно указывает на определяющую роль гидрофобного взаимодействия и, как следствие, существование различий в концентрировании субстратов в мицеллярной псевдофазе. Так, величина  $K_S$  для НФТС в ОМС на базе GS VIIb приблизительно в 10 раз выше, чем для НФДЭФС и НФДЭФ. Следствие – максимальный мицеллярный эффект для тозилата. При этом следует иметь в виду, что увеличение наблюдаемых констант скорости зависит и от изменения нуклеофильной реакционной способности гидроксид-иона (срав.  $k_2^m$ , в табл. 5). Аномально высокие мицеллярные эффекты в реакции щелочного гидролиза НФТС в присутствии VIIb как раз и обеспечиваются увеличением  $K_S$  и  $k_2^m$  (см. табл. 5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение комплексного исследования, включающего анализ реакционной способности ОМС, установление факторов, контролирующих скорости реакции разложения ацилсодержащих субстратов, и создание теоретического базиса, позволяющего провести количественную оценку взаимосвязи «структура – свойство – реакционная способность» в таких системах является целью настоящей работы.

Объектами исследования выступали ОМС на основе димерных катионных и функционализированных ПАВ, а также их мономерные аналоги в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров фосфоновой, фосфорной и толуолсульфоновой кислот.

Кинетические закономерности щелочного гидролиза в изученных ОМС типичны для процессов нуклеофильного замещения с участием гидроксид-иона (влияние pH, гидрофобности субстрата / ПАВ, эффектов концентрирования и др.). Мицеллярные эффекты исследованных димерных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов составляют  $\sim 10\text{--}10^2$  раз. Основными факторами, ответственными за мицеллярный катализ, выступают эффекты концентрирования реагентов и изменение полярности микроокружения.

Проведенный анализ реакционной способности ОМС на основе димерных катионных ПАВ показал, что варьирование длины алкильного «хвоста», числа метиленовых звеньев мостиковой группы и т.п. позволяет увеличить эффективность мицеллярного катализа. Однако, такой подход едва ли приводит к кардинальным изменениям скорости нуклеофильных реакций. По-видимому, одно из перспективных направлений дизайна супернуклеофильных ОМС – функционализация мостиковой группировки. Как показано в настоящей работе, даже простая функционализация введением гидроксильной группы дает возможность повысить наблюдаемые скорости щелочного гидролиза [40, 44, 46].

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*CONFLICT OF INTERESTS:*

The authors declare no conflict of interests.

## Список литературы:

1. Sharma, R., Kamal, A., Abdinejad, M., Mahajan, R., & Kraatz H. (2017). Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of Gemini surfactants. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 248, 35–68. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.032>.
2. Samiey, B., Cheng, C.-H., & Wu, J. (2014). Review Article Effects of Surfactants on the Rate of Chemical reactions. *J. Chem.*, 2014, Art ID 908476, 14 p. <https://doi.org/10.1155/2014/908476>.
3. Diez-Castellnou, M., Martinez, A., & Mancin, F. (2017). Phosphate Ester Hydrolysis: The Path From Mechanistic Investigation to the Realization of Artificial Enzymes. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 51, 129–186. <https://doi.org/10.1016/BS.APOC.2017.09.003>.
4. Kamboj, R., Singh, S., Bhadani, A., Kataria, H., & Kaur, G. (2012). Gemini Imidazolium Surfactants: Synthesis and Their Biophysicochemical Study. *Langmuir*, 28, 11969–11978. <https://doi.org/10.1021/la300920p>.
5. Mondal, M.H., Roy, A., Malik, S., Ghosh, A., & Saha, B. (2015). Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfacial surfactants. *Res. Chem. Intermed.*, 42(3), 1913–1928. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2125-z>.
6. Kushan, P., Mistry, B. Jana, S., Gupta, S., Devkar, R.V., & Kumar, S. (2015). Physico-biochemical studies on cationic gemini surfactants: Role of spacer. *J. Mol. Liq.*, 206, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.055>.
7. Deraedt, C., & Didier, A. (2016). Supramolecular nanoreactors for catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 324, 106–122. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.07.007>.
8. Bhadani, T., Misono, S., Singh, K., Sakai, H., Sakai, M., & Abe, M. (2016). Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 231(12), 36–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.005>.
9. Zana, R. (2002). Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 97(1-3), 205–253. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(01\)00069-0](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(01)00069-0).
10. Zhuang, L.-H., Yu, K.-H., Wang, G.-W., & Yao, C. (2013). Synthesis and properties of novel ester-containing gemini imidazolium surfactants. *J. Coll. Interface Sci.*, 408, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.029>.
11. Mirgorodskaya, A.V., Yackevich, E.I., Gabdrakhmanov, D.R., Lukashenko, S.S., Zuev, Yu.F., & Zakharova, L.Ya. (2016). Self-organization and lipoplex formation of cationic surfactants with morpolinium head group. *J. Mol. Liq.* 220, 992–998. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.010>.
12. Ding, Y.-Sh., Zha, M., Zhang, J., & Wang, S.-S. (2007). Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 298(3), 201–205. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.063>.
13. Ren, C., Wang, F., Zhang, Z., Nie, H., Li, N., & Cui, M. (2015) Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis(3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 467, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.031>.
14. Bhadani, A., Kataria, H., & Sukhprit, S. (2011). Synthesis, characterization and comparative evaluation of phenoxy ring containing long chain Gemini imidazolium and pyridinium amphiphiles. *J. Coll. Interface Sci.*, 361(1), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.023>.
15. Al-Ayed, A.S., Ali, M.S., Al-Lohedan, H.A., Al-Sulaim, A.M., & Issa, Z.A. (2011). Effect of alkyl chain length, head group and nature of the surfactant on the hydrolysis of

- 1,3-benzoxazine-2,4-dione and its derivatives. *J. Coll. Interface Sci.*, 361(1), 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.005>.
16. Pisárčik, M., Polakovičová, M., Markuliak, M., Lukáč, M., & Devínsky, F. (2019). Self-Assembly Properties of Cationic Gemini Surfactants with Biodegradable Groups in the Spacer. *Molecules*, 24, 1–13. <https://doi.org/10.3390/molecules24081481>.
  17. Pisarcik, M., Polakovicova, M., Pupak, M., Deninsky, F., & Lacko, I. (2009). Biodegradable Gemini surfactants. Correlation of area per surfactant molecule with surfactant structure. *J. Colloid Interface Sci.*, 329(1), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.016>.
  18. Tehrani-Bagha, A.R., Oskarsson, H., Ginkel, C.G., & Holmberg, K. (2007). Cationic ester-containing gemini surfactants: chemical hydrolysis and biodegradation. *J. Colloid Interface Sci.*, 312(2), 444–452. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.044>.
  19. Tehrani-Bagha, A.R., Holmberg, K., Ginkel, C.G., & Kean, M. (2015). Cationic gemini surfactants with cleavable spacer: chemical hydrolysis, biodegradation, and toxicity. *J. Colloid Interface Sci.*, 449(2), 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.072>.
  20. Ghosh, K.K., Kolay, S., Bal, S., Satnami, M.L., Quagliotto, P., & Dafonte, P.R. (2008). Effect of cationic gemini surfactants on the hydrolysis of carboxylate and phosphate esters using hydroxamate ions. *Colloid Polym. Sci.*, 286(3), 293–303. <https://doi.org/10.1007/s00396-007-1769-7>.
  21. Kumar, B., Tikariha, D., Sathami, M.L., Barbero, N., Quagliotto, P., & Ghosh, K.K. (2014). Catalytic hydrolysis of phosphodiester by nucleophilic ions in gemini micellar media. *J. Phys. Org. Chem.*, 27, 613–621. <https://doi.org/10.1002/poc.3308>.
  22. Pavez, P., Oliva, G., & Millán, D. (2016). Green Solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphate Pesticides *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, 4(12), 7023–7031. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01923>.
  23. Wanderlind, E.H., Orth, E.S., Medeiros, M. Santos, D. M. P. O., Westphal, E., Gallardo, H., Fiedler, H. D., & Nome, F. (2014) Aqueous Micelles as Catalytic Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25 (12), 2385–2391. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140258>.
  24. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М., Карпичев Е.А., Савелова В.А., Супрун И.П., Бантон К.А. (2002). Неорганические анионные кислородсодержащие  $\alpha$ -нуклеофилы – эффективные акцепторы ацильной группы. Гидроксиламин – «лидер» в ряду  $\alpha$ -нуклеофилов. *Журн. орган. хим.*, 39(9), 1341–1353.
  25. Симаненко Ю.С., Попов А.Ф., Прокопьева Т.М., Карпичев Е.А., Белоусова И.А., Савелова В.А. (2002). Мицеллярные эффекты катионных детергентов в реакциях расщепления субстратов-экотоксикантов гидроксид-ионом. *Журн. теорет. и эксперим. химии.* 38 (4), 238–244.
  26. Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Михайлов В.А. (2020). Реакционная способность неорганических  $\alpha$ -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: II. Системы на основе катионных димерных ПАВ в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофенилди-этилфосфоната. *Журн. орган. хим.*, 56 (1), 70–77. <https://doi.org/10.31857/S0514749220010097>.
  27. Mirgorodskaya, A.B., Valeeva, F.G., Lukashenko, S.S., Kushnazarova, R.A., Prokop'eva, T.M., Zubareva, T.M., Mikhailov, V.A., & Zakharova, L.Ya. (2018). Dicationic hydroxylic surfactants: Aggregation behavior, guest-host interaction and catalytic effect. *J. Mol. Liq.*, 250, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.175>
  28. Zubareva, T.M., Anikeev, A.V., Karpichev, E.A., Red'ko, A.N., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2012). Cleavable dicationic surfactant micellar system for the decomposition of organophosphorus compounds. *Theor. Exp. Chem.*, 47(6), 377–383. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9230-5>.

29. Аникеев А.В., Прокопьева Т.М., Зубарева Т.М., Попов А.Ф. (2010). Некоторые физико-химические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов. *Укр. хим. журн.*, 76(5-6), 51–55.
30. Зубарева Т.М., Аникеев А.В., Карпичев Е.А., Капитанов И.В., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. (2011). Катализ щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната мицеллами катионных димерных ПАВ. *Теорет. и эксперим. хим.*, 47(5), 105–110.
31. Аникеев А.В., Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Прокопьева Т.М., Попов А.Ф. (2010). Агрегационные свойства и электрохимические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе диэпоксидов. *Хімія, фізика та технологія поверхні. 1(4)*, 403–409.
32. Капитанов И.В., Прокопьева Т.М., Садовский Ю.С., Соломойченко Т.Н., Туровская М.К., Пискунова Ж.П., Разумова Н.Г., Попов А.Ф. (2014). Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид- ионы. *Укр. хим. журн.*, 80(1), 30–37.
33. Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2018). Мицеллярные эффекты димерных катионных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофениловых эфиров диэтилфосфоновой, диэтилфосфорной и толуолсульфоновой кислот. *Вестник ДонНУ. Серия А. Естественные науки*, 2, 72–79.
34. Зубарева, Т.М., Белоусова, И.А., Гайдаш, Т.С., Разумова, Н.Г., & Михайлов, В.А. (2019) Кислотно-основные свойства фенолов в мицеллах ПАВ. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*, 3-4, 107–113
35. Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2020). Влияние природы уходящей группы и строения поверхностно-активных веществ на щелочной гидролиз арилтолуолсульфонатов. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 1, 63–71.
36. Хилько С.Л., Котенко А.А., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2020). Влияние длины углеводородного радикала на тензиометрические характеристики дикатионных имидазолиевых оксимов на границе раздела жидкость-газ. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 1, 78–83.
37. Voloshina, A.D., Gumerova, S.K., Sapunova, A.S., Kulik, N.V., Mirgorodskaya, A.B., Kotenko, A.A., Prokop'eva, T.M., Mikhailolov, V.A., Zakharova, L.Ya., & Sinyashin, O.G. (2020) The structure – Activity correlation in the family of dicationic imidazolium surfactants: Antimicrobial properties and cytotoxic effect. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1864(12), 129728. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2020.129728>.
38. Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Туровская М.К., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2021). Реакционная способность неорганических  $\alpha$ -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: III. Системы на основе катионных димерных имидазолиевых ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната. *Журн. орган. хим.*, 57(3), 352–362. <https://doi.org/10.31857/S0514749221030034>.
39. Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2021). Влияние природы полярной головной группы и мостикового звена димерных катионных ПАВ на мицеллярные эффекты в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 1, 52–61.
40. Белоусова И.А., Зубарева Т.М., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2021) Димерный катионный детергент, функционализированный гидроксильной группой в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 4, 44–53.

41. Amerhanova, S., Voloshina, A., Sapunova, A., Lyubina, F., Mikhailov, V., Mirgorodskaya, A., & Zakharova, L. (2021). Mitochondria-targeted Dicationic Imidazolium Surfactants. 5<sup>TH</sup> ANNUAL SCIENTIFIC MEETING – Online Event June 9<sup>th</sup>–11<sup>th</sup>, *Europ. J. Chem. Invest.*, 51, Supplement 1, June 2021. P. 35.
42. Prokop'eva, T.M., Mirgorodskaya A.B., Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Turovskaya, M.K., Panchenko, B.V., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., & Mikhailov, V.A. (2021) Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 5(2), 8-48.  
<https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20001>.
43. Amerkhanova, S.K., Voloshina, A.D., Mirgorodskaya, A.B., Lyubina, A.P., Kuxnetsova, D.A., Kushnazarova, R., Mikhailov, V.A., & Zaharova, L.Ya. (2021) Antimicrobial Properties and Cytotoxic Effect of Imidazolium Geminis with Tunable Hydrophobicity. *Molec. Sci.*, 22, art. 13148. <https://doi.org/10.3390/ijms222313148>.
44. Кушназарова, Р.А., Миргородская, А.Б., Михайлов, В.А., Белоусова, И.А., Зубарева, Т.М., Прокопьева, Т.М., Волошина, А.Д., Амерханова, С.К., Захарова Л.Я. (2022) Дикатионные имидазолиевые ПАВ с гидроксильным заместителем в спейсерном фрагменте. *Журн. общ. химии*. 92(4), 630–639.  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22040072>.
45. Zabolotniy, A.A., Trush, E.N., Zarechnaya, O.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Dicationic bis-imidazoliums as a platform for ionic liquids: long tails and short spacers. *J Ionic Liquids*. Art. 100045.  
<https://doi.org/10.1016/j.jil.2022.100045>.
46. Белоусова И.А., Зубарева Т.М, Туровская М.К., Разумова Н.Г., Гайдаш Т.С., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. (2022). Организованные микрогетерогенные системы на основе димерных катионных пав в реакциях щелочного гидролиза ацилсодержащих субстратов. Функционализация мостикового звена. *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки* 3, 33–40.
47. Bhati, K., Tripathy, D.B., & Gupta, A. (2020). Gemini Imidazolinium Surfactants: A Versatile Class of Molecules. *Colloids – Types, Preparation and Applications*. 1-18.  
<https://10.5772/intechopen.94209>.
48. Ao, M., Huang, P., Xu, G., Yang, X., & Wang, Y. (2009). Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length. *J. Colloid and Polymer Sci.*, 287, 395–402. <https://doi.org/10.1007/S00396-008-1976-X>.
49. Zhao, X, An, D., & Ye, Z. (2016). Adsorption and thermodynamic properties of dissymmetric Gemini imidazolium surfactants with different spacer length. *J Dispers. Sci. Techn.*, 38(2), 296–302. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1163721>.
50. Berezin, I.V., Martinek, K., & Yatsimirskii, A.K. (1973). Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 42(10), 787–802.  
<https://doi.org/10.1070/rc1973v042n10abeh002744>.
51. Handbook of applied surface and colloid chemistry (2001) / ed. by K.Holmberg. – Weinheim, England: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., – P. 1100
52. Bunton, C.A. The dependence of micellar rate effect upon reaction mechanism. (2006). *Adv. Coll. Interface Sci.*, 123–126, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.008>.
53. Wetting, S.D., & Verrall, R.E. (2001). Thermodynamic Studies of Aqueous m-s-m Gemini Surfactants Systems. *J. Coll. Interface Sci.*, 235, 310–316.  
<https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7348>.
54. Wetting, S.D., Novak, P., & Verrall, R.E. (2002). Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution. *Langmuir*, 18, 5354–5359. <https://doi.org/10.1021/la011782s>.
55. Sood A.K., Rupinderjit K., Banipal T.S. (2016). Influence of organic solvents, head-groups and temperature on the micellization behavior of some cationic surfactants. *Indian J. Chem. Section a*, 55(1), 34–42. <https://doi.org/10.1080/00319104.2016.1139711>.

56. Li, Q., Wang, X., Zhuang, W., Yao, M., Pan, Y., & Chen, X. (2021). Spacer length effect on the aggregation behaviours of Gemini surfactants in EAN. *Colloid and Polymer Sci.*, 299, 685–692. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04795-1>.
57. Guerrero-Hernández, L., Meléndez-Ortiz, H.I., Cortez-Mazatan, G.Y., Vaillant-Sánchez, S., & Peralta-Rodríguez, R.D. (2022) Gemini and Bicephalous Surfactants: A Review on Their Synthesis, Micelle Formation, and Uses. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, 1798, 1–25. <https://doi.org/10.3390/ijms23031798>.
58. Pal, J., Datta, S., Aswal, V.K., & Bhattacharya, S. (2012). Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups. *J. Phys. Chem. B*, 116, 13239–13247. <https://doi.org/10.1021/jp304700t>.
59. Javadian, S., & Kakemam, J. (2017) Intermicellar interaction in surfactant solutions; a review study. *J. Mol. Liq.*, 242, 115–128. . <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.06.117>.
60. Bhattacharya, S., & Kumar, P.V. (2004) Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media. *J. Org. Chem.*, 69(2), 559–562. <https://doi.org/10.1021/jo034745>.
61. Pang Qin-Hui, Zang Rong-Rong, Kang Ge-Li, Li Jian-Mei, Hu Wei, Meng Xiang-Guang, & Zeng Xian-Cheng. (2007) Hydrolysis of p-Nitrophenyl Picolinate Catalyzed by Gemini Surfactants with Different Hydrophobic Tail Groups. *J. Disper. Sci. Technol.*, 27, 671–675. <https://doi.org/10.1080/01932690600660541>.
62. Yunes, S. F., Foroudian, H. J., Gillitt, N. D., & Bunton, C. A. (2005) Effect of micellization on acid dissociation and headgroup conformation of hexadecyl(2-hydroxy-ethyl)dimethylammoniumbromide. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 262(1–3), 260–268. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2005.05.011>.
63. Rosen, M.J., & Kunjappu, J.T. (2012) *Surfactants and Interfacial Phenomena* (4th Ed ) New Jersey: John Wiley & Sons, P. 600 . <https://doi.org/10.1002/9781118228920>.
64. Aguado, J., Escola, J.M., & Castro, M.C. (2010) Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol–gel mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized with cationic surfactants. *Microporous Mesoporous Mater.*, 128, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.08.002>.
65. Jiang Bing-ying, Zang Rong-rong, Xie Jia-qing, D. Juan, Meng Xiang-guang, & Zeng Xian-cheng (2007) Catalytic Hydrolyses of Carboxylic Acid Esters in the Presence of Gemini Surfactant. *J. Disper. Sci. Technol.*, 26 (1), 105–110. <http://dx.doi.org/10.1081/DIS-200042717>.

## References:

1. Sharma, R., Kamal, A., Abdinejad, M., Mahajan, R., & Kraatz, H. (2017). Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of Gemini surfactants. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 248, 35–68. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.032>.
2. Samiey, B., Cheng, C.-H., & Wu, J. (2014). Review Article Effects of Surfactants on the Rate of Chemical reactions. *J. Chem.*, 2014, Art ID 908476, 14 p. <https://doi.org/10.1155/2014/908476>.
3. Diez-Castellnou, M., Martinez, A., & Mancin, F. (2017). Phosphate Ester Hydrolysis: The Path From Mechanistic Investigation to the Realization of Artificial Enzymes. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 51, 129–186. <https://doi.org/10.1016/BS.APOC.2017.09.003>.
4. Kamboj, R., Singh, S., Bhadani, A., Kataria, H., & Kaur, G. (2012). Gemini Imidazolium Surfactants: Synthesis and Their Biophysicochemical Study. *Langmuir*, 28, 11969–11978. <https://doi.org/10.1021/la300920p>.
5. Mondal, M.H., Roy, A., Malik, S., Ghosh, A., & Saha, B. (2015). Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfactants. *Res. Chem. Intermed.*, 42(3), 1913–1928. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2125-z>.

6. Kushan, P., Mistry, B. Jana, S., Gupta, S., Devkar, R.V., & Kumar, S. (2015). Physico-biochemical studies on cationic gemini surfactants: Role of spacer. *J. Mol. Liq.*, 206, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.055>.
7. Deraedt, C., & Didier, A. (2016). Supramolecular nanoreactors for catalysis. *Coord. Chem. Rev.*, 324, 106–122. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.07.007>.
8. Bhadani, T., Misono, S., Singh, K., Sakai, H., Sakai, M., & Abe, M. (2016). Structural diversity, physicochemical properties and application of imidazolium surfactants: Recent advances. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 231(12), 36–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.03.005>.
9. Zana, R. (2002). Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 97(1-3), 205–253. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(01\)00069-0](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(01)00069-0).
10. Zhuang, L.-H., Yu, K.-H., Wang, G.-W., & Yao, C. (2013). Synthesis and properties of novel ester-containing gemini imidazolium surfactants. *J. Coll. Interface Sci.*, 408, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.029>.
11. Mirgorodskaya, A.V., Yackevich, E.I., Gabdrakhmanov, D.R., Lukashenko, S.S., Zuev, Yu.F., & Zakharova, L.Ya. (2016). Self-organization and lipoplex formation of cationic surfactants with morpolinium head group. *J. Mol. Liq.* 220, 992–998. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.010>.
12. Ding, Y.-Sh., Zha, M., Zhang, J., & Wang, S.-S. (2007). Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 298(3), 201–205. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.063>.
13. Ren, C., Wang, F., Zhang, Z., Nie, H., Li, N., & Cui, M. (2015) Synthesis, surface activity and aggregation behavior of Gemini imidazolium surfactants 1,3-bis(3-alkylimidazolium-1-yl) propane bromide. *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 467, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.031>.
14. Bhadani, A., Kataria, H., & Sukhprit, S. (2011). Synthesis, characterization and comparative evaluation of phenoxy ring containing long chain Gemini imidazolium and pyridinium amphiphiles. *J. Coll. Interface Sci.*, 361(1), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.023>.
15. Al-Ayed, A.S., Ali, M.S., Al-Lohedan, H.A., Al-Sulaim, A.M., & Issa, Z.A. (2011). Effect of alkyl chain length, head group and nature of the surfactant on the hydrolysis of 1,3-benzoxazine-2,4-dione and its derivatives. *J. Coll. Interface Sci.*, 361(1), 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.005>.
16. Pisárčik, M., Polakovičová, M., Markuliak, M., Lukáč, M., & Devínsky, F. (2019). Self-Assembly Properties of Cationic Gemini Surfactants with Biodegradable Groups in the Spacer. *Molecules*, 24, 1–13. <https://doi.org/10.3390/molecules24081481>.
17. Pisarcik, M., Polakovicova, M., Pupak, M., Deninsky, F., & Lacko, I. (2009). Biodegradable Gemini surfactants. Correlation of area per surfactant molecule with surfactant structure. *J. Colloid Interface Sci.*, 329(1), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.016>.
18. Tehrani-Bagha, A.R., Oskarsson, H., Ginkel, C.G., & Holmberg, K. (2007). Cationic ester-containing gemini surfactants: chemical hydrolysis and biodegradation. *J. Colloid Interface Sci.*, 312(2), 444–452. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.044>.
19. Tehrani-Bagha, A.R., Holmberg, K., Ginkel, C.G., & Kean, M. (2015). Cationic gemini surfactants with cleavable spacer: chemical hydrolysis, biodegradation, and toxicity. *J. Colloid Interface Sci.*, 449(2), 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.072>.
20. Ghosh, K.K., Kolay, S., Bal, S., Satnam, M.L., Quagliotto, P., & Dafonte, P.R. (2008). Effect of cationic gemini surfactants on the hydrolysis of carboxylate and phosphate esters using hydroxamate ions. *Colloid Polym. Sci.*, 286(3), 293–303. <https://doi.org/10.1007/s00396-007-1769-7>.
21. Kumar, B., Tikariha, D., Sathami, M.L., Barbero, N., Quagliotto, P., & Ghosh, K.K. (2014). Catalytic hydrolysis of phosphodiester by nucleophilic ions in gemini micellar media. *J. Phys. Org. Chem.*, 27, 613–621. <https://doi.org/10.1002/poc.3308>.

22. Pavez, P., Oliva, G., & Millán, D. (2016). Green Solvents as a Promising Approach to Degradation of Organophosphate Pesticides *ACS Sustain. Chem. & Eng.*, 4(12), 7023–7031. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01923>.
23. Wanderlind, E.H., Orth, E.S., Medeiros, M. Santos, D. M. P. O., Westphal, E., Gallardo, H., Fiedler, H. D., & Nome, F. (2014) Aqueous Micelles as Catalytic Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 25 (12), 2385–2391. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140258>.
24. Simanenکو, Yu.S., Popov, A.F., Prokop'eva, T.M., Karpichev, E.A., Savelova, V.A., Suprun, I.P., & Bunton, C.A. (2002). Inorganic Anionic Oxygen-Containing  $\alpha$ -Nucleophiles - Effective Acyl Group Acceptors: Hydroxylamine Ranks First among the  $\alpha$ -Nucleophile Series. *Russ. J. Org. Chem.*, 38(9), 1286–1298. (in Russ) <https://doi.org/10.1023/A:1021699628721>.
25. Simanenکو, Yu.S., Popov, A.F., Prokop'eva, T.M., Karpichev, E.A., Belousova, I.A., & Savelova, V.A. (2002) Micellar Effects of Cationic Detergents in the Decomposition of Ecotoxic Substrates by Hydroxide Ion. *Theor. Exper. Chem.*, 38, 242–249. (in Russ) <https://doi.org/10.1023/A:1020515831658>.
26. Zubareva, T.M., Belousova, I.A., Prokop'eva, T.M., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Panchenko, B.V., & Mikhailov, V.A. (2020). Reactivity of Inorganic  $\alpha$ -Nucleophiles in Acyl Group Transfer Processes in Water and Surfactant Micelles: II. Alkaline Hydrolysis of Ethyl 4-Nitrophenyl Ethylphosphonate in Systems Based on Dimeric Cationic Surfactants. *Russian J. Org. Chem.*, 56(1), 53–58. (in Russ) <https://doi.org/1134/S1070428020010091>.
27. Mirgorodskaya, A.B., Valeeva, F.G., Lukashenko, S.S., Kushnazarova, R.A., Prokop'eva, T.M., Zubareva, T.M., Mikhailov, V.A., & Zakharova, L.Ya. (2018). Dicationic hydroxylic surfactants: Aggregation behavior, guest-host interaction and catalytic effect. *J. Mol. Liq.*, 250, 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.175>.
28. Zubareva, T.M., Anikeev, A.V., Karpichev, E.A., Red'ko, A.N., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2012). Cleavable dicationic surfactant micellar system for the decomposition of organophosphorus compounds. *Theor. Exp. Chem.*, 47(6), 377–383. (in Russ) <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9230-5>.
29. Аникеев А.В., Прокопьева Т.М., Зубарева Т.М., Попов А.Ф. (2010). Некоторые физико-химические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов. *Укр. хим. журн.*, 76(5-6), 51–55.
30. Zubareva, T.M., Anikeev, A.V., Karpichev, E.A., Kapitanov, I.V., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2011) Catalysis of the alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethyl phosphonate by cationic dimeric surfactant micelles. *Theor. Experim. Chem.*, 47(2), 108–114. (in Russ) <https://doi.org/10.1007/s11237-011-9190-1>.
31. Anikeev, A.V., Zubareva, T.M., Belousova, I.A., Prokop'eva, T.M., & Popov, A.F. (2010). Aggregative Properties and Electrochemical Characteristics of the Dimeric Detergents Synthesized from Diepoxides. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 1(4), 450–456 (in Russ).
32. Капитанов И.В., Прокопьева Т.М., Садовский Ю.С., Соломойченко Т.Н., Туровская М.К., Пискунова Ж.П., Разумова Н.Г., Попов А.Ф. (2014). Мицеллярные эффекты димерных имидазолиевых ПАВ в процессах переноса ацильных групп на гидроксид- и гидропероксид- ионы. *Укр. хим. журн.*, 80(1), 30–37.
33. Zubareva, T.M., Gaidash, T.C., Razumova, N.G., Panchenko, B.V. Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2018) Micellar effects of dimeric cationic surface active compounds in alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl esters of diethyl phosphonic, diethyl phosphoric and toluenesulfonic acids. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 2, 72–79 (in Russ).
34. Zubareva, T.M., Belousova, I. A., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov V.A. (2019) Acid-base properties of phenols in micelles of surface active compounds. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 3-4, 107–113 (in Russ).

35. Zubareva, T.M., Belousova, I. A., Gaidash, T.C., Razumova, N.G., Panchenko, B.V., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2020) Effects of the nature of leaving group and the structure of surface active compounds on alkaline hydrolysis of aryltoluene sulphonates. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 1, 63–71 (in Russ).
36. Khilko, S.L., Kotenko, A.A., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2020) The effect of hydrocarbon radical length on the tensiometric characteristics of dicationic imidazolium oxym at liquid-gas interface. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 1, 78–83 (in Russ).
37. Voloshina, A.D., Gumerova, S.K., Sapunova, A.S., Kulik, N.V., Mirgorodskaya, A.B., Kotenko, A.A., Prokop'eva, T.M., Mikhailov, V.A., Zakharova, L.Ya., & Sinyashin, O.G. (2020). The structure – Activity correlation in the family of dicationic imidazolium surfactants: Antimicrobial properties and cytotoxic effect. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1864(12), 129728. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2020.129728>.
38. Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Gaidash, T.S., Razumova, N.G., Turovskaya, M.K., Panchenko, B.V., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2021) Reactivity of inorganic  $\alpha$ -nucleophiles in acyl transfer processes in water and surfactant micelles: III. Systems based on dimeric cationic imidazolium surfactants in alkaline hydrolysis of ethyl 4-nitrophenyl ethylphosphonate. *Russ. J. Org. Chem.*, 57 (3), 338–346 (in Russ). <https://doi.org/10.1134/S1070428021030039>.
39. Zubareva T.M., Belousova I.A., Razumova N.G., Panchenko B.V., Prokop'eva T.M., & Mikhailov V.A. (2021) Influence of the nature of polar head group and spacer unit of dimeric cationic surfactants on micellar effects in alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphonate. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 1, 52–61 (in Russ).
40. Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2021) Hydroxyl-functionalized dicationic surfactant in base catalyzed hydrolysis of 4-nitrophenyldiethylphosphonate. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 4, 44–53 (in Russ).
41. Amerhanova, S., Voloshina, A., Sapunova, A., Lyubina, F., Mikhailov, V., Mirgorodskaya, A., & Zakharova, L. (2021). Mitochondria-targeted Dicationic Imidazolium Surfactants. 55<sup>TH</sup> ANNUAL SCIENTIFIC MEETING – Online Event June 9<sup>th</sup>–11<sup>th</sup>, *Europ. J. Chem. Invest.*, 51, Supplement 1, June 2021. P. 35.
42. Prokop'eva, T.M., Mirgorodskaya, A.B., Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Turovskaya, M.K., Panchenko, B.V., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., & Mikhailov, V.A. (2021) Modern approaches to the development of efficient organized microheterogeneous surfactant-based systems for decomposition of organophosphorus compounds: a review. *Chem. safety sci.*, 5(2), 8–48. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.2.20001>.
43. Amerkhanova, S.K., Voloshina, A.D., Mirgorodskaya, A.B., Lyubina A.P., Kuxnetsova D.A., Kushnazarova, R., Mikhailov, V.A., & Zaharova, L.Ya. (2021) Antimicrobial Properties and Cytotoxic Effect of Imidazolium Geminis with Tunable Hydrophobicity. *Molec. Sci.*, 22, art. 13148. <https://doi.org/10.3390/i.jms222313148>.
44. Kushnazarova, R.A., Mirgorodskaya, A.B., Voloshina, A.D., Amerhanova, S.K., Zakharova, L.Y., Mikhailov, V.A., Belousova, I.A., Zubareva, T.M., & Prokop'eva, T.M. (2022) Dicationic imidazolium surfactants with a hydroxyl substituent in the spacer fragment. *Russ. J Gen. Chem.* 92 (4). 659–667 (in Russ). <https://doi.org/10.1134/S1070363222040077>.
45. Zabolotniy, A.A., Trush, E.N., Zarechnaya, O.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Dicationic bis-imidazoliums as a platform for ionic liquids: long tails and short spacers. *J. Ionic Liquids*. Art. 100045. <https://doi.org/10.1016/j.jil.2022.100045>.
46. Belousova, I.A., Zubareva, T.M., Turovskaya, M.K., Razumova, N.G., Gaidash, T.S., Prokop'eva, T.M., & Mikhailov, V.A. (2022) Organized microheterogeneous systems based on dicationic surfactants in base catalysed hydrolysis of acyl containing substrates. Spacer

- functionalization. *Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences*, 3, 33–40 (in Russ).
47. Bhati, K., Tripathy, D.B., & Gupta, A. (2020). Gemini Imidazolium Surfactants: A Versatile Class of Molecules. *Colloids – Types, Preparation and Applications*. 1-18. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94209>.
  48. Ao, M., Huang, P., Xu, G., Yang, X., & Wang, Y. (2009). Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length. *J. Colloid and Polymer Sci.*, 287, 395–402. <https://doi.org/10.1007/S00396-008-1976-X>.
  49. Zhao, X., An, D., & Ye, Z. (2016). Adsorption and thermodynamic properties of dissymmetric Gemini imidazolium surfactants with different spacer length. *J Dispers. Sci. Techn.*, 38(2), 296–302. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1163721>.
  50. Berezin, I.V., Martinek, K., & Yatsimirskii, A.K. (1973). Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. *Russ. Chem. Rev.*, 42(10), 787–802. (in Russ) <https://doi.org/10.1070/rc1973v042n10abeh002744>.
  51. Handbook of applied surface and colloid chemistry (2001) / ed. by K.Holmberg. – Weinheim, England: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, P. 1100
  52. Bunton, C.A. The dependence of micellar rate effect upon reaction mechanism. (2006). *Adv. Coll. Interface Sci.*, 123–126, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.008>.
  53. Sood A.K., Rupinderjit K., Banipal T.S. (2016). Influence of organic solvents, head-groups and temperature on the micellization behavior of some cationic surfactants. *Indian J. Chem. Section a*, 55(1), 34–42. <https://doi.org/10.1080/00319104.2016.1139711>.
  54. Wetting, S.D., Novak, P., & Verrall, R.E. (2002). Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution. *Langmuir*, 18, 5354–5359. <https://doi.org/10.1021/la011782s>.
  55. Sood A.K., Rupinderjit K., Banipal T.S. (2016). Influence of organic solvents, head-groups and temperature on the micellization behavior of some cationic surfactants. *Indian J. Chem. Section a*, 55(1), 34–42. <https://doi.org/10.1080/00319104.2016.1139711>.
  56. Li, Q., Wang, X., Zhuang, W., Yao, M., Pan, Y., & Chen, X. (2021). Spacer length effect on the aggregation behaviours of Gemini surfactants in EAN. *Colloid and Polymer Sci.*, 299, 685–692. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04795-1>.
  57. Guerrero-Hernández, L., Meléndez-Ortiz, H.I., Cortez-Mazatan, G.Y., Vaillant-Sánchez, S., & Peralta-Rodríguez, R.D. (2022) Gemini and Bicephalous Surfactants: A Review on Their Synthesis, Micelle Formation, and Uses. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, 1798, 1–25. <https://doi.org/10.3390/ijms23031798>.
  58. Pal, J., Datta, S., Aswal, V.K., & Bhattacharya, S. (2012). Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups. *J. Phys. Chem. B*, 116, 13239–13247. <https://doi.org/10.1021/jp304700t>.
  59. Javadian, S., & Kakemam, J. (2017) Intermicellar interaction in surfactant solutions; a review study. *J. Mol. Liq.*, 242, 115–128. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.06.117>.
  60. Bhattacharya, S., & Kumar, P.V. (2004) Evidence of Enhanced Reactivity of DAAP Nucleophiles toward Dephosphorylation and Deacylation Reactions in Cationic Gemini Micellar Media. *J. Org. Chem.*, 69(2), 559–562. <https://doi.org/10.1021/jo034745>.
  61. Pang Qin-Hui, Zang Rong-Rong, Kang Ge-Li, Li Jian-Mei, Hu Wei, Meng Xiang-Guang, & Zeng Xian-Cheng. (2007) Hydrolysis of p-Nitrophenyl Picolinate Catalyzed by Gemini Surfactants with Different Hydrophobic Tail Groups. *J. Disper. Sci. Technol.*, 27, 671–675. <https://doi.org/10.1080/01932690600660541>.
  62. Yunes, S. F., Foroudian, H. J., Gillitt, N. D., & Bunton, C. A. (2005) Effect of micellization on acid dissociation and headgroup conformation of hexadecyl(2-hydroxy-ethyl)dimethylammoniumbromide. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 262(1–3), 260–268. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2005.05.011>.

63. Rosen, M.J., & Kunjappu, J.T. (2012) *Surfactants and Interfacial Phenomena* (4th Ed ) New Jersey: John Wiley & Sons, P. 600 . <https://doi.org/10.1002/9781118228920>.
64. Aguado, J., Escola, J.M., & Castro, M.C. (2010) Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol–gel mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized with cationic surfactants. *Microporous Mesoporous Mater.*, 128, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.08.002>.
65. Jiang Bing-ying, Zang Rong-rong, Xie Jia-qing, D. Juan, Meng Xiang-guang, & Zeng Xian-cheng (2007) Catalytic Hydrolyses of Carboxylic Acid Esters in the Presence of Gemini Surfactant. *J. Disper. Sci. Technol.*, 26 (1), 105–110. <http://dx.doi.org/10.1081/DIS-200042717>.



**Материалы с новыми функциональными свойствами**

УДК 546.9+541.49+547.565'89: 57.036: 544.47'43+579.6+661.892+622+620.193.81+ 502.3

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26004

**Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия с супрамолекулами**

*Е. В. Гусева<sup>1</sup>✉, Е. В. Фесик<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, e-mail: [leylaha@mail.ru](mailto:leylaha@mail.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 27.03.2024 г.; после доработки: 09.04.2024 г.; принята в печать: 24.05.2024 г.

**Аннотация** – Представлены результаты исследований по сравнительной оценке влияния супрамолекул – каликс[4]резорцинов и дибензо-18-краун-6, функционализированных различными фрагментами (гидроксиэтокси-, фосфорил-, amino-, нитрогруппами) на состав продуктов, которые образуются при их взаимодействии с акватрихлоридом родия (III) и диакватетраацетатом диродия (II) в органических средах. Установлено, что выделение и состав продуктов определяется свойствами органической среды. Показана взаимосвязь между исследованными функциональными свойствами комплексных соединений, такими как каталитическая, бактерицидная и антиоксидантная активность, и их составом и строением. Исследованные закономерности влияния растворителей на выделение термодинамически стабильных продуктов в твердую фазу в виде супрамолекулярных комплексов родия разнообразного состава и строения открывает широкие перспективы для управления процессами минимизации потерь родия в отходах химической промышленности, связанной с соединениями, участвующими в катализе и проводимых в неводных органических средах.

**Ключевые слова:** родий, супрамолекулы, функционализированные каликс[4]резорцины, функционализированные дибензо-18-краун-6 эфиры, влияние растворителей, состав продуктов, взаимосвязь функциональных свойств и состава.

**Materials with new functional properties**

UDC 546.9+541.49+547.565'89: 57.036: 544.47'43+579.6+661.892+622+620.193.81+ 502.3

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26004

**Comparative assessment of the composition and properties of rhodium compounds with supramolecules**

*Elena V. Guseva<sup>1</sup>✉, and Elena V. Fesik<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: [leylaha@mail.ru](mailto:leylaha@mail.ru)

<sup>2</sup>«MIREA - Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: March 27, 2024; Revised: April 9, 2024; Accepted: May 24, 2024

**Abstract** – The results of studies on the comparative assessment of the effect of supramolecules – calix[4]resorcins and dibenzo-18-crown-6 functionalized by various fragments (hydroxyethoxy-, phosphoryl-, amino-, and nitro groups) on the composition of products formed by their interaction with rhodium (III) aquatrichloride and diaquatetraacetate of diridium (II) in organic environments. It has been established that the isolation and composition of products is determined by the properties of the organic medium. The relationship between the studied functional properties of complex compounds, such as catalytic, bactericidal and antioxidant activity, and their composition and structure is shown. The studied patterns of the influence of solvents on the release of thermodynamically stable products into the solid phase in the form of supramolecular rhodium complexes of various compositions and structures opens up broad prospects for controlling the processes of minimizing losses of rhodium in chemical industry waste associated with compounds involved in catalysis and carried out in non-aqueous organic media.

*Keywords:* rhodium, supramolecules, functionalized calix[4]resorcins, functionalized dibenzo-18-crown-6 esters, the effect of solvents, the composition of the products, the relationship of functional properties and composition.

## ВВЕДЕНИЕ

Неизменный интерес к металлам платиновой группы и соединениям связан с обширной областью практического приложения, например, катализ [1] создание лекарственных препаратов [2] и т.д. Чаще используются комплексные соединения металлов платиновой группы [1, 3]. Свойства комплексных соединений зависят от взаимного влияния составляющих его частей – лиганда, иона-комплексобразователя и противоионов. Выбор лигандов дает возможность изменять свойство, что характерно для органических и элементарноорганических лигандов, позволяющих проводить модификацию функциональных свойств за счет изменения природы и положения заместителей [4]. Одними из таких лигандов являются супрамолекулы, в частности, краун-эфиры (КЭ) и каликс[4]резорцины (КР). Функционализация бензосодержащих КЭ по фениленовым фрагментам или КР по нижнему и верхнему ободу его молекулы позволяет создавать полифункциональные супрамолекулы с различными свойствами [5, 6, 7, 8]. Супрамолекулярные комплексы на основе ионов металлов и функционализированных КР или КЭ представляют потенциальный интерес для создания веществ с набором различных качественно новых свойств [10, 11, 12]. Использование КР и КЭ в качестве экстрагентов позволяет разработать надежные методы извлечения металлов из сложных сред [13, 14]. В то же время использование больших молекулярных платформ повышает технологичность жидкофазных катализаторов, решая задачи гомогенного катализа [15, 16, 17].

Ранее, в ряде работ [18–30], получены и изучены комплексные соединения родия с функционализированными КР и КЭ. По результатам исследований сделан вывод, что значительное влияние на образование

стабильных продуктов, их выход и состав в реакциях с вышеозначенными лигандами оказывает природа растворителя. Растворитель конкурирует с ионами металлов за донорные центры и может образовать с участниками процесса различные связи, например, водородные.

Цель настоящей работы – провести сравнительную оценку состава новых функциональных соединений в зависимости от применяемых в реакциях растворителей, а также рассмотреть зависимость функциональных свойств новых соединений от состава и строения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение  $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1**) – акватрихлорид родия, (мелкодисперсный темно-красно-коричневый) получали из  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – ACS reagent, Sigma-Aldrich, который представляет собой темно-красные расплывчатые кристаллы с температурой разложения ( $T_{\text{разл.}}$ )  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

Перед использованием  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  осушали цеолитами в вакуумном эксикаторе. Характеристики соединения **1**:

- $T_{\text{разл.}} \sim 800\text{--}870^\circ\text{C}$
- Электронные спектры поглощения (ЭСП), метанол, вода ( $\text{MeOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\lambda/\text{нм}$ : 225, 250, 375, 410, 440, 470, 510, 530 {перенос заряда металл-лиганд (ПЗМЛ), (d-d)-переходы или (d-d)} [31].
- ИК спектры (ИКС),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 329 (Rh–Cl) [32–33].

Соединение  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (**2**) – диакватетраацетат диродия(II) {зеленый} получали согласно [34]; Характеристики **2**:

- Температура плавления ( $T_{\text{пл.}}$ ) =  $105^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{разл.}}$  =  $305^\circ\text{C}$ ;
- выход 50÷70%.
- Состав (%):  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_{16}\text{Rh}_2$ . Найдено, %: C 20,07, H 3,34, Rh 43,09. Вычислено, %: C 20,08; H 3,35; Rh 43,10.
- ЭСП,  $\text{MeOH}$ , этанол ( $\text{EtOH}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\lambda/\text{нм}$ : 223, 250 (ПЗМЛ,  $\text{Rh} \rightarrow \text{OH}_2$ ); 446 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{RhO})$ ]; 590 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ].
- ИКС,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 2935 ( $\text{CH}_3$ ); 1586, 1584 ( $\text{COO})_{\text{as}}$ ; 1429, 1450 ( $\text{COO})_{\text{s}}$ ; 1414  $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ ; 1357  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ; 1042  $\delta_{\text{as}}(\text{HCC})$ ; 1024  $\delta_{\text{s}}(\text{HCC})$ ; 715  $\delta(\text{OCO})$ ; 372, 386 (Rh–O)<sub>as</sub>; 341 (Rh–O)<sub>s</sub>; частоты аксиального лиганда  $\text{OH}_2$  – 3507, 3405, 3232, 1630. Спектр комбинационного рассеяния (СКР),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 300, 340 (Rh–Rh).

Перед использованием **2** осушали цеолитами.

Структурные формулы обсуждаемых лигандов и комплексных соединений родия подробно представлены в разделе «Результаты и их обсуждение». Ряд физико-химических характеристик синтезированных соединений представлены ранее, в работах [18–30]. Поскольку синтезируемые соединения сложны по составу и строению, то ряд их уточненных характеристик представлены в данной работе (см. ниже).

Протекание реакций контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ); индивидуальность продуктов подтверждали с помощью ТСХ, по  $T_{\text{пл}}$  продуктов реакции и исходных веществ. ТСХ проводили на пластине “Silufol-UV–254” (254 нм), проявляя с помощью УФ облучения.

Также использовался метод колоночной хроматографии, которую проводили с использованием силикагеля (*марки Lancaster*) в качестве неподвижной фазы (диаметр частиц 0,035–0,070 мм, размер пор 60 Å).

Термическую устойчивость и индивидуальность соединений оценивали: методом дифференциальной сканирующей калориметрии TG/DSC (термоанализаторы SDT Q600 и TG-DSC1, «Metler Toledo», США, скорость нагрева в аргоне 10°/мин., интервалы 25–300°C и 25–450°C). Индивидуальность соединений также оценивалась методом рентгеновской дифракции (дифрактометр «Ultima IV», RIGAKU, Япония,  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $2\theta/\theta$ -сканирование, интервал  $6^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ , непрерывное сканирование со скоростью 1,5 град/мин по  $\theta$  и шагом 0,02 град, X-Ray 40kV/40mA).

Химический анализ на содержание С, Н, N, Р выполняли на автоматических анализаторах: «EA 1108» («Carlo Erba», Италия), EA 1112 («Thermo Finnigan Italia S.p.A.» или «Carlo Erba»), хромато-масс-спектрометре газовом 5977B GC/MSD (Agilent Technologies); Cl – микроаналитическим методом; родия – рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре СУР-02 РЕНОМ Ф1 (НТЦ Экспертцентр, Россия) либо на масс-спектрометре Elan-9000. Анализ на содержание Р выполнялся также спектрофотометрически на фотоколориметре «ФЭК-56М-У4-2» (Россия). Электропроводность ( $\chi$ ) растворов измеряли в соответствующих растворителях на кондуктометре «LM-301» (HYDROMAT, стандартная ячейка LM-300, Германия) либо на иономере И-130 или мультитест ИПЛ-111. За нулевое значение принимали электропроводность используемого растворителя.

Для записи ИКС использовали Фурье-спектрометры «Vector 22» («Bruker», Германия, 4000–400  $\text{см}^{-1}$ ), «UFS 113V» («Bruker», Германия, 600–100  $\text{см}^{-1}$ ), EQUINOX 55 («Bruker Corporation», США, 4000–150  $\text{см}^{-1}$ ). Образцы соединений исследовались в виде эмульсии в осушенном вазелиновом масле при комнатной температуре либо исследовались растворы (ИК-Фурье-спектрометре «Spectrum BX II» Perkin Elmer, 3800–1600  $\text{см}^{-1}$ ). СКР регистрировали на ИК Фурье-спектрометре комбинационного рассеяния RAM II на базе VERTEX 70, лазер 1,064 мкм («Bruker», Германия); образцы помещались в алюминиевую фольгу.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали на спектрометре «SE/X-2544» («Radiopan», Венгрия) при 300К и 9,020 Гц, при этом температуру ниже 248–183К создавали испарением жидкого азота; кристаллические образцы помещались в стеклянные капилляры. ЭСП в УФ- и видимой области регистрировали на спектрофотометрах «СФ-2000» (ОКБ СПЕКТР, Россия, 200–800 нм), двухлучевом UV-2600i (Shimadzu Corporation, Япония, 200–800 нм), «Specol-10» (Carl Zeisse, Германия, 350–700 нм) для растворов комплексов в зависимости от растворимости комплекса: растворы сравнения – используемый для раствора растворитель, концентрация веществ  $1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-4}$  М, длина оптического слоя 10 мм; объемы кювет 1–3 мл. Определение размеров частиц осуществлялось на анализаторе частиц 90Plus/MAS (фирмы Brookhaven, длина волны лазера 635 нм).

ЯМР<sup>1</sup>H спектры исследовались на импульсном Фурье-спектрометре Bruker DPX-300 (Bruker, Германия) либо на спектрометре Bruker MSL-400» с рабочей частотой 400,13 МГц относительно сигналов остаточных протонов растворителя (<sup>1</sup>H) с тетраметилсиланом (ТМС) в качестве внутреннего стандарта в дейтерированных растворителях {диметилсульфоксид (DMSO-d<sub>6</sub>), метиловый спирт (MeOH-d<sub>4</sub>), ацетон (Me<sub>2</sub>CO-d<sub>6</sub>), хлороформ (CHCl<sub>3</sub>-d) в зависимости от растворимости изучаемых комплексов. Отнесение сигналов при изучении спектров ЯМР<sup>1</sup>H фосфорсодержащих продуктов проводилось на основании совокупных данных ЯМР<sup>1</sup>H- и ЯМР<sup>1</sup>H(<sup>31</sup>P)- спектроскопии при подавлении расщепления на фосфоре. Спектры ЯМР<sup>31</sup>P регистрировали на приборе «Bruker MSL-400» с рабочей частотой 166,93 МГц, значения δ рассчитаны относительно внешнего стандарта (<sup>31</sup>P) – 85% - ной Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>.

Лиганд **КРЗ** синтезирован авторами работы [35]. Организацию молекул **КРЗ** изучали с помощью ИКС и методом динамического светорассеяния (ДСР) в четыреххлористом углероде (CCl<sub>4</sub>), хлороформе (CHCl<sub>3</sub>), ацетоне (Me<sub>2</sub>CO), диметилсульфоксиде (DMSO).

Соединение {**КРЗ**•4[RhCl<sub>2</sub>]} (**3**) или октахлоро-μ-{4,6,10,12,16,18,22,24-октакис(2-гидроксиэтокси)-2,8,14,20-тетрапентилпентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}тетра-родий(III). Характеристики **3**:

- Состав, %: C<sub>64</sub>H<sub>96</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>16</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: С 42,51; Н 5,43; Cl 15,97; Rh 22,87. Вычислено, %: С 42,29; Н 5,29; Cl 15,64; Rh 22,69.
- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, MeOH-d<sub>4</sub>), δ/м.д.: группы каликсрезорциновой структуры – 0,8894 м (12H, –CH<sub>3</sub>); 1,3358 м (24H, –CH<sub>2</sub>–); 1,8171; 1,8318 д {8H, –CH–CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>–}; 4,6185, 4,6369, 4,6552 уш. т (4H, –CH–); 6,7169–6,1998 (4H<sub>A</sub>, 4H<sub>B</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); группы функциональных группировок OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH – 3,9439; 3,7403 уш. 2д (16H, –OCH<sub>2</sub>–, 16H, –CH<sub>2</sub>O–, 8H, OH).
- ИКС, ν/см<sup>-1</sup>: 3471 (OH); 2920, 2856 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), (CH)<sub>CH</sub>; 1609, 1586 (Ar); 1456 {δ<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) + δ<sub>as</sub>(CH<sub>2</sub>)}; 1400,1300 {δ<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) + ω(CH<sub>2</sub>), δ(CH)<sub>CH</sub>}; 1286 {τ(CH<sub>2</sub>) + δ(CH)<sub>CH</sub> + (C<sub>AR</sub>–O) + (Ar–OC)}; 1196 (C<sub>AR</sub>–O); 1160{(Ar), (CH)<sub>CH</sub>, (C<sub>AR</sub>–O), (C–C), δ(CH)<sub>AR</sub>}; 1123 ν<sub>as</sub>(CCO)<sub>oxsi</sub>; 1168 {(CCC)<sub>AR</sub>, ν(C–C), (C<sub>AR</sub>–O), (CH)<sub>CH</sub>, δ(CH)<sub>AR</sub><sup>III</sup>}; 1000 (CCO)<sub>AR</sub>; 925, 895 δ(CH)<sub>AR</sub>; 818 {(Ar), (COC), (C–C), δ(CH)<sub>AR</sub><sup>HHIII</sup>}; 731 {ρ(CH<sub>2</sub>) + δ(CH)<sub>AR</sub><sup>HHIII</sup>}; 590{δ(CCC)<sub>AR</sub>, δ(CCO)<sub>AR</sub> + rot(Ar)}; 555 (Rh–O)<sub>O-AR</sub>; 428 (Rh–O)<sub>OH</sub>; 332 (Rh–Cl<sub>term</sub>); 270, 239 {(COC), (CCC), macrocyclic vibrations}.
- СКР, ν, см<sup>-1</sup>: 3085 ν(CH)<sub>AR</sub>; 2874, 2701 {ν(CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), ν(CH)<sub>CH</sub>}; 1614 ν(Ar); 1458 {δ<sub>as</sub>(CH<sub>3</sub>) + δ<sub>as</sub>(CH<sub>2</sub>)}; 1299 {δ<sub>s</sub>(CH<sub>3</sub>) + ω(CH<sub>2</sub>), δ(CH)<sub>CH</sub>}; 1166 {(CCC)<sub>AR</sub>, (C–C), (C<sub>AR</sub>–O), (CH)<sub>CH</sub>, δ(CH)<sub>AR</sub><sup>III</sup>}; 747, 617 {ρ(CH<sub>2</sub>) + δ(CH)<sub>AR</sub><sup>HHIII</sup>}; 345 (Rh–Cl<sub>term</sub>); 292, 175 {(COC), (CCC), macrocyclic vibrations}.

Для уточнения структур **КРЗ** и **3** согласно ИКС, СКР и ЯМР<sup>1</sup>H проведены квантовохимические расчеты модельных молекул в программе HyperChem [36] при полной оптимизация геометрии исследуемых молекулярных структур без ограничения по симметрии с использованием метода молекулярной механики (ММ+). Результаты рассчитанных значений двугранных ∠ОССО (φ, град) для:

а) **КРЗ** –172,9; 171,7; 178,6; 173,8; 176,5; 172,5; 172,9; 176,5 – (сред. 174,425); б) соединение **3**–176,2; 176,7; 177,4; 176,9; 170,1; 169,0; 173,6; 174,6 – (сред. 174,3125).

Лиганд **КР4** синтезирован авторами работы [37]. Соединение {**КР4'**•4(RhCl<sub>4</sub>)•**КР4'**} (**4**): гексадекахлоро-бис-{(4,6,10,12, 16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О-этил-О-гидрокси-фосфоноил)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III). Характеристики **4**:

- Состав (%): C<sub>120</sub>H<sub>112</sub>Cl<sub>16</sub>O<sub>40</sub>P<sub>8</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: С 42,14; Н 3,58; Cl 16,30; Р 7,21; Rh 12,06. Вычислено, %: С 42,11; Н 3,27; Cl 16,61; Р 7,25; Rh 12,05.
- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ/м.д.: 1,21; 1.24, 2т (12Н, 12Н, СН<sub>3</sub>); 3,95; 3,99, 2м (8Н, 8Н, СН<sub>2</sub>); 5,69 с (8Н, СН); 6,24 с (8Н, *o*-СН<sub>аром</sub> С<sub>6</sub>Н<sub>2</sub>); 6,86 с (8Н, *m*-СН<sub>аром</sub> С<sub>6</sub>Н<sub>2</sub>); 7,23, 7,25, 2д (8Н, 8Н, *o*-СН<sub>аром</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>); 7,28, 7,30, 2д (8Н, 8Н, *m*-СН<sub>аром</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>); 8,45, 8,52 уш. 2с (4Н, 4Н, ОН), 8,64, 8,93 уш. 2с (4Н, 4Н, ОН).
- Спектр ЯМР<sup>31</sup>P, δ<sub>p</sub>, 22,7.

Соединение {**КР4**•(Rh<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>)} (**5**): гексахлоро-μ-{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}диродий(III). Характеристики **5**:

- Состав (%): C<sub>68</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>20</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub>. Найдено, %: С 46,54; Н 4,29; Cl 12,16; Р 6,98; Rh 11,8. Вычислено, %: С 46,50; Н 4,33; Cl 12,14; Р 7,06; Rh 11,74.
- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ/м.д.: 1,25 т (24Н, СН<sub>3</sub>); 3,98 м (16Н, СН<sub>2</sub>); 5,69 с (4Н, СН); 6,18 с (4Н, *o*-СН<sub>аром</sub> С<sub>6</sub>Н<sub>2</sub>); 6,87 с (4Н, *m*-СН<sub>аром</sub> С<sub>6</sub>Н<sub>2</sub>); 7,32 д (8Н, *o*-СН<sub>аром</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>); 7,34 д (8Н, *m*-СН<sub>аром</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>); 8,54 уш. с (8Н, ОН).
- Спектр ЯМР<sup>31</sup>P, δ<sub>p</sub>, 18,32. Масс-спектр: m/z 1755 [MM]<sup>0</sup>.

Соединение {**КР4**•2[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]} (**6**): октаацетато-μ-{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(II). Характеристики **6**:

- Состав (%): C<sub>84</sub>H<sub>100</sub>O<sub>36</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: С 45,32; Н 4,12; Р 6,11; Rh 18,50. Вычислено, %: С 45,40; Н 4,50; Р 5,59; Rh 18,56.
- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ/м.д.: 1.23, 1. 27, 2т (12Н, 12Н, СН<sub>3</sub>); 2.2 с (12Н, <sup>Ac</sup>СН<sub>3</sub>); 2,05 с (12Н, <sup>Ac</sup>СН<sub>3</sub>); 3,95-3,98 м (16Н, СН<sub>2</sub>); 5,67 с (4Н, СН); 6,18 с (4Н, *o*-СН<sub>аром</sub> С<sub>6</sub>Н<sub>2</sub>); 6,87 с (4Н, *m*-СН<sub>аром</sub> С<sub>6</sub>Н<sub>2</sub>); 7,31 д (8Н, *o*-СН<sub>аром</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>); 7,35 д (8Н, *m*-СН<sub>аром</sub>, С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>); 8,36 уш. с (8Н, ОН).
- Спектр ЯМР<sup>31</sup>P, δ<sub>p</sub>, 18,02 м.д.

Соединение {**КР4**•[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]} (**7**): тетраацетато-μ-{(4,6,10,12, 16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетра[пара-(О,О-диэтилфосфоноил)фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)диродий(II). Характеристики **7**:

- Состав (%): C<sub>76</sub>H<sub>88</sub>O<sub>28</sub>P<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub>. Найдено, %: С 52,52; Н 4,98; Р 7,12; Rh 11,59. Вычислено, %: С 51,29; Н 4,95; Р 6,97; Rh 11,59.
- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ/м.д.: 1,25 т (24Н, СН<sub>3</sub>); 2,1 с (12Н, <sup>Ac</sup>СН<sub>3</sub>); 3,98 м (16Н, СН<sub>2</sub>); 5,69 с (4Н, СН); 6,18 с (4Н, *o*-СН<sub>аром</sub> С<sub>6</sub>Н<sub>2</sub>); 6,86 с (4Н, *m*-СН<sub>аром</sub>

$C_6H_2$ ); 7,30, 7,33, 2д (4H, 4H, *o*- $CH_{аром}$ ,  $C_6H_4$ ); 7,36, 7,38 2д (4H, 4H, *m*- $CH_{аром}$ ,  $C_6H_4$ ); 8,52 уш. с (8H, OH).

– Спектр ЯМР<sup>31</sup>P,  $\delta_p$ , 18,90 м.д. Масс-спектр:  $m/z$  1778 [MM]<sup>0</sup>.

Лиганд *транс*-4,4'-бис(диалкоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 или *транс*-ДБКЭ8 (ДБКЭ8) синтезирован авторами работы [38].

Соединение  $\{[Rh_2(AcO)_4]((H_2O)_2(ДБКЭ8))[Rh_2(AcO)_4]\}_n$  (**8**): октаацетато- $\mu$ -{(*транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6(диаква)}тетрародий(II). Характеристики **8**:

– Состав (%):  $C_{44}H_{70}O_{30}P_2Rh_4$ . Найдено, %: C 34,58; H 4,29; P 3,91; Rh 26,62. Вычислено, %: C 34,02; H 4,51; P 3,99; Rh 26,55.

– ЭСП ( $Me_2CO$ ,  $MeOH$ ),  $\lambda_{нм}$ : 220–240, 278, 285 {ПЗМЛ + ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ),  $Rh \rightarrow OH_2$ }; 439 [ $\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(RhO)$ ]; 585 [ $\pi^*(Rh_2) \rightarrow \sigma^*(Rh_2)$ ].

– Спектр ЯМР<sup>1</sup>H ( $Me_2CO-d_6$ ),  $\delta/м.д.$ : 0,84–0,87 м (5H,  $-OCH_2CH_3$ ) 1,21–1,27 м (5H,  $-OCH_2CH_3$ ); 1,632–1,634 д (2H,  $-OCH_2CH_3$ ); 2,15 с (12H,  $CH_3$ ); 2,01 с (12H,  $CH_3$ ); 3,42–3,71 м (8H,  $-OCH_2CH_3$ ; 4H,  $-OCH_2$ ); 4,15–4,19 т (3H,  $-OCH_2$ ); 4,01–4,03 т (3H,  $-OCH_2$ ); 2,84 с (H,  $-OCH_2$ ); 2,41–2,43 м (4H,  $-OCH_2$ ); 2,16 с (H,  $-OCH_2$ ); 6,3–6,6 м (6H, ArH); 4,95 уш. с (4H,  $H_2O$ ).

– ИКС,  $\nu/см^{-1}$ : 3440 (O–H); 2981, 2930 {(CH)<sub>AR</sub>, (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)}; 1637, 1650  $\delta(H_2O)$ ; 1593, 1558, 1511 {(CC)<sub>AR</sub>+ $\nu_{as}(COO)$ }; 1455, 1407 [ $\delta(CH_2)$ +(P–Ar)+ $\nu_s(COO)$ ]; 1362, 1327 { $\omega(CH_2)$ +(P–Ar)}; 1263  $\nu_s(Ar-OC)$ ; 1223 { $\tau(CH_2)$ +(P=O)+ $\nu_{as}(Ar-OC)$ }; 1127  $\nu_{as}(COC)$ ; 1050, 1048  $\delta(CH)^{III}_{AR}$ ; 1023п, 959 { $\nu_s(COC)$  + (CC)<sub>CR</sub>+ $\rho(CH_2)$ }; 867 { $\nu_{пульс}$ ,  $\rho(CH_2)$  + (CO)}; 793 (P–C); 763, 675, 644  $\delta(CH)^{HIII}_{AR}$ + $\delta(OCO)_{AcO}$ ; 611, 582, 553, 487, 465, 414 { $\delta(COC)$  +  $\delta(CCO)$ }; 524, 502 { $\delta(ArPO)$  +  $\delta(CPO)$ }; 440 (Rh–O)<sub>P=O</sub>; 343  $\nu_s(Rh-O)$  382  $\nu_{as}(Rh-O)$ . СКР,  $\nu/см^{-1}$ : 349, 300  $см^{-1}$  (Rh–Rh).

– Спектр ЯМР<sup>31</sup>P,  $\delta_p$ , 18,01 м.д. Масс-спектр:  $m/z$  1555 [MM–2H<sub>2</sub>O+K]<sup>+</sup>.

Соединение  $\{[RhCl_4(OH_2)]((H_3O^+)_2(ДБКЭ8))[RhCl_4(OH_2)]\}_n$  (**8a**): октахлородиаква- $\mu$ -{*транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6(дигидроксония)}диродий(III). Характеристики **8a**:

– Состав (%):  $C_{28}H_{52}Cl_8O_{16}P_2Rh_2$ . Найдено, %: C 28,19; H 4,39; Cl 23,50; P 5,24; Rh 17,32. Вычислено, %: C 28,09; H 4,35; Cl 23,75; P 5,18; Rh 17,22.

– ЭСП ( $Me_2CO$ ,  $MeOH$ ),  $\lambda_{нм}$ : 276, 283 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ); 430, 450, 470, 510, 530 {перенос заряда или ПЗ, (d–d)}.

– Спектр ЯМР<sup>1</sup>H ( $Me_2CO-d_6$ ),  $\delta/м.д.$ : 0,86–0,89 м (5H,  $-OCH_2CH_3$ ); 1,209–1,27 м (5H,  $-OCH_2CH_3$ ); 1,632–1,634 д (2H,  $-OCH_2CH_3$ ); 2,87 с (H,  $-OCH_2$ ); 2,46–2,44 м (4H,  $-OCH_2$ ); 2,18 с (H,  $-OCH_2$ ); 3,45–3,74 м (8H,  $-OCH_2CH_3$ ; 4H,  $-OCH_2$ ); 4,04–4,06 т (3H,  $-OCH_2$ ); 4,19–4,21 т (3H,  $-OCH_2$ ); 6,6–6,9 м (6H, ArH); 10,87 уш. с (6H,  $H_3O^+$ ).

– ИКС,  $\nu/см^{-1}$ : 3190, 3210 { $\nu_1+\nu_2$  от ( $H_3O^+$ )}; 2978, 2933 {(CH)<sub>AR</sub>, (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)}; 1990, 2000; 1737, 1710 { $2\nu_2$ ,  $\nu_4$  от ( $H_3O^+$ )}; 1588, 1514 (CC)<sub>AR</sub>; 1440, 1415 { $\delta(CH_2)$  + (P–Ar)}; 1357, 1325 { $\omega(CH_2)$  + (P–Ar)}; 1263  $\nu_s(Ar-OC)$ ; 1224 { $\tau(CH_2)$  + (P=O) +  $\nu_{as}(Ar-OC)$ }; 1126  $\nu_{as}(COC)$ ; 1044  $\delta(CH)^{III}_{AR}$ ; 1020п, 962 { $\nu_s(COC)$  + (CC)<sub>CR</sub>+ $\rho(CH_2)$ }; 846 { $\nu_{пульс}$ ,  $\rho(CH_2)$ + (CO)}; 787 (P–C); 700

$\delta(\text{CH})^{\text{HPII}}_{\text{AR}}$ ; 626,581,554, 427, 414  $\{\delta(\text{COC}) + \delta(\text{CCO})\}$ ; 512  $\{\delta(\text{ArPO}) + \delta(\text{CPO})\}$ ; 443 (Rh–O)<sub>p=O</sub>; 329 (Rh–Cl<sub>term</sub>).

– Спектр ЯМР<sup>31</sup>P,  $\delta_p$ , 14,79 м.д. Масс-спектр:  $m/z$  1197 [MM–2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>+K]<sup>+</sup>.

Лиганды *цис*-4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6} или *цис*-ДБКЭ9 (ДБКЭ9) и *цис*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6} или *цис*-ДБКЭ10 (ДБКЭ10) синтезированы согласно [39], физико-химические характеристики которых совпадают с литературными данными [39].

Соединение {ДБКЭ9·[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]·ДБКЭ9}<sub>n</sub>·(n+2)H<sub>2</sub>O·nEtOH (9): *цис*-ди{4,3'-бис(динитро)бифенил-18-краун-6}- $\mu$ -тетраацетатодиродий(II).

Характеристики 9:

– Состав (%): C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>28</sub>Rh<sub>2</sub>. Найдено, %: C 42,12; H 4,11; N 4,09; Rh 15,31. Вычислено, %: C 42,92; H 4,17; N 4,17; Rh 15,35.

– ЭСП (нитрометан или MeNO<sub>2</sub>),  $\lambda/\text{нм}$ : 302 (нитрогруппа); 342 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ); 585, 530 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ]; 460, 446 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-O})$ ].

– Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (CHCl<sub>3</sub>-d),  $\delta/\text{м.д.}$ : 2,05 с (12H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 2,15 с (–OCH<sub>2</sub>; 2H); 2,41–2,48 м (–OCH<sub>2</sub>; 8H); 2,64 с (–OCH<sub>2</sub>; 2H); 3,82–3,89 м (–OCH<sub>2</sub>; 8H); 4,16–4,18 т (6H; –OCH<sub>2</sub>); 4,06–4,08 т (–OCH<sub>2</sub>; 6H); 6,8–7,5 м (12H, ArH).

– ИКС,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : широкий колебат. контур (3750–3600); 3415 (OH); 29233, 2823  $\delta(\text{CH}_2)$ ; 2354 ш.п. – водород. связи; 1646; 1589, 1552, 1516, 1480 [(CC)<sub>AR</sub> +  $\nu_{\text{AS}}(\text{COO})$  +  $\nu_{\text{AS}}(\text{NO}_2)$ ]; 1455  $\delta(\text{CH}_2)$  +  $\nu_{\text{S}}(\text{COO})$ ; 1342  $\omega(\text{CH}_2)$ ; 1250 [ $\tau(\text{CH}_2) + \nu_{\text{S}}(\text{NO}_2)$ ]; 1278  $\nu_{\text{S}}(\text{Ar-O})$ ; 1234  $\nu_{\text{AS}}(\text{Ar-O})$ ; 1138, 1097, 1057 [ $\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}$ ,  $\nu_{\text{AS}}(\text{COC})$ , (CC)<sub>CR</sub>]; 997, 980, 972, 929 [ $\nu_{\text{S}}(\text{COC})$  + (CC)<sub>CR</sub> +  $\rho(\text{CH}_2)$  + (C–N)]; 900, 875, 807, 804 [ $\nu_{\text{пульс}}$ ,  $\rho(\text{CH}_2)$  + (CO) + (C–N)]; 744, 723, 655, 593 [ $\delta(\text{CH})^{\text{HPII}}_{\text{AR}}$  + (C–N) +  $\delta(\text{COC})$  +  $\delta(\text{OCO})_{\text{AcO}}$ ]; 398 (Rh–O)<sub>нитро.</sub>; 382  $\nu_{\text{as}}(\text{Rh-O})$ ; 332  $\nu_{\text{S}}(\text{Rh-O})$ . СКР,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 347 (Rh–Rh).

Соединение {ДБКЭ10·[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]·ДБКЭ10}<sub>n</sub>·(n+2)H<sub>2</sub>O·nEtOH (10): *цис*-ди-{4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6}- $\mu$ -тетраацетатодиродий(II).

Характеристики 10:

– Состав (%): C<sub>48</sub>H<sub>64</sub>N<sub>4</sub>O<sub>20</sub>Rh<sub>2</sub>. Найдено, %: C 47,08; H 5,19; N 4,53; Rh 16,85. Вычислено, %: C 47,14; H 5,24; N 4,58; Rh 16,86.

– ЭСП (MeNO<sub>2</sub>),  $\lambda$ , нм: 240, 300 (ПЗМЛ); 310 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ); 570, 535 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ], 465, 440 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh-O})$ ].

– Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (CHCl<sub>3</sub>-d),  $\delta$ , м.д.: 2,09 с (12H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 2,19 с (–OCH<sub>2</sub>; 2H); 2,39–2,46 м (–OCH<sub>2</sub>; 8H); 2,74 с (–OCH<sub>2</sub>; 2H); 3,82–3,89 м (–OCH<sub>2</sub>; 8H); 3,98–4,01 т (–OCH<sub>2</sub>; 6H); 4,06–4,08 т (–OCH<sub>2</sub>; 6H); 6,05–6,51 м (12H, ArH); 7,19–7,43 м (8H, NH<sub>2</sub>).

– ИКС,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3358  $\nu_{\text{AS}}(\text{NH})$ ; 3289  $\nu_{\text{S}}(\text{NH})$ ; 3092  $\nu(\text{CH}_2)_{\text{AR}}$ ; 2853, 2725  $\delta(\text{CH}_2)$ ; 1627; 1589, 1522, 1509 [ $\delta(\text{NH}_2)$  +  $\nu(\text{CC})_{\text{AR}}$  +  $\nu_{\text{AS}}(\text{COO})$ ]; 1485, 1456, 1415  $\delta(\text{CH}_2)$  +  $\nu_{\text{S}}(\text{COO})$ ; 1390, 1365 [ $\omega(\text{CH}_2)$  +  $\omega(\text{NH}_2)$ ]; 1290; 1280  $\tau(\text{CH}_2)$  + (C–N); 1239  $\nu_{\text{S}}(\text{Ar-O})$ ; 1190  $\nu_{\text{AS}}(\text{Ar-O})$ ; 1140, 1120, 1100, 1066; 1064, 1038 [ $\delta(\text{CCH})_{\text{AR}}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$  +  $\tau(\text{NH}_2)$ , (CC)<sub>CR</sub>,  $\delta(\text{CCH})$ ]; 999, 989, 960, 939, 910 [ $\nu_{\text{S}}(\text{COC})$  + (CC)<sub>CR</sub> +  $\rho(\text{CH}_2)$  +  $\tau(\text{NH})$ ]; 860, 835, 806, 786, 760 [ $\nu_{\text{пульс}}$ ,  $\rho(\text{CH}_2)$  + (CO) +  $\delta(\text{CH})^{\text{HPII}}_{\text{AR}}$ ]; 412 (Rh–N); 387  $\nu_{\text{as}}(\text{Rh-O})$ ; 335  $\nu_{\text{S}}(\text{Rh-O})$ . СКР,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 347 (Rh–Rh).

Лиганды **КР11–КР13** синтезированы авторами работ [40–41].

Соединение  $\{ \text{КР11} \cdot 4[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4] \}$  (**11**): гексадекацетато- $\mu$ -{4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-2,8,14,20-тетраakis(4-диметиламино)фенилпентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,14</sup>.1<sup>10,15</sup>]-октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)} октародий(II). Характеристики **11**:

- Состав (%): C<sub>92</sub>H<sub>100</sub>N<sub>4</sub>O<sub>40</sub>Rh<sub>8</sub>. Найдено, %: C 40,47; H 3,81; N 2,05; Rh 30,21. Вычислено, %: C 40,53; H 3,67; N 2,06; Rh 30,25.
- ЭСП (MeOH, DMSO),  $\lambda/\text{нм}$ : 230, 245, 288, 295 ( $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетрамер (тетр.); 363, 398 (ПЗ); 470 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \delta^*(\text{RhO})$ ]; 535, 500 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ].
- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta/\text{м.д.}$ : 2,05 с (24H, CH<sub>3</sub>-N-C<sub>аром</sub>); 2,09–2,15 м (24H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 2,2–2,3 м (24H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 5,9–6,7 {(уш.с. 4H, CH), (уш.с. 4H, м-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), (уш.с. 4H, о-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}; 6,60 д (8H, м-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,67 д (8H, о-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).
- ИКС, область 500–100 см<sup>-1</sup>,  $\nu$ : 450 (Rh–O)<sub>REZ</sub>; 344  $\nu_s$ (Rh–O); 382  $\nu_{as}$ (Rh–O). СКР,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 305, 345 (Rh–Rh).

Соединение  $\{ 4\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{КР12} \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4] \}$  (**12**): октацетатотетрадиметилкетон {4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраakisдиметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]-октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)} тетрародий(II).

Характеристики **12**:

- Состав (%): C<sub>96</sub>H<sub>124</sub>N<sub>4</sub>O<sub>28</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: C 51,87; H 5,59; N 2,50; Rh 18,37. Вычислено (%): C 52,55; H 5,66; N 2,55; Rh 18,8.
- ЭСП (MeOH, DMSO),  $\lambda/\text{нм}$ : 233, 275, 290 { $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.}; 310, 340, 385 (ПЗ); 435, 460, 485 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{RhO})$ ,  $\sigma^*(\text{RhN})$ ]; 560, 570, 580 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ].
- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta/\text{м.д.}$ : 2,01–2,09 м (24H, CH<sub>3</sub>-N-C); 2,12 с (12H, C<sub>аром</sub>-CH<sub>3</sub>); 2,05–2,6 м (24H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>; 24H, <sup>Me2CO</sup>CH<sub>3</sub>); 3,3–3,6 м (8H, C<sub>аром</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 5,9–6,7 {(уш.с. 4H, CH), (уш.с. 4H, м-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}; 6,60 д (8H, м-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,67 д (8H, о-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8,1 уш.с (4H, OH); 7,55 уш.с (4H, OH).
- ИКС, область 500–100 см<sup>-1</sup>,  $\nu$ : 412 (Rh–N); 344  $\nu_s$ (Rh–O); 382  $\nu_{as}$ (Rh–O). СКР,  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 300, 350 (Rh–Rh).

Соединение  $\{ 4\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{КР13} \cdot 2[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4] \}$  (**13**): октацетатотетрадиметилкетон {4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетрааксидиэтиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,14</sup>.1<sup>10,15</sup>]-октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)} тетрародий(II).

Характеристики **13**:

- Состав (%): C<sub>100</sub>H<sub>132</sub>N<sub>4</sub>O<sub>28</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: C 53,35; H 5,81; N 2,44; Rh 18,25. Вычислено, %: C 53,38; H 5,87; N 2,49; Rh 18,33.
- ЭСП (MeOH, DMSO),  $\lambda/\text{нм}$ : 235, 255, 270, 290 ( $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 310, 340, 385 (ПЗ); 440, 455, 470 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{RhO})$ ,  $\sigma^*(\text{RhN})$ ]; 550, 570, 585 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ].
- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta/\text{м.д.}$ : 0,70–0,98 м (24H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,0–2,1 м (16H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,2–2,6 м (24H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>; 24H, <sup>Me2CO</sup>CH<sub>3</sub>); 3,65–3,75 м (8H, C<sub>аром</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 5,7–6,6 {(уш.с. 4H, CH), (уш.с. 4H, м-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}; 6,60 д

(8H, *m*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,67 д (8H, *o*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,87 с (4H, *n*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,40 уш. с (4H, OH); 7,90 уш. с (4H, OH).

– ИКС, область 500–100 см<sup>-1</sup>, ν: 419 (Rh–N); 346 ν<sub>s</sub>(Rh–O); 385 ν<sub>as</sub>(Rh–O). СКР, ν/см<sup>-1</sup>: 302, 348 (Rh–Rh).

Соединение {**КР12**·4[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]·4EtOH} (**14**) или тетраэтанолгексадекаацетато{4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраakis-диметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-фенил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,14</sup>.1<sup>10,15</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}октародий(II).

Характеристики **14**:

– Состав (%): C<sub>104</sub>H<sub>140</sub>N<sub>4</sub>O<sub>44</sub>Rh<sub>8</sub>. Найдено, %: C 41,99; H 4,65; N 1,9; Rh 27,78. Вычислено, %: C 41,99; H 4,71; N 1,88; Rh 27,73.

– ЭСП (MeOH, DMSO), λ/нм: 235, 270, 290 {n→π\*, π→π\*, тетр.}; 310, 340, 385 (ПЗ); 475 [π\*(Rh<sub>2</sub>)→σ\*(RhO), σ\*(RhN)]; 505 [π\*(Rh<sub>2</sub>)→σ\*(Rh<sub>2</sub>)].

– Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ/м.д.: 2,0–2,15 м (24H, CH<sub>3</sub>–N–C; 12H, <sup>Et</sup>CH<sub>3</sub>); 2,2–2,3 м (48H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 3,1–3,9 м (8H, C<sub>аром</sub>–CH<sub>2</sub>–N; 8H, <sup>Et</sup>CH<sub>2</sub>); 5,9–6,7 {(уш. с., 4H, CH), (уш. с., 4H, *m*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}; 6,60 д (8H, *m*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,67 д (8H, *o*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,87 с (4H, *n*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,9–8,5 уш. м (12H, OH).

– ИКС, область 600–100 см<sup>-1</sup>, ν: 520 (RhO)<sub>EtO</sub>; 410 (Rh–N); 347 ν<sub>s</sub>(Rh–O); 353, 382 ν<sub>as</sub>(Rh–O). СКР, ν/см<sup>-1</sup>: 302, 348 (Rh–Rh).

Соединение {**КР13**·4[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]·4EtOH} (**15**): тетраэтанолгексадекаацетато-{4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетраakis-диэтиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-фенил]-пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен}октародий(II).

Характеристики **15**:

– Состав (%): C<sub>112</sub>H<sub>156</sub>N<sub>4</sub>O<sub>44</sub>Rh<sub>8</sub>. Найдено, %: C 43,85; H 5,26; N 1,98; Rh 26,72. Вычислено, %: C 43,58; H 5,06; N 1,82; Rh 26,72.

– ЭСП (MeOH, DMSO), λ/нм: 235, 255, 270, 290 (n→π\*, π→π\*, тетр.); 310, 340, 385 (ПЗ); 470 [π\*(Rh<sub>2</sub>)→σ\*(RhO), σ\*(RhN)]; 500 [π\*(Rh<sub>2</sub>)→σ\*(Rh<sub>2</sub>)].

– Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ/м.д.: 0,75–1,1 м (24H, N–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,3–1,5 м (12H, <sup>Et</sup>CH<sub>3</sub>); 2,0–2,1 м (16H, N–CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2,2–2,3 м (48H, <sup>Ac</sup>CH<sub>3</sub>); 3,1–3,94 м (8H, C<sub>аром</sub>–CH<sub>2</sub>–N; 8H, <sup>Et</sup>CH<sub>2</sub>); 5,7–6,6 {(уш. с. 4H, CH), (уш. с. 4H, *m*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)}; 6,60 д (8H, *m*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6,67 д (8H, *o*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,87 с (4H, *n*-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,5–7,8 уш. с (12H, OH).

– ИКС, область 600–100 см<sup>-1</sup>, ν: 528 (Rh–O)<sub>EtO</sub>; 415 (Rh–N); 347 ν<sub>s</sub>(Rh–O); 357, 386 ν<sub>as</sub>(Rh–O). СКР, ν/см<sup>-1</sup>: 300, 340 (Rh–Rh).

Соединение {**КР12**·4[Rh<sup>III</sup>(O<sub>2</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>(Cl<sup>-</sup>)]} (**16**): октахлоротетрапероксо{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетрааксидиметиламинометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло-[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III).

Характеристики **16**:

– Состав (%): C<sub>68</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>8</sub>O<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: C 42,98; H 3,98; Cl 14,98; N 3,00; Rh 22,00. Вычислено, %: C 42,95; H 4,00; Cl 14,95; N 2,95; Rh 21,68.

– ЭСП (MeOH, DMSO), λ/нм: 230, 245, 280 (n→π\*, π→π\*, тетр.); 310, 360, 380 (ПЗ)?; 400; 460, 500 (ПЗМЛ).

- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ/м.д.: 2,09–2,12 м (24H, CH<sub>3</sub>-N-C); 2,15 с (12H, C<sub>аром</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,61–3,85 м (8H, C<sub>аром</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 5,89–5,92 (уш.с. 4H, CH), 6,23–6,27 (уш.с. 4H, м-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,60 д (8H, м-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,67 д (8H, о-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7,55 уш. с (8H, OH).

- ИКС, область 500–100 см<sup>-1</sup>, ν: 425 (Rh-N); 333 (Rh-Cl<sub>term</sub>).

Соединение {KR12·[Rh<sub>4</sub>Cl<sub>12</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] } (17) или тетраакваоктахлоро-μ-тетрахлоро{(4,6,10,12,16,18,22,24-октагидрокси-5,11,17,23-тетрааксидиметил-аминометил-2,8,14,20-тетра[пара-толил]пентацикло[19.3.1.1<sup>3,7</sup>.1<sup>9,13</sup>.1<sup>15,19</sup>]октакоза-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-додекаен)}тетрародий(III).

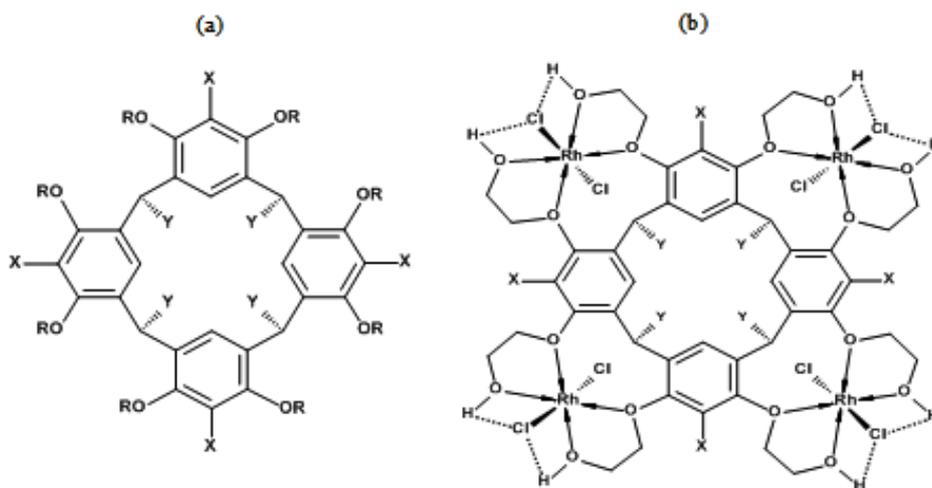
Характеристики 17:

- Состав (%): C<sub>68</sub>H<sub>84</sub>Cl<sub>12</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Rh<sub>4</sub>. Найдено, %: С 41,16; Н 4,29; Cl 21,57; N 2,89; Rh 20,83. Вычислено, %: С 41,08; Н 4,23; Cl 21,45; N 2,82; Rh 20,75.
- ЭСП (MeOH, DMSO), λ/нм: 230, 245, 260, 280 (n→π\*, π→π\*, тетр.); 310, 340, 360, 380, 505 (ПЗ, d-d).
- Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>), δ/м.д.: 2,01–2,1 м (24H, CH<sub>3</sub>-N-C); 2,15 с (12H, C<sub>аром</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,61–3,85 м (8H, C<sub>аром</sub>-CH<sub>2</sub>-N); 4,67–5,39 м уш (8H, H<sub>2</sub>O); 5,89–5,92 (уш.с. 4H, CH), 6,23–6,27 (уш.с. 4H, м-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>); 6,60 д (8H, м-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6,67 д (8H, о-CH<sub>аром</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7,55 уш. с (8H, OH).
- ИКС, область 500–100 см<sup>-1</sup>, ν: 490, 470 (Rh-O)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 418 (Rh-N); 340, 332 (Rh-Cl<sub>term</sub>); 290, 285 (Rh-μ-Cl).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние природы растворителя

КР при взаимодействие с растворителями образует частицы разнообразного состава и строения. Например, КРЗ, представляющий окта-2-гидроксиэтилированное производное каликс[4]резорцина (рис. 1а), формирует в различных растворителях частицы разного размера, что является важным фактором при взаимодействиях макрогетероциклов на каликсерезорциновой основе с другими соединениями.



**Рис. 1.** Структурная формула КРЗ: Y= C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; X= H; R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, конформация «конус», rccc-изомер (а); структурная формула 3 по данным физико-химических исследований (б)

**Fig. 1.** Structural formula of KR3: Y= C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; X= H; R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, cone conformation, rccc-isomer (а); structural formula 3 according to physical and chemical studies (б)

Исследования методом ДСР (табл. 1) показали, что **КРЗ** в  $CCl_4$  самоассоциируется, формируя агрегаты со средним гидродинамическим радиусом от 200 нм до 9000 нм вне зависимости от концентрации раствора, что позволяет отнести систему к микрогетерогенным. При этом для большинства концентраций (табл. 1) наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам ( $D_1$  и  $D_2$ ). Близкие результаты получены в  $CHCl_3$ . Изменение размеров агрегатов связано с непрерывной диссоциацией и ассоциацией молекул в растворе.

**Таблица 1.** Результаты распределения частиц по размерам (D) в  $CCl_4$  для **КРЗ**

**Table 1.** Results of particle size distribution (D) in  $CCl_4$  for **KR3**

| Концентрация ( $C_{KR3}$ ), М | $D_1$ , нм                   | $D_2$ , нм       |
|-------------------------------|------------------------------|------------------|
| $1 \cdot 10^{-3}$             | 270-400 (36%)                | 2080-3400 (64%)  |
| $0,5 \cdot 10^{-3}$           | 150-270 (8%); 780-1600 (72%) | 5400-8800 (20%)  |
| $0,25 \cdot 10^{-3}$          | 374-660 (16%)                | 8000-1000 (84%)  |
| $1 \cdot 10^{-4}$             | 1076-1480 (92%)              | 8500-1000 (8%)   |
| $0,5 \cdot 10^{-4}$           | 200-310 (27%)                | 7651-10000 (73%) |
| $0,25 \cdot 10^{-4}$          | 390-485 (23%)                | 7990-10000 (77%) |
| $1 \cdot 10^{-5}$             | 304-480 (15%)                | 2300-4000 (85%)  |

При смене растворителя на DMSO или  $Me_2CO$  результат изменяется следующим образом: 22% частиц имеют размер от 64 нм до 110 нм, что значительно меньше, чем размеры частиц в  $CCl_4$  или  $CHCl_3$ . Следовательно, в DMSO или  $Me_2CO$  часть агрегатов находятся в наноразмерной области. Очевидно, это связано с природой растворителей, что влияет на ассоциацию и диссоциацию молекул. Как показали исследования, значительное влияние на образование стабильных продуктов, выход, состав и строение в реакциях с **КРЗ**, оказывает природа растворителя [12, 19] (табл. 2).

**Таблица 2.** Условия синтеза и некоторые характеристики продукта **3**

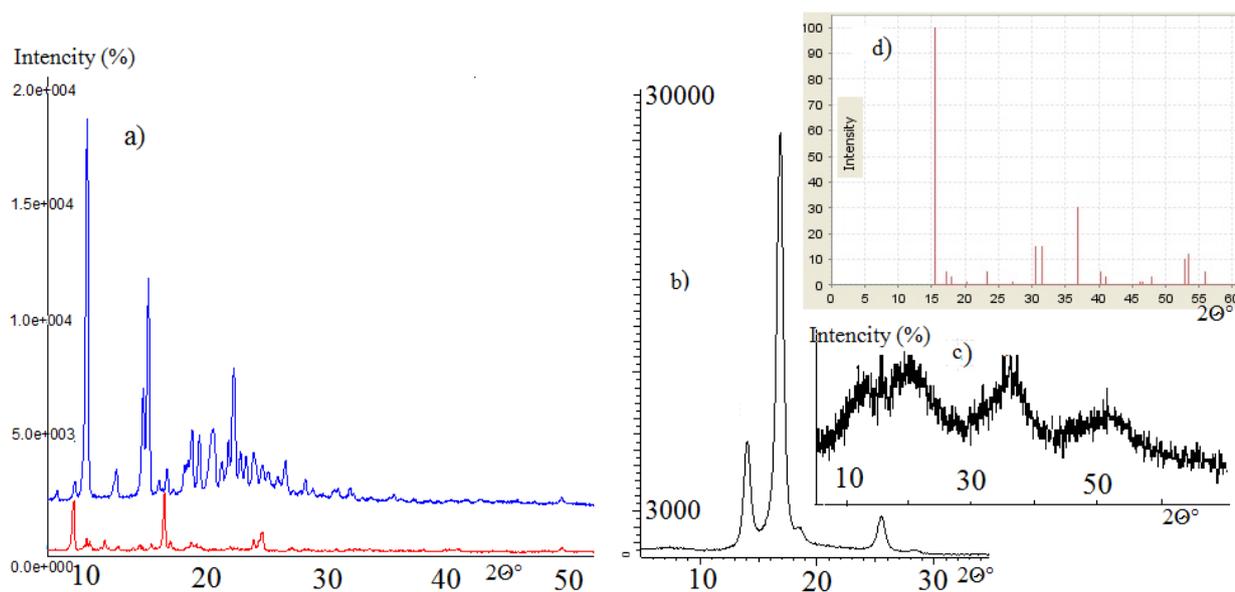
**Table 2.** Synthesis conditions and some characteristics of the product **3**

| Условия синтеза                                      | Реакция I: продукт <b>3а</b>   | Реакция II: продукты <b>3б</b> , <b>3в</b> |                                    |
|--|--|--|------------------------------------|
| соотношение <b>1:КРЗ</b>                             | аргон, 8: 1 и 4: 1   | аргон, 8: 1 и 4: 1                         |                                    |
| <b>1</b> растворяем в                                | $Me_2CO$ (раствор)   | $Me_2CO$ (раствор)                         |                                    |
| <b>КРЗ</b> растворяем в                              | $Me_2CO$ (суспензия)   | $CHCl_3$ (раств.)                          |                                    |
| Время перемешивания и нахождения в реакционной среде | 1,5ч и 60ч   | 1,5ч и 60ч.                                |                                    |
| T процесса, °С,                                      | 50-54  | 50-54                                      |                                    |
| Выход, %   | 40-45  | <b>3б</b> – 17                             | <b>3в</b> – 25.                    |
| Условия выделения продукта                           | Осадок   | Осадок                                     | Выделен из $C_6H_6$ при T ниже 0°С |
| $T_{пл.}/T_{разл.}$ , °С                             | 195/236  | 195/236                                    | 195/236                            |
| Цвет   | темно-розовый  | темно-розовый                              |                                    |
| <b>Свойства продукта 3</b>                           | $\chi$ ( $S \cdot 10^{-6}/cm$ ); ЭПР; ЭСП ( $MeOH_{безвод}$ ), $\lambda_{max}$ , нм  |  |                                    |
|  | 20–22 в $MeOH$ (для $MeOH$ : 5–8); диамагнитный; 230–220, 245, 265, 290, 310, 410, 440, 460 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), ПЗ, (d–d) |  |                                    |

Условия синтеза и выход продукта **3** в  $\text{Me}_2\text{CO}$  (**реакция I**) и в смешанной ( $\text{Me}_2\text{CO}+\text{CHCl}_3$ ) среде (**реакция II**) примерно одинаковы. Однако условия выделения **3** в твердую фазу различаются (табл. 2). Вышеприведенные результаты могут быть использованы при выделении родия из сложных органических промышленных сред.

### Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции

Для подтверждения образования индивидуального соединения проведено сравнительное исследование соединений **1**, **KP3** и **3** методом рентгеновской дифракции (рис. 2а–2д) [18]. На дифрактограмме **1** в инертной атмосфере (рис. 2б) наблюдаются отчетливые пики с наиболее интенсивными интерференционными пиками в области углов рассеяния  $2\theta$   $14^\circ$ ,  $17^\circ$  и  $25,5^\circ$ . На дифрактограмме соединения **KP3** наиболее интенсивные интерференционные пики наблюдаются в области углов рассеяния  $2\theta$   $10^\circ$  и  $15^\circ$  (рис. 2а, синяя кривая). В угловом диапазоне  $18\text{--}30^\circ$  интерференционная картина также достаточно активная с большим числом пиков, но менее интенсивных.



**Рис. 2.** Экспериментальные дифрактограммы образцов: (а) продукт **3** – красная, соединение **KP3** – синяя; (б) соединения **1** с использованием инертной атмосферы в пленке; (с) соединения **1** в атмосфере воздуха; (д) для  $\text{RhCl}_3$  (International Centre for Diffraction/All rights reserved (интенсивные пики –  $15,5^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $36^\circ$ ). Съемка для **KP3**, **1**, **3** при неподвижных образцах, кривые сдвинуты друг относительно друга по оси интенсивностей для наглядности (ось  $\theta_y$  – интенсивность в относительных единицах, ось  $\theta_x$  – угол рассеяния,  $2\theta$ , град) [19]

**Fig. 2.** Experimental diffraction patterns of samples: (a) product **3** – red, compound **KP3** – blue; (b) compound **1** using an inert atmosphere in the film; (c) compound **1** in air; (d) for  $\text{RhCl}_3$  (International Centre for Diffraction/ All rights reserved (intense peaks –  $15,5^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $36^\circ$ ). Shooting for **KP3**, **1**, **3** with stationary samples, the curves are shifted relative to each other along the intensity axis for clarity ( $\theta_y$  axis – intensity in relative units,  $\theta_x$  axis – scattering angle,  $2\theta$ , deg)

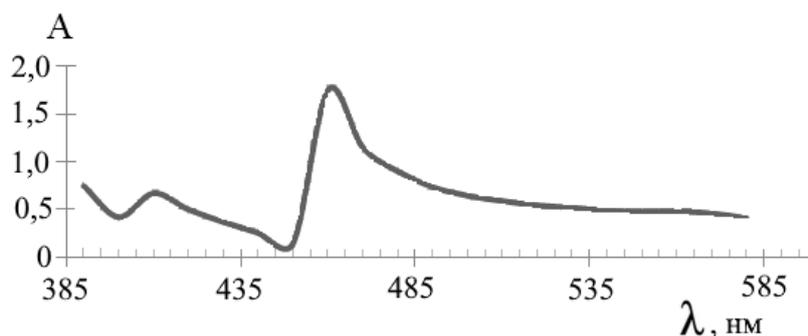
Дифрактограмма продукта **3** (рис. 1а, красная кривая) отличается существенно по числу и положению интерференционных пиков от таковых для чистых компонентов (**1** и **KP3**): наиболее интенсивные интерференционные

пики находятся в области углов рассеяния  $2\theta$   $5^\circ$  и  $18^\circ$ , однако, во всем угловом диапазоне  $2\theta$   $4^\circ$ – $30^\circ$  наблюдаются малоинтенсивные, но отчетливые пики. На дифрактограммах всех исследованных образцов наблюдаются хорошо выраженные, (хотя и уширенные) рефлексы, характерные для упорядоченных кристаллических структур, в которых реализуется дальний порядок.

Таким образом, механохимическое активирование смеси **КРЗ** и **1** в растворе приводит не только к гомогенному распределению обеих компонент в массе (о чем свидетельствует отсутствие интерференционных пиков, характерных для чистых компонент), но и к образованию нового устойчивого соединения **3**.

### Степень окисления ионов родия

Еще одним важным вопросом является степень окисления ионов родия в соединении **3**. Поскольку **КР** имеют протяженную систему  $\pi$ -связей, то они могут осуществлять внутри- и межмолекулярное перераспределение электронной плотности. Из сравнения данных ЭСП соединений **КРЗ** ( $\lambda_{\max} \sim 220$ – $241$ ,  $233$ ,  $237$ ,  $241$ ,  $284$ ,  $288$  нм) [42], **1** [31] и **3** следует, что полоса поглощения (d–d) переходов в ЭСП продукта **3**, расщепленная на триплет (410, 440, 460 нм), характерна для низкоспиновой шестикоординационной конфигурации Rh(III) [31] (рис. 3).



**Рис. 3.** Электронный спектр поглощения **3** в области 385–585 нм (в MeOH безвод)

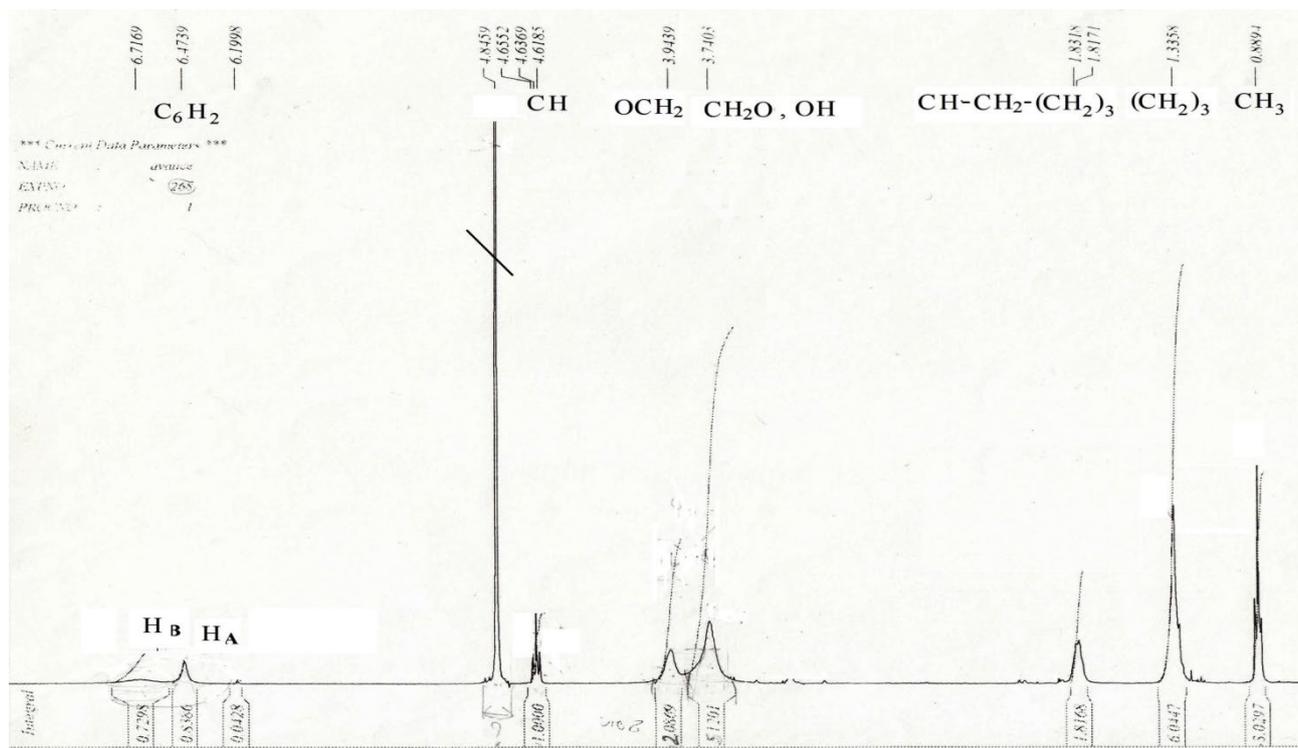
**Fig. 3.** Electronic absorption spectrum **3** in the region 385–585 nm (in MeOH anhydrous)

Результаты по ЭСП для соединения **3** подтверждаются ИКС и СКР в длинноволновой области, представленные ранее подробно в [25]. Частоты связи (Rh–Cl<sub>term</sub>) в ИКС и СКР в соединении **3** находятся в области, характерной для соединений Rh(III) ~ соответственно  $332$  и  $345$   $\text{cm}^{-1}$ , указывая также на сохранение степени окисления Rh(III). Очевидно, стабильности электронного состояния Rh(III) способствует стерический фактор, создаваемый пространственно объемной и жесткой каликсерезорциновой матрицей. Кроме того, в длинноволновой области ИКС наблюдаются частоты  $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{O-AR}}$ ,  $\nu(\text{Rh}-\text{O})_{\text{OH}} \sim 555$ ,  $428$   $\text{cm}^{-1}$ . Таким образом, можно заключить, что продукт **3** является диамагнитным соединением, содержащим ионы Rh(III). В координационном полиэдре ионы Rh(III) связаны с хлорид-ионами, с атомами кислорода арильных и гидроксильных групп. Ионы Rh(III) располагаются внешнесферно по отношению к каликсерезорциновой структуре. На данный факт, например,

указывают более низкие  $T_{пл.}/T_{разл.}$  соединения **3** (195°C/236°C) по сравнению с т.пл. **КР3** (256°C).

### Структурная формула продукта **3**

В [25] подробно рассмотрен выбор структурной формулы продукта **3** на основе совокупности физико-химических данных и результатов колебательной спектроскопии, ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии и квантовохимического моделирования. В составе соединения **3** также как и в **КР3** присутствуют все восемь группировок –OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, поскольку анализ относительных интенсивностей полос (рис. 4) групп функциональных группировок –O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH показал, что соотношение интегральных интенсивностей групп –OCH<sub>2</sub>– к группам –CH<sub>2</sub>O– и –OH равно ~ 2: 3.



**Рис. 4.** ЯМР<sup>1</sup>H спектр соединения **3** в MeOH безвод, внешний стандарт – TMS

**Fig. 4.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **3** in MeOH anhydrous, external standard – TMS

В колебательных спектрах соединения **3** присутствуют все полосы поглощения каликсрезорциновой структуры и оксиэтилированных фрагментов (см. *эксп. часть*). При переходе от **КР3** к **3** наблюдаются изменения в характере полос поглощения и частотах колебаний функциональных групп, связанных с арильными кольцами, образующими каликсрезорциновую структуру, например,  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{C}_{AR}-\text{O})$ ,  $\{\nu(\text{CCC})_{AR}, \nu(\text{C-C}), \nu(\text{C}_{AR}-\text{O}), \nu(\text{CH})_{CH}, \delta(\text{CH})_{AR}^{пл}\}$  и т.д., что связано с образованием связей по группам [–O–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–OH], введенным в резорциновые фрагменты верхнего обода лиганда.

Совокупность физико-химических результатов свидетельствует в пользу присутствия в структуре соединения **3** связей Rh–O, также межмолекулярных водородных связей (ММВС) и внутримолекулярных водородных связей

(ВМВС). Очевидно, что координационные узлы представлены октаэдрическими моноядерными хлорокомплексами Rh(III) с внешнесферной координацией по отношению к калексрезорциновой матрице (рис. 1b).

Согласно стереохимическим воззрениям [43], двугранный угол, образуемый ароматической связью C=C, которая находится рядом с кислородом и связью C–O, соединяющейся с ароматическим кольцом, обычно близок к  $0^\circ$  или к  $180^\circ$ , что происходит из-за сопряжения неподеленных электронных пар кислорода с ароматическим циклом. По этой причине ионы родия могут координировать окси- и гидроксиэтильные атомы кислорода лишь соседних резорциновых фрагментов тетрамерной структуры **КРЗ**. Расчет показал [25], что значения двугранных  $\angle$  OCCO при связях C–C и C–O во всех четырех фрагментах верхнего обода молекул **КРЗ** и **З** примерно одинаковы и близки к  $180^\circ$  (см. *эксп. часть*), что предполагает и подтверждает координацию к иону родия окси- и гидроксиэтильных атомов кислорода соседних резорциновых фрагментов тетрамера с сохранением конформации «конус». Соединение **З** можно охарактеризовать как хелатный комплекс, который является симметричным тетраядерным диамагнитным родиокавитандом, образуемым дихлородигидроксодиоксоэтильными комплексами Rh(III) (рис. 1b). В то же время продукты взаимодействия **З** с 18CR6 и DB18CR6 в ацетонитриле MeCN, Me<sub>2</sub>CO, бутаноле n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH существуют только в растворе [44]. С увеличением температуры процесса наблюдается образование трудноразделимых многокомпонентных продуктов.

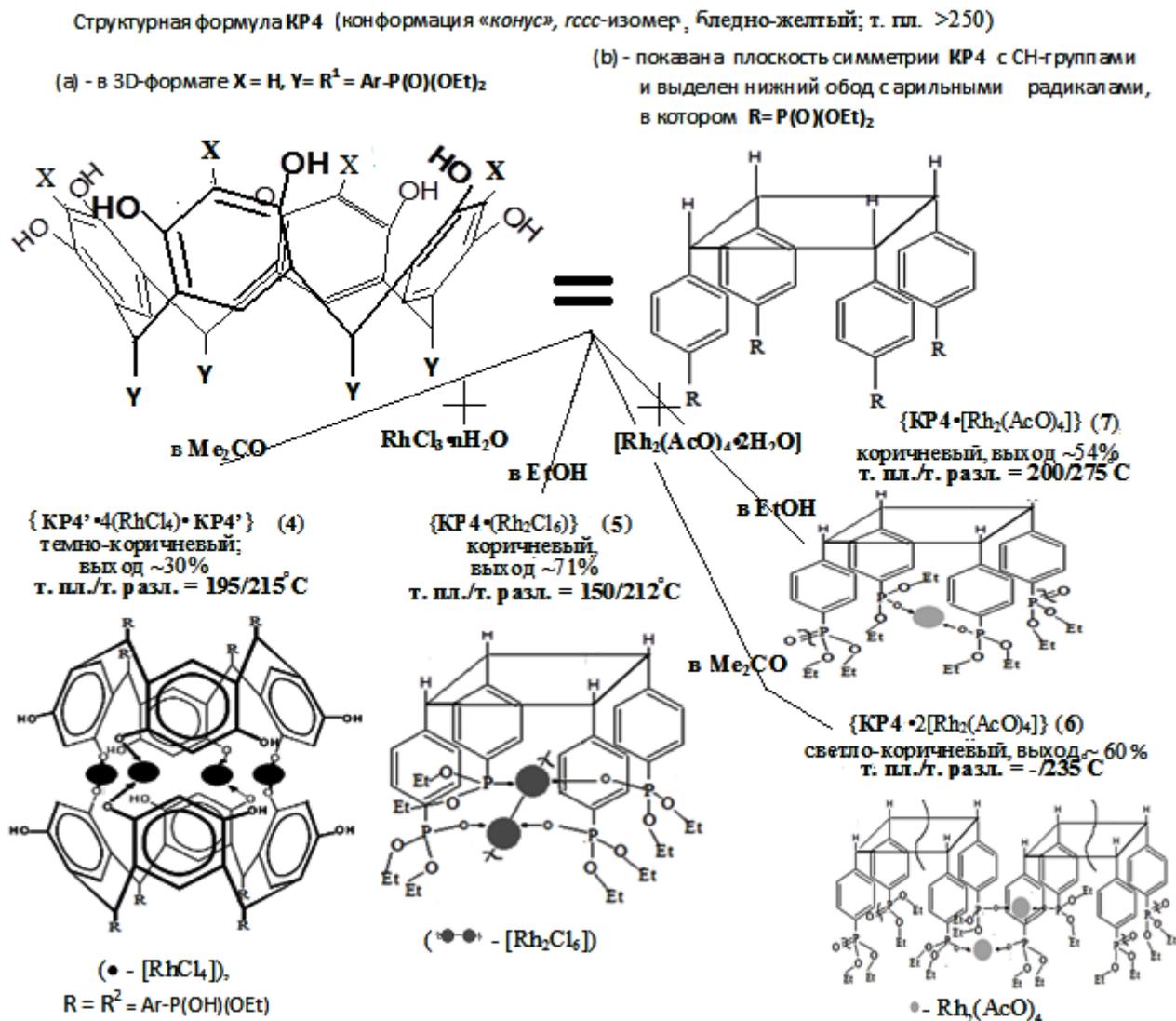
Таким образом, использование макрогетероцикла на калексрезорциновой основе, содержащего гидроксиоксиэтилированные группы, позволяет:

- выделить устойчивые комплексные соединения родия в твердом виде,
- разрешить вопрос с разрывом эфирных связей,
- использовать **КРЗ** при экстракции родия из сложных технологических растворов.

### Функциональные свойства исследованных соединений

Соединения **КРЗ** и **З** обладают важными функциональными свойствами. В [45] показано, что **КРЗ** и **З** являются эффективными бактерицидами при биодеградации нефти сульфатовосстанавливающими бактериями (СВБ, *Desulfobacter*) в зоне низких концентраций 0,01–0,17 г/л. Бактерицидный эффект составляет 88% и 100% соответственно для соединений **КРЗ** и **З**. Соединения **КРЗ** и **З** могут также рекомендоваться в качестве ингибиторов микробиологической коррозии (биокоррозии), поскольку в концентрации 0,3 г/л эффект ингибирования окисления проявляется на 4–10 сутки и достигает максимума на 9 сутки — соответственно 87% и 92%. Интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* наблюдается при концентрациях соединений **КРЗ**, **З** ниже 0,01 г/л и выше 0,17 г/л. Подобная концентрационная зависимость предполагает использование при управлении процессами: ингибирования роста СВБ *Desulfobacter* для безопасности производственных мощностей и качества продукции; интенсификации роста СВБ *Desulfobacter* для безопасности окружающей среды при переработки нефтешламов.

Функциональные супрамолекулярные комплексы родия выделены также в реакциях соединений родия с фосфорилсодержащим каликсрезорцином **KP4** (рис. 5).



**Рис. 5.** Схема образования продуктов 4–7 в реакциях соединений 1 и 2 с **KP4** в Me<sub>2</sub>CO и EtOH; структурные формулы продуктов 4–7 (т.пл/т.разл = T<sub>пл</sub>/T<sub>разл</sub>)

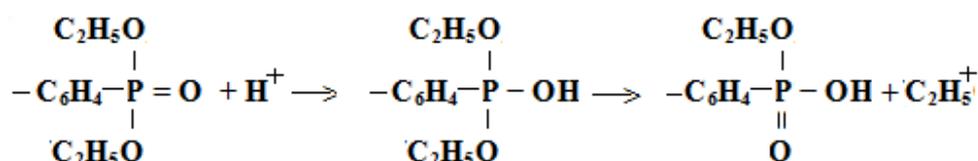
**Fig. 5.** Scheme of the formation of products 4–7 in the reactions of compounds 1 and 2 with **KP4** in Me<sub>2</sub>CO and EtOH; structural formulas of products 4–7 (melting point/decomposition temperature = T<sub>melt</sub>/T<sub>decomp.</sub>)

В частности, в [19, 21, 26, 28, 30] представлены результаты исследований взаимодействия **KP4** с соединениями 1 и 2. Взаимодействием 1 с **KP4** в Me<sub>2</sub>CO и EtOH получены соответственно продукты 4 и 5; реакцией **KP4** в Me<sub>2</sub>CO и EtOH получены соответственно продукты 6 и 7. По результатам элементного анализа и данным масс-спектрометрии в продуктах 4 и 5 соотношение Rh: **KP4** равно соответственно 4: 2 и 2: 1; в продуктах 6 и 7 — соответственно 4: 1 и 2: 1. Согласно физико-химическим характеристикам комплексы 4–7 имеют соответственно состав {KP4'·4(RhCl<sub>4</sub>)·KP4'} (4), {KP4·(Rh<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>)} (5),

{**КР4**·2[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]} (**6**), {**КР4**·[Rh<sub>2</sub>(AcO)<sub>4</sub>]} (**7**), структурные формулы которых и схемы образования представлены выше на рисунке 5.

Исследования соединений **4–7** на предмет проявления бактерицидной и антиоксидантной активности показали, что продукт **4** проявляет наивысшую бактерицидную активность [45]. Соединения **КР4** и **4** ингибируют рост СВБ *Desulfobacter* в широкой области концентраций 0,02–0,24 г/л и одинаково высокая бактерицидная активность наблюдается для всех концентраций данного интервала (до 97%). Интенсификация роста СВБ *Desulfobacter* в присутствии **КР4** и **4** происходит при концентрациях ниже 0,02 г/л и выше 0,24 г/л, что является актуальным при очистке от нефтяных загрязнений. Антиоксидантные свойства соединения **4** в концентрации 0,24 г/л положительные, но неравномерные и крайне низкие при рассмотрении 12-дневного цикла роста СВБ. При рассмотрении 12-дневного цикла роста СВБ для соединения **КР4** наблюдаются промежутки с отрицательным эффектом окисления. Очевидно, соединения **4** и **КР4** как антиоксиданты использовать нежелательно.

Высокая бактерицидная активность соединения **4**, как мы полагаем, связана с рядом факторов. Отличие **4** от соединений **5–7** состоит в том, что фосфорильная связь в нем не сохраняется. Этому способствует ряд факторов. Во-первых, фосфорильная связь является хорошим акцептором протонов [46], при этом источником протонов, очевидно, служит соединение **1**, являющееся протонной кислотой с составом (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>[Rh<sub>n</sub>Cl<sub>3n+3</sub> H<sub>2</sub>O] [47–48]. Принимая во внимание вышеперечисленные литературные данные, можно утверждать, что в условиях повышенной концентрации протонов конечным продуктом кислотного гидролиза групп [–P(O)(OEt)<sub>2</sub>] в **КР4** являются [–P(O)(OH)(OEt)] группы, образующиеся в результате кислотного гидролиза фосфонатов (рис. 6).



**Рис. 6.** Схема кислотного гидролиза групп [–P(O)(OEt)<sub>2</sub>] в **КР4** и образование **КР4'** с группами [–P(O)(OH)(OEt)] (на рисунке Et представлен как C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

**Fig. 6.** Scheme of acid hydrolysis of [–P(O)(OEt)<sub>2</sub>] groups in **КР4** and formation of **КР4'** with [–P(O)(OH)(OEt)] groups (in the figure, Et is represented as C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

Группы [–P(O)(OH)(OEt)] более склонны к образованию водородных связей и плохо стабилизируют Rh(III), что исключает возможность связывания родия с кислородом фосфорильной группы [46]. Немаловажное значение играют свойства растворителя. Поскольку образование разных по составу и строению продуктов в Me<sub>2</sub>CO и EtOH при взаимодействии с протонной кислотой **3**, связано с тем, что в Me<sub>2</sub>CO **КР4** образует агрегаты с молекулами растворителя. В EtOH молекулы **КР4** ассоциируются между собой [13].

В спектрах ЯМР<sup>31</sup>P **4** наблюдается сигнал резонанса <sup>31</sup>P (22,7 м.д.), характерный для групп P(O)(OH)(OEt), что подтверждает отсутствие связи по группе P=O (табл. 3) [49–50]. Небольшой слабополюсный сдвиг (+1,72 м.д.)

связан с изменением в экранировании ядер атомов фосфора вследствие образования ММВС или ВМВС.

**Таблица 3.** Характеристические частоты в ИК спектрах для соединений 4–7, КР4

**Table 3.** Characteristic frequencies in the IR spectra for compounds 4–7, KR4

| Отнесение  | Соединения                                    |                            |                          |                                  |                                  |
|--|---|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|  | КР4   | 4                          | 5                        | 6                                | 7                                |
| $\nu(\text{O-H})_{\text{rez}}$ , $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ ,<br>$\nu(\text{CH})_{\text{CH}_2}$ , $\nu(\text{CH})_{\text{CH}}$   | 3633, 3512,<br>3329, 3188,<br>2923, 2854      | 3422, 2985                 | 3603, 3180               | 3196.                            | 3196.                            |
| $\nu(\text{Ar})$   | 1618,<br>1601,1503                            | 1604, 1500                 | 1602, 1500               | -                                | -                                |
| $\nu(\text{Ar}) + \nu_{\text{as}}(\text{COO})$   | -   | -                          | -                        | 1602, 1593,<br>1511, 1558        | 1602, 1593,<br>1511, 1576        |
| $\delta(\text{CH})_{\text{CH}_2}$ , $\nu(\text{P-Ar})$<br>+ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ .   | 1403, 1335,<br>1290.                          | 1435, 1335,<br>1292.       | 1403, 1300.              | -                                | -                                |
| $\delta(\text{CH})_{\text{CH}_2}$ , $\nu(\text{P-Ar})$<br>+ $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ + $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ .  |   |                            |                          | 1407, 1293,<br>1455              | 1407, 1293,<br>1420.             |
| $\nu(\text{P=O})$  | 1209  | 1210                       | 1217                     | 1215                             | 1215.                            |
| $\nu(\text{P-O-Et})+\delta\text{Ar}(\text{P})$ ,<br>$\nu(\text{Ar}) + \nu(\text{CH})_{\text{CH}_2}$ ,<br>$\nu(\text{C}_{\text{AR}}\text{O})$ , $\nu(\text{CC})$ ,<br>$\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$                  | 1176, 1157,<br>1132.                          | 1174,1157,<br>1130         | 1163,1157,<br>1131       | 1162, 1157,<br>1130              | 1162, 1157,<br>1130              |
| $\delta[\text{Ar}(\text{P})]+\delta(\text{Ar})$ ,<br>$\nu(\text{CC})$ , $\nu(\text{CH})_{\text{CH}_2}$ ,<br>$\nu(\text{C}_{\text{AR}}\text{O})$ , $\nu(\text{CCC})_{\text{AR}}$ ,<br>$\nu(\text{CCO})_{\text{AR}}$ | 1110, 1083,<br>1040,1016,<br>998, 961,<br>926 | 1096, 1050,<br>1019, 975   | 1080, 1040,<br>1019, 973 | 1095, 1049,<br>1018, 975         | 1095, 1049,<br>1018, 975         |
| $\delta(\text{Ar})$ , $\nu(\text{COC})$ ,<br>$\nu(\text{CC})$ , $\nu(\text{CH})_{\text{Ar}}$   | 844.  | 845.                       | 847                      | 844                              | 844                              |
| $\nu(\text{P-C}_{\text{AR}})+\delta(\text{Ar})$  | 804, 777, 693                                 | 795,769,680                | 770                      | 795,767,<br>721,693              | 795,767,<br>721,693              |
| $\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}$ , $\delta(\text{CCO})_{\text{AR}}$ ,<br>$\delta(\text{PC}_{\text{AR}}) + (\text{ArPO}) +$<br>$\delta(\text{CPO})\}$ .   | 635,603,560,<br>538, 476                      | -                          | 570, 476                 | 634, 603,<br>564, 476            | 634, 603,<br>564, 476            |
| $\delta(\text{CCC})_{\text{AR}}$ , $\delta(\text{CCO})_{\text{AR}}$ ,<br>$\delta(\text{PC}_{\text{AR}}) + (\text{ArPO}) +$<br>$\delta(\text{CPO})\}$ , $\nu(\text{Rh-O}_{\text{REZ}})$                             |   | 568(557), 474,<br>595(599) |                          |                                  |                                  |
| $\nu(\text{Rh-O}_{\text{P=O}})$  |   |                            | 420                      | 440                              | 440                              |
| $\nu(\text{Rh-Cl}_{\text{term}})$ ;<br>$\nu(\text{Rh-}\mu\text{-Cl})$  |   | 336                        | 364, 332;<br>292, 275    |                                  |                                  |
| $\nu_{\text{s}}(\text{Rh-O}) / \nu_{\text{as}}(\text{Rh-O})$ ;<br>СКР: $\nu(\text{Rh-Rh})$   |   |                            |                          | 348/358, 372<br>СКР: 318,<br>349 | 348/358, 382<br>СКР: 316,<br>349 |

В ИКС соединения 4 связи ионов родия с группой (P=O) отсутствуют, что подтверждают близкие значения частот  $\nu(\text{P=O})$  соединений КР4 и 4, а также ряд частот функциональных групп, например,  $\nu(\text{P-O-Et})$ ,  $\nu(\text{P-Ar})$  (табл. 3). Характеристические частоты соединений 1–2 представлены в экспериментальной части статьи.

Изменения в ИКС для области  $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$  в соединении **4** указывает на координацию ионов родия по кислороду резорцинольных групп. Частоты  $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$  для **КР4** наблюдаются широким мультиплетом, указывая на наличие ММВС, ВМВС и на свободные ОН-группы. В ИКС **4** наблюдается одна интенсивная полоса поглощения  $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$ ; в области ниже  $600 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются частоты  $\nu(\text{Rh}-\text{O}_{\text{rez}})$  и  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl}_{\text{term}})$ , высокая интенсивность последних подтверждает внешнесферный характер хлорокомплексов Rh(III) (табл. 3).

По результатам ЭПР соединение **4** является системой с неспаренным электроном. Сигнал в спектре ЭПР ( $g_{\perp} 2,006$ ,  $g_{\parallel} = 1,974$ ,  $\langle g \rangle \approx 2,000$ ) отнесен согласно виду и значениям g-факторов к фрагментам с резорцид-радикалом  $(\text{Rez}^{\bullet})^--(\text{Rh}^{\text{III}})$ . При этом для свободного **КР** фрагменты вида  $(\text{Rez}^{\bullet})^-$  имеют  $\langle g \rangle = 2,0038$  [51]. Согласно значениям g-факторов в соединении **4** основным состоянием  $\text{Rh}^{\text{III}}$  является  $d_{z^2}$ , что предполагает искажение координационного полиэдра в аксиальной плоскости. В аксиальной плоскости находятся объемные частицы в виде лиганда **КР4'** с группами  $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})$ , создающего сильное кристаллическое поле, о чем свидетельствует низкое значение СТС (35 Э); в экваториальной плоскости – хлорид-лиганды [52]. Подобного вида спектры ЭПР ( $g_{\perp} \approx 2$ ,  $g_{\parallel} < 2$ ) фиксируются и в других комплексах Rh(III), например в [53]. Присутствие анион-радикала подтверждено сравнением ЭСП растворов **4** с модельными системами вида  $\{\text{M}-\text{O}^--\text{Ar}\}$  или  $\{\text{M}-\text{O}^{\bullet}-\text{Ar}\}$  (табл.4) [31, 53, 51].

**Таблица 4.** Характеристики соединений **4–7, КР4** по данным электронной спектроскопии

**Table 4.** Characteristics of compounds **4–7, KR4** according to electron spectroscopy data

| №          | ЭСП: $\lambda_{\text{max}}$ (нм), в DMSO, MeOH; $l=1 \text{ см}$ ; $v_{\text{кюв.}}=3 \text{ мл}$ ; $C=10^{-3}-10^{-4} \text{ М}$ , где тетр. – тетрамер; d-d – (d-d) переход; ПЗ – перенос заряда; rez-резорцин |
|------------|--|
| <b>КР4</b> | 221, 233, 237, 241, 266, 284, 288, 300, 312 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.), где тетр. – тетрамер   |
| <b>4</b>   | 245, 260–280 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 330, 390 [ $d(\text{Rh}^{\text{III}}) \rightarrow \pi^*(\text{rez})$ ]; 470 [ $\pi(\text{O}, \text{rez}) \rightarrow d(\text{Rh}^{\text{III}})$ ];              |
| <b>5</b>   | 230, 285 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 380, 400, 500 (ПЗ, d-d),  |
| <b>6</b>   | 230-260, 285 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 430 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}-\text{O})$ ]; 560 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ],                          |
| <b>7</b>   | 230-260, 290 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , тетр.); 420 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \delta^*(\text{Rh}-\text{O})$ ]; 550 [ $\pi^*(\text{Rh}_2) \rightarrow \sigma^*(\text{Rh}_2)$ ];                          |

Отметим, что в парамагнитных комплексах Rh(II)  $\langle g \rangle = 2,2$  и более [54, 52]. При этом для катион-радикальных кластеров в виде систем  $(\text{Rh}_2)^{\text{V}}$  [ $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^* \delta^*$ ] или  $(\text{Rh}_2)^{\text{I}}$  [ $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^* \pi^* \delta^*$ ] [55], имеющих аксиальную симметрию, значения  $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$  также иные. Например, для  $(\text{Rh}_2)^{\text{V}}$  –  $2,05 \leq g_{\perp} \leq 2,09$ ,  $1,91 \leq g_{\parallel} \leq 1,98$  и для  $(\text{Rh}_2)^{\text{I}}$  –  $0,6 \leq g_{\perp} \leq 1,87$ ,  $3,38 \leq g_{\parallel} \leq 4,00$  [56–58].

Соединения **5, 6, 7** относятся к устойчивым диамагнитным соединениям неионного типа, в спектрах ЯМР<sup>31</sup>P которых наблюдается один сигнал резонанса <sup>31</sup>P: соответственно  $\delta_{\text{P}} = 18,32, 18,02, 18,9$  м.д. Сильнопольные  $\Delta\delta_{\text{P}}$  соответственно для **5, 6, 7** (–2,66; –2,96; –2,08) по сравнению с **КР4** ( $\delta_{\text{P}}=20,98$  м.д) указывают на изменения в экранировании ядер фосфора с образованием связей P–O→Rh одного типа для всех атомов P макроциклов и симметричное строение продуктов, что подтверждается в ИКС нерасщепленной интенсивной

полосой поглощения  $\nu(\text{P}=\text{O})$  (табл. 3 *см. ранее*). При этом, в ИКС соединений **5–7** изменяются частоты валентных колебаний фосфорильной группы, а также ее окружения  $\nu(\text{P}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{POEt})$ ,  $\nu(\text{ArP})$  (табл. 3) [49]. Частоты  $\nu(\text{OH})_{\text{rez}}$  претерпевает незначительные изменения, связанные только с перестройкой системы ММВС и ВМВС и появляются частоты, указывающие на присутствие свободных гидроксигрупп.

Координация к ионам родия по аксиальной оси разных фрагментов лиганда в **6–7** вызывает разницу в значениях частот  $\nu_{\text{as}}(\text{Rh}-\text{O})$ . Фрагменты  $[\text{AcO}]$  сохраняются. На связи Rh-Rh указывают линии средней интенсивности в СКР в области  $300-100 \text{ см}^{-1}$ , которые по экспериментальным и расчетным данным находятся в этом интервале волновых чисел для одинарной связи в кластерах  $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]$  [55, 59] (табл. 3 *см. ранее*). На сохранение кластеров  $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$  указывают также результаты ЭСП (табл. 4 *см. ранее*) [55, 59, 60].

Для **5** в ЭСП наблюдаются  $\lambda_{\text{max}}$ , которые соответствуют электронным переходам в пределах параметра расщепления d-уровня октаэдрических комплексов  $\text{Rh}^{\text{III}}$  (табл. 4 *см. ранее*) [31].

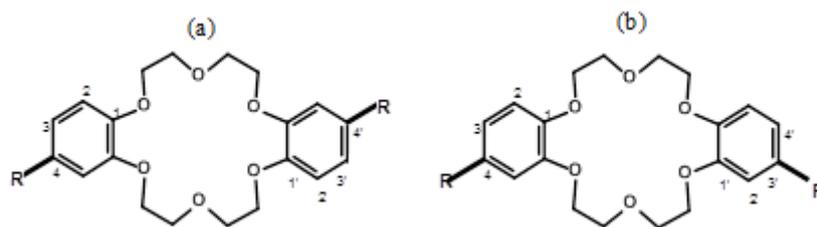
Таким образом, в соединении **5** полимерная цепь хлорокомплексов родия связывается с каликсрезорциновой матрицей через кислород фосфорильных групп с образованием разветвленной структуры (рис. 5 *см. ранее*). Структурные единицы соединения **4** формируются в виде капсул. Поэтому температура плавления **4** ( $195^\circ\text{C}$ ) выше, чем у **5** ( $150^\circ\text{C}$ ). В соединении **7** образуются межмолекулярные и внутримолекулярные связи между группой  $\text{P}=\text{O}$  и  $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ , поэтому между температурами плавления ( $200^\circ\text{C}$ ) и разложения ( $275^\circ\text{C}$ ) наблюдается разрыв. При этом **6** плавится с разложением ( $235^\circ\text{C}$ ), что объясняется образованием только межмолекулярных связей между группами  $\text{P}=\text{O}$  и  $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ .

Отметим, что капсульное строение комплекса **4**, образуемого в  $\text{Me}_2\text{CO}$ , также может быть использовано при выделении родия из сложных технологических растворов.

### Процессы сохранения связи по фосфорильной группе

Следует рассмотреть процессы сохранения связи по фосфорильной группе в реакциях, где в качестве исходного соединения выступает комплекс **2**. Соединение **2** является биядерным нейтральным комплексом, в котором чаще наблюдается замещение молекул воды по аксиальной оси с сохранением кластера  $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$  [55].

Так, в реакциях соединений **2** и **КР4** как в  $\text{EtOH}$ , так и в  $\text{Me}_2\text{CO}$ , происходит именно комплексообразование по аксиальной оси с замещением молекул воды и сохранением связи Rh-Rh. Аналогичные процессы протекают, например, и при взаимодействии **2** с дибензо-краун-эфирами (ДБКЭ) с введенными в симметрично расположенные фениленовые группы различных экзоциклических фрагментов (диэтоксифосфорил-, нитро-, аминогрупп) (рис. 7) [22, 29]: происходит замещение молекул воды с образованием связей по вышеперечисленным донорным группам.

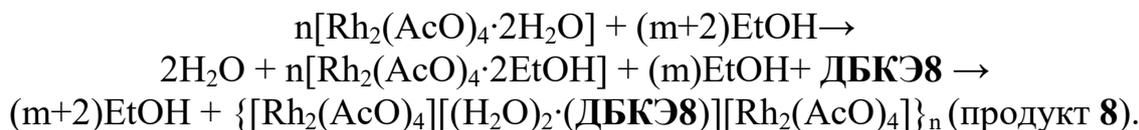


**Рис. 7.** Структурные формулы ДБКЭ с различными экзоциклическими фрагментами: (а) *trans*-ДБКЭ8 {R=P(O)(OEt)<sub>2</sub>}; (б) *cis*-ДБКЭ9 {R = NO<sub>2</sub>}; (в) *cis*-ДБКЭ10 {R = NH<sub>2</sub>}

**Fig. 1.** Structural formulas of DBCE with various exocyclic fragments: (a) *trans*-ДБКЭ8 {R=P(O)(OEt)<sub>2</sub>}; (b) *cis*-ДБКЭ9 {R = NO<sub>2</sub>}; (в) *cis*-ДБКЭ10 {R = NH<sub>2</sub>}

В результате реакций наблюдается дифференцирование донорных центров по степени жесткости/мягкости. При этом для взаимодействия **2** с функционализированными ДБКЭ и выделения продуктов в твердом виде определяющую роль играет соотношение реагентов и свойства растворителя.

В частности, при взаимодействии **2**: ДБКЭ8=2: 1 в EtOH с выходом 47% образуется комплекс **8** голубого цвета с т.пл./т.разл. 200/210 °С по схеме:



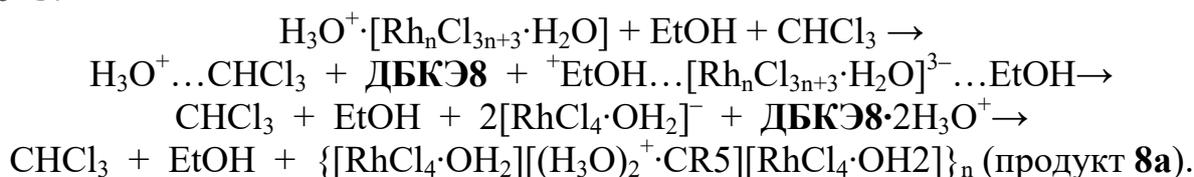
Комплекс **8** нейтрального типа ( $\chi = 5,35 \mu\text{S}$ , для  $-\text{Me}_2\text{CO} - 4,7 \mu\text{S}$ ) и его выход составляет 47% [22]. В реакциях соединения **2** с *cis*-ДБКЭ9 и *cis*-ДБКЭ10 в твердую фазу выделяются соответственно продукты **9** и **10** (*cis*-ДБКЭ9, *cis*-ДБКЭ10 = CR) по схеме:



Продукты **9** и **10** соответственно сине-голубого ( $T_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$ ) и красно-фиолетового ( $T_{\text{пл}} = 237^\circ\text{C}$ ) цветов образуются с выходом ~ 35% и 30% соответственно. Отличием соединений **9–10** от **8** является отсутствие молекул воды в полости краун-кольца, на, что указывают результаты элементного анализа. Отсутствие молекул воды объясняется тем, что очевидно при операциях, связанных с определением элементного состава, аддукт пересольватруется либо молекулы воды испаряются. Однако ИКС указывают на присутствие молекул воды. Этот факт объясняется тем, что после замещения молекул воды в **2** на молекулы EtOH при синтезе, молекулы воды не входят в полость краун-кольца, а смешиваясь с молекулами EtOH, обволакивают внешнесферно оболочку CR как межкристаллитные слои и образуют клатраты [29], что не противоречит литературным данным [61–63].

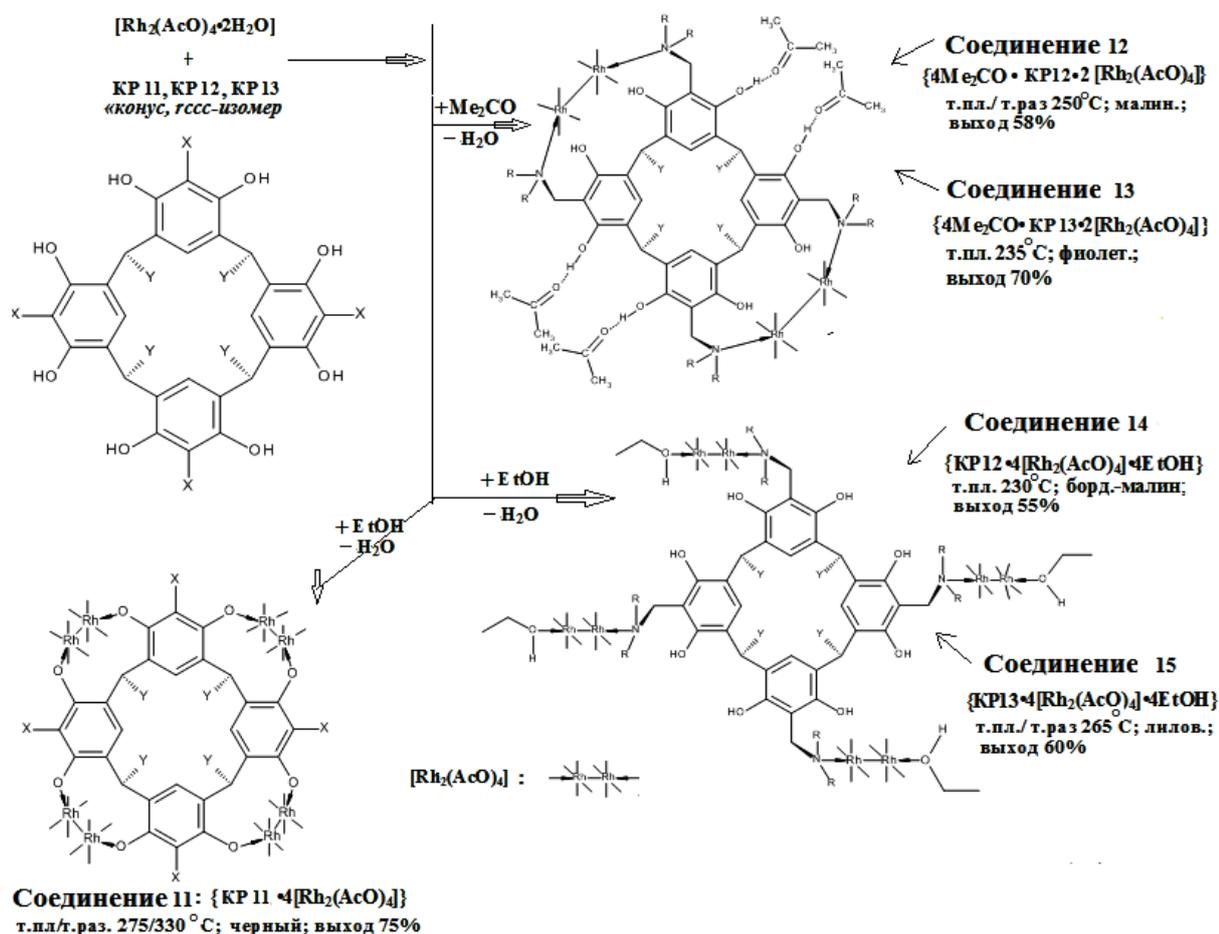
При этом наличие (P–C) связей в молекулах краун-эфиров затрудняет окислительную деструкцию макроцикла при повышении температуры и позволяет выделить устойчивые твердые комплексы при взаимодействии соединения **1** с ДБКЭ8. Этанольная среда подавляет гидролиз соединения **3**. При взаимодействии **3**: ДБКЭ8 = 1: 2 в среде EtOH+CHCl<sub>3</sub> с выходом 43,5% по схеме, в которой соединение **3** записано как  $(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot [\text{Rh}_n\text{Cl}_{3n+3} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , образуется

темно-коричневый ионный продукт **8a** ( $\chi = 52\mu\text{S}$ ; для  $\text{Me}_2\text{CO} - \chi = 4,7\mu\text{S}$ ) с  $T_{\text{пл}} = 226^\circ\text{C}$ :



Ряд физико-химических характеристик продуктов **8**, **8a**, **9**, **10**, доказывающих состав и строение, представлен в экспериментальной части статьи.

Возвращаясь к реакциям с **КР** следует отметить, что соединение **2** при взаимодействии с аминифункционализированными **КР11–КР13** также образует продукты, в которых наблюдается замещение молекул воды по аксиальной оси с сохранением кластера  $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$  [20, 27, 28] (рис. 8).



**Рис. 8.** Схема образования продуктов в реакциях соединения **2** с **КР11–КР13** в  $\text{Me}_2\text{CO}$  и  $\text{EtOH}$  и структурные формулы продуктов **11–15**: **КР11** (фиолет.,  $T_{\text{пл}} = 211^\circ\text{C}$ ):  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{R}^4 = \text{Ar}-\text{NMe}_2$ ; **КР12** (красно-оранж.,  $T_{\text{пл}} = 225^\circ\text{C}$ ):  $\text{X} = \text{R}^5 = \text{CH}_2-\text{NMe}_2$ ; **КР13** (оранж.,  $T_{\text{пл}} = 230^\circ\text{C}$ ):  $\text{X} = \text{R}^6 = \text{CH}_2-\text{NEt}_2$ . В **КР12** и **КР13** –  $\text{Y} = \text{Ar}$  или  $\text{Y} = \text{Ar}-\text{Me}$

**Fig. 8.** Scheme of the formation of products in the reactions of compound **2** with **KR11–KR13** in  $\text{Me}_2\text{CO}$  and  $\text{EtOH}$  and structural formulas of products **11–15**. **KR11** (violet,  $T_{\text{melt}} = 211^\circ\text{C}$ ):  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{R}^4 = \text{Ar}-\text{NMe}_2$ ; **KR12** (red-orange,  $T_{\text{melt}} = 225^\circ\text{C}$ ):  $\text{X} = \text{R}^5 = \text{CH}_2-\text{NMe}_2$ ; **KR13** (orange,  $T_{\text{melt}} = 230^\circ\text{C}$ ):  $\text{X} = \text{R}^6 = \text{CH}_2-\text{NEt}_2$ . In **KR12** and **KR13** –  $\text{Y} = \text{Ar}$  or  $\text{Y} = \text{Ar}-\text{Me}$

При этом, наличие различных донорных центров (аминогруппы, гидроксигруппы,  $\pi$ -электронная полость), а также конкуренция между ионами родия и молекулами растворителя приводит к дифференцированному комплексообразованию с формированием разных по составу и строению комплексов с одинаковыми лигандами: в  $\text{Me}_2\text{CO}$  – комплексы **12**, **13** и в  $\text{EtOH}$  – комплексы **14**, **15**.

Длина аминоалкильного радикала в **КР** на состав продуктов не влияет. В частности, с **КР12** и **КР13** в  $\text{Me}_2\text{CO}$  образуются продукты близкого состава (**12**, **13**), так и в  $\text{EtOH}$  с **КР12** и **КР13** образуются продукты близкого состава (**14**, **15**). Однако немаловажное значение имеет расположение аминофрагментов относительно плоскости молекулы лиганда. Так, реакция соединения **2** с **КР11**, имеющим аминорадикалы по нижнему ободу молекулы, только в  $\text{EtOH}$  приводит к образованию твердого продукта **11**. Причиной является способность к структурированию **КР** в  $\text{Me}_2\text{CO}$  с образованием гетеромолекулярных ассоциатов и при этом, очевидно, происходят разные процессы, например, образование агрегатов или ассоциатов разнообразного состава с включением неподеленной электронной пары атома азота либо с атомами водорода [64–67].

Взаимодействие соединения **1** с аминоксодержащими **КР** рассмотрено на примере **КР12**. В  $\text{Me}_2\text{CO}$  выделен продукт **16** (рис. 9 см. далее) [24].

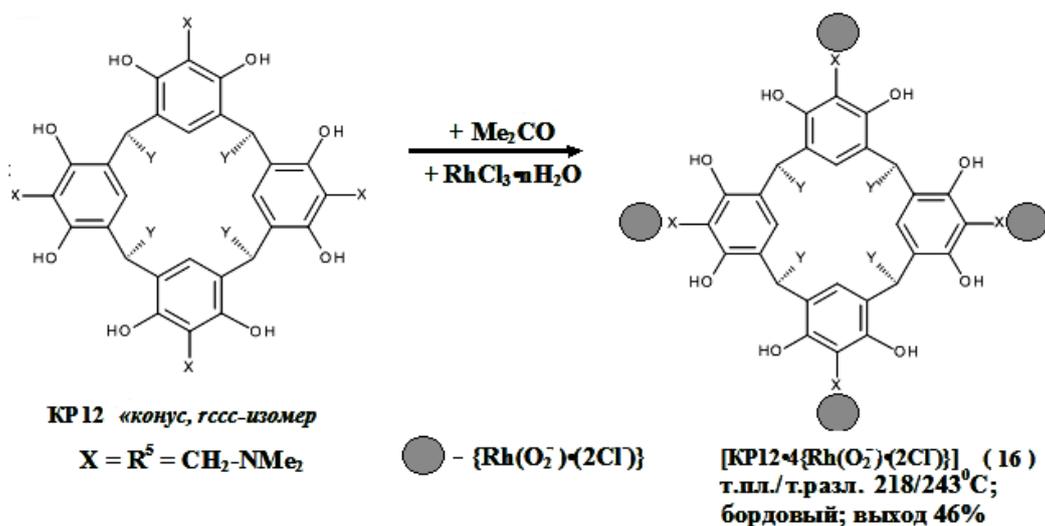
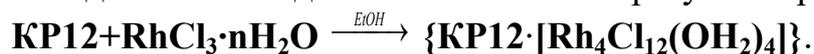


Рис. 9. Схема образования продукта **16**.

Fig. 9. Scheme of the formation of products **16**.

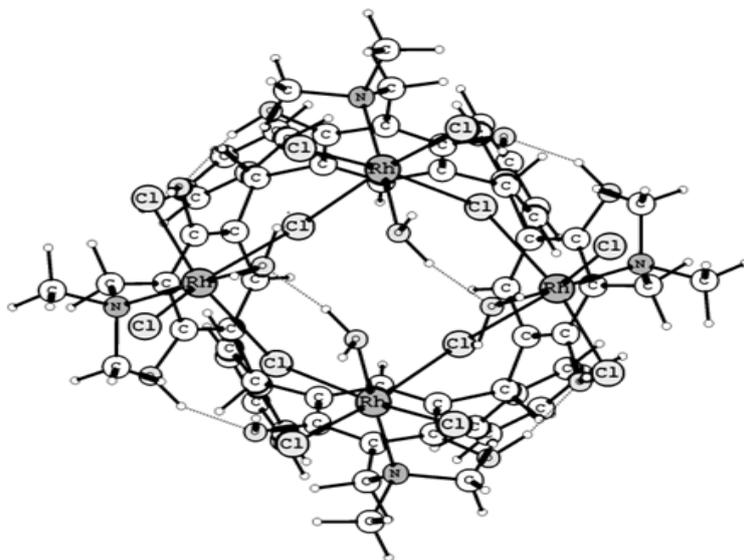
В  $\text{EtOH}$  при взаимодействии соединений **КР12** и **1** образуется продукт **17** [23]:



### Результаты квантовохимических расчетов

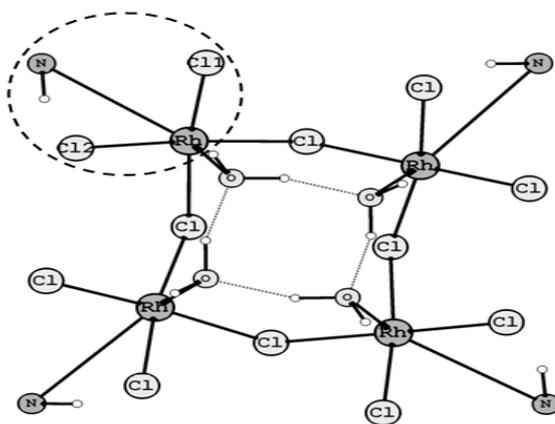
Согласно квантовохимическим расчетам максимально протонированная форма **КР12** в **17** термодинамически выгодна (–225,94 кДж/моль) и протонированные диметиламиногруппы **КР12** стабилизируют аквахлорокомплексы  $\text{Rh}(\text{III})$  за счет совокупности электростатических взаимодействий с долей ковалентной и водородной составляющих связи [23]. Образуемый ансамбль представляет металлокавитанд или родиокавитанд (рис. 10), в котором длины

связей  $r(\text{Rh}-\text{N}) = 3,775 \div 3,844 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Cl1}-\text{N}) = 3,727 \div 3,769 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Cl2}-\text{N}) = 3,041 \div 3,078 \text{ \AA}$  равнозначны. Поэтому атомы родия и хлора равноудалены от протонированного атома азота [68–70].



**Рис. 10.** Оптимизированная структура комплекса **17** (по данным физико-химических методов исследования и квантовохимических расчетов: вид сверху, непротонированная форма) [23].

**Fig. 10.** Optimized structure of complex **17** (according to physicochemical research methods and quantum chemical calculations: top view, unprotonated form) [23].



**Рис. 11.** Фрагмент родийсодержащей оптимизированной структуры максимально протонированного (четырёхпротонированного) комплекса **17** (вид сверху) [23].

**Fig. 11.** A fragment of rhodium-containing optimized structure of the maximally protonated (four protonated) complex **17** (top view) [23]

Фрагмент родийсодержащей структуры, входящей в состав комплекса **17** в термодинамически стабильной четырёхпротонированной форме комплекса представлен также на рисунке 11. Данные РСТА соединений, близких по строению с **17**, согласуются с полученными для **17** данными по длинам связей  $r(\text{Cl2}-\text{H}) = 2,050 \div 2,106 \text{ \AA}$  и валентным углам  $\angle(\text{Cl2}-\text{H}-\text{N}) = 153,1 \div 157,5^\circ$  [71–73]. Ряд физико-химических характеристик продуктов **11–17**, доказывающих

состав и строение, представлен в экспериментальной части статьи и ниже в таблице 5.

**Таблица 5.** Характеристические частоты в ИК спектрах для соединений **11–17, КР11–КР13**

**Table 5.** Characteristic frequencies in the IR spectra for compounds **11–17, КР11–КР13**

| ИКС,<br>см <sup>-1</sup> | $\nu(\text{OH})_{\text{REZ}};$<br>$\nu(\text{Ar})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{CCO}),$<br>$\nu_{\text{s}}(\text{CCO})$<br>$/\nu(\text{CN}),$ | $\nu(\text{Ar}), \nu(\text{CH})_{\text{CH}},$<br>$\nu(\text{C}_{\text{Ar}}\text{O}), \delta(\text{CH})_{\text{Ar}},$<br>$\nu(\text{CC})/$<br>$\delta(\text{CH})_{\text{Ar}}^{\text{непл}}, \nu(\text{Ar}),$<br>$\nu(\text{COC}), \nu(\text{CC})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_2);$<br>$\delta(\text{CH}); \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3) +$<br>$\omega(\text{CH}_2), \tau(\text{CH}_2) +$<br>$\delta(\text{CH}) + \nu(\text{C-O})$ | $[\delta(\text{CCC})_{\text{Ar}},$<br>$\delta(\text{CCO})_{\text{Ar}} +$<br>$+ \text{rot}(\text{Ar})]/$<br>$\delta(\text{OCO})_{\text{Ac}};$ |
|--------------------------|--|--|--|---|--|
| <b>КР11</b>              | 3581, 3222;<br>1601, 1505                          | - /1212,<br>1090.  | 1181, 1157,<br>1143/846.   | 1456; 1420;1377,<br>1350; 1300, 1282.   | 632, 601, 551,<br>532.   |
| <b>11</b>                | 3442–3580<br>1589, 1520                            | 1548,1417/<br>1212,1089  | 1180, 1165,<br>1142/812  | 1435, 1417, 1250  | 628, 560/<br>700   |
| <b>КР12</b>              | 3200–3600;<br>1608, 1582,<br>1505                  | - /1212,<br>1090   | 1181, 1157,<br>1143/846  | 1464; 1420;<br>1376, 1350; 1300,<br>1288.   | 632, 601, 551  |
| <b>12</b>                | 3220–3320ш,<br>3450–3550сл<br>; 1589, 1520         | 1548,1417/<br>1190   | 1181, 1157,<br>1143/846  | 1435, 1417, 1250  | 601, 551/<br>704   |
| <b>14</b>                | 3442,<br>3450–3580;<br>1589, 1520                  | 1548,1417/<br>1229,1089  | 1180, 1165, 1142/<br>812   | 1435, 1417, 1250  | 628, 560/<br>700   |
| <b>16</b>                | 3428;<br>1601, 1551,<br>1493                       | /1126, 1190;<br>$\nu(\text{O-O}):$<br>1027   | 1186,1163,1140 /<br>825  | 1471, 1410; 1384,<br>1338; 1288, 1248   | /553   |
| <b>17</b>                | 3290, 3380,<br>3430, 3510;<br>1601, 1520           | /1220, 1090  | 1181,1167,1143/<br>846   | 1452, 1410; 1380,<br>1338; 1286, 1250   | /632, 560  |
| <b>КР13</b>              | 3250-3600;<br>1608, 1582,<br>1505                  | -/1192,948   | 1185, 1162, 1143 /<br>846  | 1464; 1420; 1377,<br>1348; 1304, 1285.  | 632, 600, 556,<br>530  |
| <b>13</b>                | 3200–3300ш,<br>3450–3580сл;<br>1589, 1520          | 1518, 1377/<br>948   | 1186, 1163,<br>1140/847  | 1435, 1417, 1250  | 601, 551/<br>704   |
| <b>15</b>                | 3390,3450,<br>3450–3580;<br>1591, 1515             | 1545, 1419/<br>1232, 947   | 1186, 1160,<br>1140/825  | 1435, 1417, 1250  | 622, 565/<br>706   |

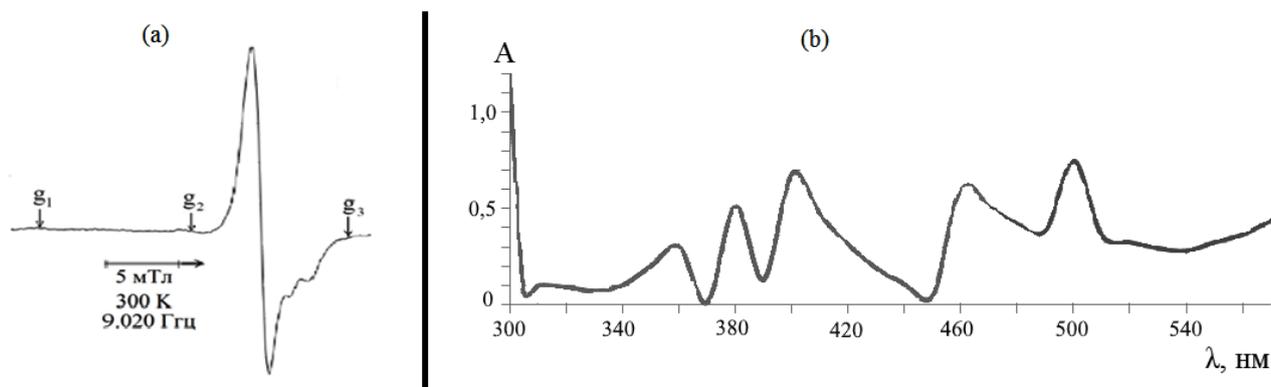
### Функциональные свойства комплекса **16**

Подробнее рассмотрим комплекс **16**, поскольку среди продуктов **12, 14, 16–17**, синтезированных на основе **КР12**, комплекс **16** обладает наиболее эффективной каталитической, а также бактерицидной и антиоксидантной активностями [15, 45] (рис. 9). В частности, каталитические свойства соединения **16** исследованы [15] при изучении кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в однородных и смешанных средах (диоксан, тетрагидрофуран, диметилформамид и формамид: диоксан в

соотношении 10: 90, 20: 80, 30: 70 об.%) в широком интервале температур (40–90 °С). Установлено, что соединение **16** является катализатором дегидрирования. Найденны оптимальные условия его применения: температура 60°С, концентрация  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М, состав среды – формамид: диоксан = 20: 80 об. %. Каталитическая активность **16** на порядок выше по сравнению с изученными ранее соединениями родия, например, в [73]. Установлено [15], что реакция протекает по уравнению псевдопервого порядка и имеет первый порядок по одному координационному центру катализатора. В начале каталитического цикла при переходе катализатора в раствор происходит быстрое замещение пероксид-иона молекулой растворителя и далее присоединение формиат-иона с уходом хлорид-иона.

**КР12** и **16** также рекомендованы в качестве эффективных бактерицидов в зоне низких концентраций 0,01–0,09 г/л при биодegradации нефти и бактерицидная активность при концентрации 0,1 г/л составляет соответственно 94% и 100%. **КР12** и **16** интенсифицируют рост СВБ *Desulfobacter* при концентрациях ниже 0,01 г/л и выше 0,09 г/л. **КР12** и **16** рекомендованы в качестве эффективных ингибиторов биокоррозии при концентрации 0,1 г/л. Однако эффект ингибирования окисления неравномерный, но положительный в течение 12-дневного цикла роста СВБ [39].

Мы полагаем, что эффективные функциональные свойства соединения **16** связаны с его парамагнитными свойствами (рис. 12а).



**Рис. 12.** Спектр ЭПР (а, кристал. образец) [24] и ЭСП (b, 300–560 нм) комплекса **16**  
**Fig. 12.** EPR spectrum (a, crystal sample) [24] and ESP (b, 300–560 nm) of complex **16**

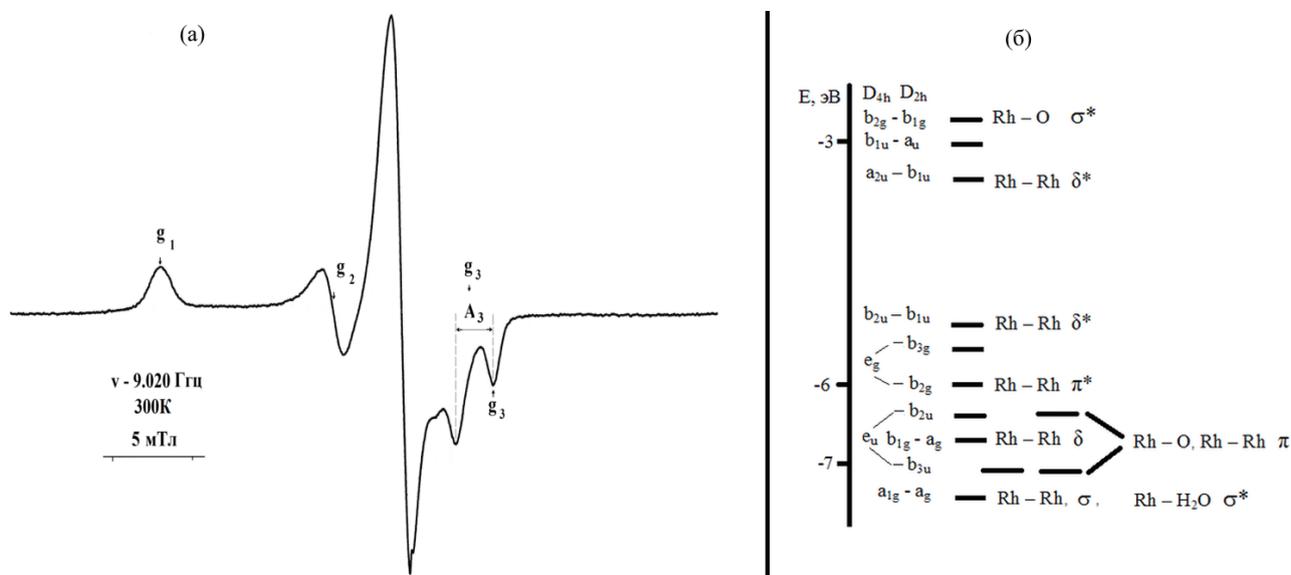
В спектре ЭПР (рис. 12а) продукта **16** обнаружен сигнал от системы с неспаренным электроном, отнесенный согласно ряду источников [74–79] по виду и значениям g-факторов ( $g_1 = 2,103$ ,  $g_2 = 2,034$ ,  $g_3 = 1,970$ ,  $\langle g \rangle = 2,036$ ) к системе  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{O}_2^-)]$ . Результаты по g-факторам: свободного резорцид-радикала  $\langle g \rangle = 2,0038$  [51], моноядерных комплексов Rh(II) ( $\langle g \rangle$  2,2 и выше) [54, 52] и катион-радикалов вида  $(\text{Rh}_2)^{\text{V}}$  и  $(\text{Rh}_2)^{\text{I}}$  [55–58] подтверждают вышеприведенный вывод. Образование связей Rh–O–O подтверждено также результатами ИКС (см. табл. 5), поскольку частота  $\nu(\text{O}–\text{O})$  находится  $\sim 1027 \text{ см}^{-1}$  и характерна для пероксид-иона. В то же время для аддукта молекулярного кислорода частота  $\nu(\text{O}–\text{O})$  наблюдается в интервале  $1555–1580 \text{ см}^{-1}$  [32]. В СКР частота  $\nu(\text{O}–\text{O})$  присутствует в виде интенсивной синглетной линии  $1030 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому с

понижением порядка связи и превращением диоксида в пероксид-ион значение частоты  $\nu(\text{O}-\text{O})$  понижается.

Кроме того, сравнительный анализ растворов **16** в DMSO и MeOH с модельными системами  $\text{M}(\text{O}_2^-)$  [31, 75] выделяет в ЭСП полосы поглощения внутрелигандных переходов ( $\lambda_{\text{max}} \sim 230, 245, 280$  нм), высокоэнергетические полосы поглощения радикальной системы – 400, 460, 500 нм (рис. 12b). Полосы поглощения (d–d) переходов малоинтенсивны и закрыты полосами поглощения. ПЗ ( $\lambda_{\text{max}} \sim 310, 360, 380$  нм). Невысокие значения  $\langle g \rangle$  в **16** указывает на существенный вклад орбиталей  $\text{O}_2^-$  в орбиталь неспаренного электрона [52].

Спектры ЭПР с ромбичностью ( $g_1, g_2 > 2, g_3 < 2$ ) наблюдаются для ряда пероксокомплексов Rh(III) с азотсодержащими макроциклами, насыщенными электронной плотностью [75, 76, 78]. По данным ЭПР можно заключить, что комплекс **16** имеет ромбическое искажение координационного полиэдра. Таким образом, за счет локализации неспаренного электрона на орбиталях пероксид-иона электронная конфигурация Rh(III) стабилизируется.

Продукт **15** (рис. 8) также является парамагнитным, однако его функциональные свойства по сравнению с соединением **16** выражены незначительно. Очевидно, причина кроется в электронном строении комплекса **15**, что подробно описано в [20]. В спектре ЭПР **15** (рис. 13b) присутствует сигнал резорцид-радикала с  $g = 2,0038$  и шириной 12 Э [51] и сигнал родиевого комплекса с  $g_1=2,105, g_2=2,031, g_3=1,974$  ( $\langle g \rangle > 2,037, A_3=24$  Э – константа СТС от атомов родия). В комплексе **15** наблюдается ромбическое искажение координационного полиэдра ( $g_1, g_2 > 2, g_3 < 2$ ).



**Рис. 13.** Спектр ЭПР комплекса **15**, кристаллический образец (а) [20]; схема энергетических уровней в соединении **2** [80, 81] (б).

**Fig. 13.** EPR spectrum of complex **15**, crystalline sample (a) [14]; diagram of energy levels in compound **2** (b) [80, 81].

Согласно ряду источников [55, 52, 54, 56–58] в мономерных комплексах Rh(II) и в димерных катион-радикальных системах  $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$  g-фактор имеет большее значение и основным состоянием является  $d_{z^2}$  с аксиальным

искажением координационного полиэдра. Следовательно, *мономерный комплекс  $Rh^{II}$  в изучаемой нами реакции не образуется*. Кроме того, спектральные характеристики (ИКС, СКР, ЭСП) указывают на присутствие связи Rh–O в ацетатных группах, и отсутствие частицы ( $O_2^-$ ) со связью O–O, а также на сохранение связей Rh–Rh.

В соединении **15** значение  $\langle g \rangle$  2,037 приближено к чисто спиновым [51], незначительная величина СТС ( $A_3=24$  Э) указывает на существенный вклад орбиталей лиганда в орбиталь неспаренного электрона, что указывает на частичный перенос электронной плотности с металла на лиганд.

Каликс[4]резорцины относятся к  $\pi$ -системам и для стабилизации часто образуют анион-радикалы типа *резорцид-радикалов*:  $(Rez^\bullet)^-$  или аналогично  $(O^-Ar-O^\bullet)$  [51]. В то же время аминифункционализованные по верхнему ободу **КР** существуют в растворе EtOH в форме цвиттер-иона [23], которая облегчает процессы одно- или двухэлектронного переноса и стабилизацию продуктов электронного переноса. При этом электронная структура соединения **2** такова, что связывающие  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  и разрыхляющие  $\delta^*$ ,  $\pi^*$  молекулярные орбитали, отвечающие взаимодействию Rh–Rh, заполнены [ $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \delta^{*2} \pi^{*4}$ ], за исключением  $4a_{2u}$  ( $\sigma^*$ ) (рис. 13b) [80, 81]. Очевидно, при кристаллизации происходит перенос электронной плотности **КР13** на вакантные орбитали  $4a_{2u}$  молекул соединения **2**. В результате анион-радикальная система **КР13** стабилизирует биядерный фрагмент  $Rh^{II}-Rh^{II}$  и образует с ним комплекс. В ряде работ [55, 82] высказывается мнение о стабилизации промежуточных состояний окисления ионов родия за счет анион-радикальной системы макроциклов. Причем, для комплекса **14** подобный эффект не наблюдается и проявляется только в комплексе **15**, что может объясняться большей стерической загруженностью, создаваемой диэтиламиновыми группами в **КР13** и приводящей в результате к образованию в EtOH более устойчивого цвиттер-иона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований по сравнительной оценке влияния каликс[4]резорцинов и дибензо-18-краун-6, функционализованных гидроксизтокси-, фосфорил-, амино- и нитрогруппами на состав продуктов, которые образуются при их взаимодействии с акватрихлоридом родия (III) и диакватетраацетатом диродия (II) в органических средах показали, что на состав продуктов основное влияние оказывают свойства растворителя.

Наблюдаемая взаимосвязь между функциональными свойствами комплексных соединений, составом и строением открывает возможность для получения соединений с заранее программируемыми свойствами.

Исследованные закономерности по влиянию органических сред на выделение термодинамически стабильных продуктов в твердую фазу в виде супрамолекулярных комплексов родия разнообразного состава и строения открывают широкие перспективы для управления процессами минимизации потерь родия в отходах химической промышленности, связанной с

соединениями, участвующими в катализе и проводимых в неводных органических средах.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Takano Sh., Kochi T., Kakiuchi F. (2016). Synthesis and Reactivity of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and (Amino)carbene Complexes in the Catalytic Hydroamination of Terminal Alkynes. *Organometal.*, 35(24), 4112–4125. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00853>.
2. Farrell N.P. (2015). Multi-Platinum Anticancer Agents. Substitution-Inert Compounds for Tumor Selectivity and New Targets. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 8773–8785. <https://doi.org/10.1039/c5cs00201j> <https://doi.org/10.1002/ejoc.201601125>.
3. Palmer A.M., Knoll J.D., Turro Cl. (2015) Photoinduced interactions of two dirhodium complexes with d(GTCGAC)<sub>2</sub> probed by 2D NOESY. *Dalton Trans.*, 44(8), 3640–3646. <https://doi.org/10.1039/C4DT03119A>.
4. Чепайкин Е.Г. (2011). Гомогенный катализ в окислительной функционализации алканов в протонных средах. *Успехи химии*, 80(4), 384–416. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004131>.
5. Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Хабишер В.Д. (2013). Фосфорсодержащие макроциклические соединения: синтез и свойства. *Успехи химии*, 82(2), 150–186. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n02ABEH004296>.
6. Джайн В.К., Канайя П.Х. (2011). Химия каликс[4]резорцинаренов. *Успехи химии*, 80(1), 77–106. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n01ABEH004127>.
7. Якшин В.В., Вилкова О.М., Плужник-Гладырь С.М., Котляр С.А. (2010). Краун-эфир в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов. *Макрогетероциклы /Macroheterocycles*, 3(2–3), 114–120.
8. Громов С.П., Дмитриева С.Н., Чуракова М.В. (2005). Фенилаза и бензоазакраун-соединения с атомом азота, сопряженным с бензольным кольцом. *Успехи химии*, 74(5), 503–532. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n05ABEH001163>.
9. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В., Бурилов В.А., Вацадзе С.З., Волошин Я.З., Волчо К.П., Горбачук В.В., Горбунова Ю.Г., Громов С.П., Дудкин С.В., Зайцев С.Ю., Захарова Л.Я., Зиганшин М.А., Золотухина А.В., Калинина М.А., Караханов Э.А., Кашапов Р.Р., Койфман О.И., Коновалов А.И., Коренев В.С., Максимов А.Л., Мамардашвили Н.Ж., Мамардашвили Г.М., Мартынов А.Г., Мустафина А.Р., Нугманов Р.И., Овсянников А.С., Падня П.Л., Потапов А.С., Селектор С.Л., Соколов М.Н., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Стужин П.А., Суслов Е.В., Ушаков Е.Н., Федин В.П., Федоренко С.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Чвалун С.Н., Цивадзе А.Ю., Штыков С.Н., Шурпик Д.Н., Щербина М.А., Якимова Л.С. Супрамолекулярные функциональные системы: дизайн и области применения. *Успехи химии*, 90(8), 895–1107. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>.
10. Bauder C., Sémeril D. (2019). Styrene hydroformylation with cavity-shaped ligands. *J. Eur. Inorg. Chem.*, 2019 (47), 4951–4965. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900974>

11. Chavagnan T., Bauder C., Semeril D., Matt D., Toupet L. (2017). Substrate-Selective Olefin Hydrogenation with a Cavitand-Based Bis(N-anisyl iminophosphorane). *Eur. J. Org. Chem.*, 2017 (1), 70–76. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201601125>.
12. Garcia-Simon C., Gramage-Doria R., Raoufmoghaddam S., Parella T., Costas M., Ribas X., Reek J. N. H. (2015). Enantioselective Hydroformylation by a Rh-Catalyst Entrapped in a Supramolecular Metallocage. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(7), 2680–2687. <https://doi.org/10.1021/ja512637k>.
13. Глушко В.Н., Блохина Л.И., Жила М.Ю. (2019). Синтез макрогетероциклических соединений и их аналогов из класса краун-эфиров и их применение для селективной экстракции радиоактивных отходов. *Химическая безопасность*, 3(1), С. 49–55. <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15003>.
14. Торгов В.Г., Костин Г.А., Машуков В.И., Корда Т.М., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И. (2008). Экстракция палладия(II) серосодержащими калекс[4,6]аренами из солянокислых сред. *Журн. неорг. химии*, 53, 1932–1939.
15. Гусева Е. В., Фесик Е. В., Потапова А. В. (2022). Каталитическая активность супрамолекулярных диметиламино- и дифенилфосфиносодержащих пероксодихлорокомплексов Rh<sup>III</sup> на примере изучения кинетики гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты. *Макрогетероциклы*, 15(3), 195–203. <https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.
16. Гусева Е.В., Потапова А.В., Сайфутдинов А.М., Наумова А. А., Половняк В. К. (2012). Кинетика гомогенного дегидрирования муравьиной кислоты в присутствии супрамолекулярного комплекса родия(III) с Р-функционализированным калекс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 82(5), 719–726.
17. Brodsky V.H., Du Bois J. (2006). Entrapment of a dirhodium tetracarboxylate unit inside the aromatic bowl of a calix[4]arene: Unique catalysts for C–H amination? *Chem. Commun.*, 4715–4717. <https://doi.org/10.1039/b611280c>.
18. Гусева Е.В., Давлетшина Л.Ф., Идиятуллова З.З. (2019, март). Исследование 2-гидроксиэтокси-производного калекс[4]резорцина в реакциях с RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O и PtCl<sub>4</sub>. *Тенденции развития науки и образования, часть 6(48)*, 63–67. <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.
19. Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Половняк В.К. (2016). Комплексообразование родия с фосфорилсодержащим калекс[4]резорцином. *Журн. неорг. химии*, 61(11), 1490–1499.
20. Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Гришин Е.И. (2016). Комплексообразование диродия(II) с N-функционализированными калекс[4]резорцинами. *Изв. АН, Сер. Хим.*, (10), 2485–2493.
21. Гусева Е.В., Потапова А.В. (2013). Взаимодействие Р-функционализированного калекс[4]резорцина с солями различных 4d- и 5d-металлов. *Вестник Казан. технол. ун-та*, 16(13), 21–27.
22. Гусева Е.В., Наумова А.А., Каримова Д.Т., Соколова А.В., Гаврилова Е. Л., Бусыгина Т. Е. (2012). Взаимодействие трихлорида родия и ацетата диродия(II) с транс-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6. *Журн. общей химии*, 82(1), 3–10.
23. Гусева Е.В., Морозов В.И., Зинкичева Т.Т., Волошина А.Д., Гришин Е.И. (2012). Комплексы родия(III) с N-функционализированным калекс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 82(8), 1233–1243.
24. Гусева Е.В., Морозов В.И., Гаврилова Е.Л., Шаталова Н.И., Гришин Е.И. (2011). Взаимодействие трихлорида родия с N-функционализированным калекс[4]резорцином в ацетоне. *Журн. общей химии*, 81(10), 1585–1590.
25. Гусева Е.В., Касьмова Э.М., Егоров Г.В., Каюпов А. Р., Хаматгалимов А. Р., Хасаншин Р. А., Бурилов А. Р. (2010). Исследование взаимодействия трихлорида родия с оксиэтилированным калекс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 80(3), 455–461.
26. Гусева Е.В., Каримова Д.Т., Гаврилова Е.Л., Наумова А.А., Половняк В.К., Красильникова Е. А. (2010). Взаимодействие трихлорида родия с Р-

- функционализированными каликс[4]резорцинами в различных средах. *Журн. общей химии*, 80(1), 51–63.
27. Гусева Е.В., Каримова Д.Т., Половняк В.К., Егоров Г.В., Гаврилова Е.Л., Шаталова Н.И., Морозов В.И. (2009). Комплексы диродия(II) с каликс[4]резорцинами функционализированными по нижнему и верхнему ободу молекулы различными N-содержащими фрагментами. *Вестник Казан. Технолог. Ун-та*, (5), 288–295.
  28. Гусева Е.В., Гаврилова Е.Л., Наумова А.А., Морозов В.И., Шаталова Н.И., Каримова Д.Т., Половняк В.К. (2008). Комплексы карбоксилата диродия(II) с каликс[4]резорцинами функционализированными по верхнему и нижнему ободу молекулы P,N-содержащими фрагментами. *Журн. общей химии*, 78(12), 1963–1971.
  29. Гусева Е.В., Каримова Д.Т. (2008). Исследование комплексообразования карбоксилата родия(II) с цис-динитродибензо-18-краун-6 и цис-диаминодибензо-18-краун-6 в этаноле. *Журн. общей химии*, 78(1), 154–155.
  30. Наумова А.А., Гусева Е.В., Гаврилова Е.Л., Шаталова Н.И., Каримова Д.Т., Красильникова Е. А. (2007). Изучение комплексообразования трихлорида родия с каликс[4]резорцинами функционализированными по верхнему и нижнему ободу P,N – содержащими фрагментами. *Вестник Казан. Технол. Ун-та*, (3-4), 32–36.
  31. Ливер Э. (1987). *Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х томах*. Москва: Мир.
  32. Nakamoto K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
  33. Коновалов Л.В. (1984). Спектрально-структурное исследование валентных колебаний металл-хлор в комплексных соединениях платиновых металлов (Os, Ir, Ru, Rh). *Коорд. химия*, 10(10), 1401–1406.
  34. Legzdins P., Mitchell R.W., Rempel G.L. (1970). The protonation of Ruthenium and Rhodium – bridged carboxylates and their use as homogeneous hydrogenation catalysts for unsaturated substaces. *J. Chem.Soc. A*, (3), 3322–3326. <https://doi.org/10.1039/J19700003322>.
  35. Каюпов А.Р., Касымова Э.М., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. (2010). Новые полиэфиры на каликс[4]резорциновой платформе. *Журн. общей химии*, 80(2), С.335–336.
  36. *HyperChem (Release 7.01 for Windows). Molecular Modeling System*. (2002). Hypercube, Inc.
  37. Гаврилова Е.Л., Наумова А.А., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Красильникова Е.А., Коновалов А.И. (2007). Синтез каликс[4]резорцинов с фосфоноиларильными заместителями на нижнем ободу молекул. *Изв. АН, сер. хим.*, (11), 2269–2271.
  38. Наумова А.А., Гаврилова Е.Л., Ходалова К.О., Гусева Е.В., Красильникова Е.А., Петрова М.М. Синтез 4,4'-бис(диалкоксифосфорил)бифенил-18-краун-6. (2009). *Журн. общей химии*, 79(8), 1404–1406.
  39. Яцимирский К.Б., Кольчинский А.Г., Павлищук В.В., Таланова Г.Г. (1987). *Синтез макроциклических соединений*. Киев: Наук. Думка, С. 147–197.
  40. Шаталова Н.И., Гаврилова Е.Л., Сидоров Н.А., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Красильникова Е. А., Коновалов А. И. (2009). Каликс[4]резорцины функционализированные аминокислотными остатками. *Журн. общей химии*, 79(7), 1137–1141.
  41. Шаталова Н.И., Сидоров Н.А., Гаврилова Е.Л., Красильникова Е.А. (2007). Синтез аминометилированных каликс[4]резорцинов. *Вестник Казан. технолог. ун-та*, (3-4), 41–43.
  42. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. (1992). *Спектроскопия органических веществ*. Москва: Мир.
  43. Потапов В.М. (1988). *Стереохимия*. Москва: Химия.
  44. Гусева Е.В., Идиятуллова З.З., Давлетшина Л.Ф. (2019). Исследование лигандных свойств краун-эфиров (18-краун-6 и дибензо-18-краун-6) при взаимодействии с  $RhCl_3 \cdot nH_2O$  в апротонных и протонных растворителях. *Тенденции развития науки и образования, часть 6(48)*, 59-62. <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.

45. Гусева Е.В., Сахно Т.В., Кутлахметова А.Р., Фесик Е.В. (2022). Оценка бактерицидных и антиоксидантных свойств функционализированных каликс[4]резорцинов и комплексов родия на их основе. *Химическая безопасность*, 6(1), 106–131. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21007>.
46. Хадсон Р. (1967). *Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений*. Москва: Мир.
47. Беляев А.В., Федотов М.А., Корсунский В.И., Венедиктов А.Б., Храненко С. П. (1984). О строении поляядерных хлоридов родия(III). *Коорд. химия*, 10(7), 911–918.
48. Беляев А.В., Венедиктов А.Б., Храненко С.П. (1983). О природе хлоридов родия. *Коорд. химия*, 9(1), 120–129.
49. Шагидуллин Р.Р., Чернова А.В. Виноградова В.С. (1984). *Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений*. Москва: Наука.
50. Нифантьев Э.В., Васянина Л.К. (1987). *Спектроскопия ЯМР<sup>31</sup>P*. М.: Типография Моск. Гос. Пед. Инс-т им. В.И. Ленина.
51. Янилкин В.В., Рыжкина И.С., Настапова Н.В., Паширова Т.Н., Бабкина Я.А., Бурилов А.Р., Морозов В.И., Коновалов А.И. (2003). Одноэлектронное окисление и нуклеофильность каликс[4]резорцинаренов. *Изв. АН. Сер. хим.*, (5), 1082–1088
52. Ротов А.В., Жилиев А.Н. Барановский И.Б., Ларин Г.М. (1989). Влияние лигандов на электронное строение β-дикетонатных комплексов Rh<sup>II</sup> по данным ЭПР. *Журн. неорг. химии*, 34(7), 1899–1901.
53. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Бубнов М.П., Абакумова Л.Г., Захаров Л.Н., Фукин Г.К. (1999). Новый семихинон-катехолатный комплекс родия с 2,2'-дипиридиллом. *Изв. АН, Сер. хим.*, (9), 1784–1788.
54. Vrielinck H., Sabbe K., Callens F., Matthys P. (2001). Detection of charge compensating cation vacancies near Rh<sup>2+</sup> complexes in AgCl and NaCl using Q-band ENDOR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(9), 1709–1716. <https://doi.org/10.1039/b008244i>.
55. Cotton F.A., Murillo C.A., Wolton R.A. (2005). *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. New York: Springer Science and Business Media. P. 465–567, P. 707–796.
56. Kawamura T., Katayama H., Nishikawa H., Yamabe T. (1989). Ligand dependence of electronic configuration of the Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub><sup>5+</sup> complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry. *J. Am. Soc.*, 111(21), 8156–8160. <https://doi.org/10.1021/ja00203a015>.
57. Kawamura T., Fukamachi K., Soba T., Hayashida S., Yonezawa T (1981). Electronic structure of Rh-Rh bond in Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>4</sub>(PY<sub>3</sub>)<sub>2</sub> by electron spin resonance study of their cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103(2), 364–369. <https://doi.org/10.1021/ja00392a021>.
58. Kadish K.M., Phan T.D., Giribabu L., Caemelbecke E. V., Bear J. L. (2003). Substituent and isomer effects on structural, spectroscopic, and electrochemical properties of dirhodium(III, II) complexes containing four identical unsymmetrical bridging ligands. *Inorg. Chem.*, 42(26), 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/ic034963L>.
59. Сизова О.В., Иванова Н.В. (2006). Электронное строение и спектры тетракарбоксилатных комплексов родия(II). *Коорд. химия*, 32 (6), 461–467.
60. Bradley M.P., Bursten E.B., Turro C. (2001). Excited-State Properties of Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub> (L = CH<sub>3</sub>OH, THF, PPh<sub>3</sub>, Py). *Inorg. Chem.*, 40 (6), 1376–1379. <https://doi.org/10.1021/ic0009573>.
61. Бельский В.К., Булычёв Б.М. (1999). Структурно-химические аспекты комплексообразования в системах галогенид металла–макроциклический полиэфир. *Успехи химии*, 68(2), 136–153. <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n02ABEH000459>.
62. Баранников В.П., Гусейнов С.С., Вьюгин А.И. (2002). Молекулярные комплексы краун-эфиров в кристалле и растворах. *Коорд. химия*, 28(3), 163–172.
63. Steinborn D., Gravenhorst O., Hartung H., Baumeister U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of [H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>][PtCl<sub>5</sub>(H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)]·2(18CR6): a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an [H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>]<sup>+</sup> cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.* 36(10), 2195–2199. <https://doi.org/10.1021/ic9614780>.

64. Guseva E.V., Buslaeva T.M., Grishin E.I., Zinkicheva T.T. (2015). Influence of Solvents on Protolytic and Aggregation Properties of Aminomethylated Calix[4]resorcine. *Macroheterocycles*, 8(4), 415–423. <https://doi.org/10.6060/mhc151081g>.
65. Гусева Е.В., Гришин Е.И., Гришин П.В. (2015). Агрегационные свойства N-функционализированного каликс[4]резорцина в этаноле. *Вестник технолог. ун-та*, 18(20), 36–37.
66. Гусева Е.В., Гришин Е.И., Ситало А.В. (2015). Исследование самоорганизации аминоксодержащего каликс[4]резорцина методом кондуктометрии. *Вестник технолог. ун-та*, 18(20), 45–46.
67. Гусева Е.В., Гришин Е.И., Потапова А.В., Гришин П. В. (2015). Исследование агрегационных свойств аминоксодержащего каликс[4]резорцина методом динамического светорассеяния. *Вестник технолог. ун-та*, 18(20), 41–42.
68. Коновалов А.И., Антипин И.С., Мустафина А.Р., Соловьева С.Е., Подъячев С.Н. (2004). Дизайн и ионофорные свойства ряда макроциклических лигандов на основе каликсаренов. *Коорд. химия*, 30(4), 243–262.
69. Peter F., Gross M., Hosseini M.W., Sessions R.B. (1981). Redox properties and stability constants of anion complexes. An electrochemical study of the complexation of metal hexacyanide anions by polyammonium macrocyclic receptor molecules. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (20), 1067–1068. <https://doi.org/10.1039/C39810001067>.
70. MacNicol D.D., MacKendrick J.J., Wilson D.R. (1978). Clathrates and molecular inclusion phenomena. *Chem.Soc.Rev.*, 7 (1), 65–87. <https://doi.org/10.1039/CS9780700065>.
71. Xu W., Rourke J.P., Vittal J.J., Puddephatt R.J. (1993). Anion inclusion by a calix[4]arene complex: A contrast between tetranuclear gold(I) and copper(I) complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2), 145–147. <https://doi.org/10.1039/C39930000145>.
72. Губайдуллин А.Т. Дисс. ... докт. хим. наук. Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 2005.
73. Morris D.J., Clarkson G.J., Wills M. (2009). Insights into Hydrogen Generation from Formic Acid Using Ruthenium Complexes. *Organometallics*, 28(14), 4133–4140. <http://dx.doi.org/10.1021/om900099u>.
74. Hettler D.G.H., De Bruin B. (2006). Open-shell rhodium and iridium species in (catalytic) oxygenation reactions. *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, 251(1–2), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.009>.
75. Moszner M. (2004). Water replacement on decaqua-di-rhodium(II)-cation; synthesis of superoxo and peroxo rhodium(III) complexes with N-donor ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.04.021>.
76. Wayland B.B., Newman A.R. (1981). Dioxygen and Nitric Oxide Complexes of Rhodium Porphyrins. *Inorg. Chem.*, 20 (9), 3093–3097. <https://doi.org/10.1021/ic50223a067>.
77. Raynor J.B., Gillard, R.D., Pedrosa de Jesus J.D. (1982). Paramagnetic Dioxygen Complexes of Rhodium. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (6), 1165–1166. <https://doi.org/10.1039/DT9820001165>.
78. Wayland B.B., Newman A.R. (1979). Dioxygen Complexes of Rhodium Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (21), 6472–6473. <https://doi.org/10.1021/ja00515a073>.
79. Vaska L. (1976). Dioxygen–Metal Complexes: Toward a Unified View. *Acc. Chem. Res.*, 9(5), 175–183. <https://doi.org/10.1021/ar50101a002>.
80. Martin P.S., Webb T.R., Robbins, G.A., Fanwick, R. E. (1979). Polarized Electronic Absorption Spectra for Dirhodium (II) Tetraacetate Dihydrate. *Inorg. Chem.*, 18(2), 475–478.
81. Kataoka Y., Kitagawa Y., Saito T., Nakanishi Y., Sato K., Miyazaki Y. (2011). Theoretical study of absorption spectrum of dirhodium tetracarboxylate complex  $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  in aqueous solution revisited. *Supramolecular Chemistry*, 23(3–4), 329–336. <https://doi.org/10.1080/10610278.2010.534553>.
82. Zhang X.X., Wayland B.B. (2000). Sterically Demanding Diporphyrin Ligands and Rhodium(II) Porphyrin Bimetallo-radical Complexes. *Inorg. Chem.*, 39(23), 5318–5325. <https://doi.org/10.1021/ic0006302>.

## References:

1. Takano, Sh., Kochi, T., Kakiuchi, F. (2016). Synthesis and Reactivity of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and (Amino)carbene Complexes in the Catalytic Hydroamination of Terminal Alkynes. *Organometal.*, 35(24), 4112–4125. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00853>.
2. Farrell, N.P. (2015). Multi-Platinum Anticancer Agents. Substitution-Inert Compounds for Tumor Selectivity and New Targets. *Chem. Soc. Rev.*, 44, 8773–8785. <https://doi.org/10.1039/c5cs00201j>.
3. Palmer, A.M., Knoll, J.D., Turro, Cl. (2015) Photoinduced interactions of two dirhodium complexes with d(GTCGAC)<sub>2</sub> probed by 2D NOESY. *Dalton Trans.*, 44 (8), 3640–3646. <https://doi.org/10.1039/C4DT03119A>.
4. Chepaikin, E.G. (2011). Homogeneous catalysis in the oxidative functionalization of alkanes in protic media. *Rus. Chem. Rev.*, 80 (4), 384–416 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004131>.
5. Knyazeva, I.R., Burilov, A.R., Pudovik, M.A., Habicher, W.D. (2013). Phosphorus-containing macrocyclic compounds: synthesis and properties. *Russ. Chem. Rev.*, 82(2), 150–186 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n02ABEH004296>.
6. Jain, V.K., Kanaiy, P.H. (2011). Chemistry of calyx[4]resorcinarenes. *Russ. Chem. Rev.*, 80(1), 77–106 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n01ABEH004127>.
7. Yakshin, V.V., Vilkova, O.M., Pluzhnik-Gladyr, S.M., Kotlyar, S.A (2010). Crown Ethers in Extraction and Sorption. I. Bromoderivatives of Benzo- and Dibenzocrown Ethers in the Sorption Processes of Elements from Acidic Water Solutions. *Macroheterocycles*, 3(2-3), 114–120.
8. Gromov, S.P., Dmitrieva, S.N., Churakova, M.V. (2005). Phenylaza and benzoazacrown-compounds with a nitrogen atom conjugated with a benzene ring. *Rus. Chem. Rev.*, 74(5), 503–532 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n05ABEH001163>.
9. Antipin, I.S., Alfimov, M.V., Arslanov, V.V., Burilov, V.A., Vatsadze, S.Z., Voloshin, Ya.Z., Volcho, K.P., Gorbachuk, V.V., Gorbunova, Yu.G., Gromov, S. P., Dudkin, S.V., Zaitsev, S.Yu., Zakharova, L.Ya., Ziganshin, M A., Zolotukhina, A.V., Kalinina, M.A., Karakhanov, Ed. A. Kashapov, R.R., Koifman, O.I., Konovalov, A.I., Korenev, V.S., Maksimov, A.L., Mamardashvili, N.Zh., Mamardashvili, G.M., Martynov, A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov, A.S., Padnya, P.L., Potapov, A.S., Selektor, S.L., Sokolov, M.N., Solovieva, S.E., Stoikov I.I., Stuzhin, P.A., Suslov, E.V., Ushakov, E.N., Fedin, V.P., Fedorenko, S.V., Fedorova, O.A., Fedorov, Yu.V., Chvalun, S.N., Tsivadze, A.Yu., Shtykov, S.N., Shurpik, D.N., Shcherbina, M.A., Yakimova, L.S. (2021). Functional supramolecular systems: design and applications. *Russ. Chem. Rev.*, 90(8), 895–1107 (in Russ.). <https://doi.org/10.1070/RCR5011>.
10. Bauder, C., Sémeril, D. (2019). Styrene hydroformylation with cavity-shaped ligands. *J. Eur. Inorg. Chem.*, 2019 (47), 4951–4965. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900974>.
11. Chavagnan, T. Bauder, C., Semeril, D., Matt, D., Toupet, L. (2017). Substrate-Selective Olefin Hydrogenation with a Cavitand-Based Bis(N-anisyl iminophosphorane). *Eur. J. Org. Chem.*, 2017 (1), 70–76. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201601125>.
12. Garcia-Simon, C., Gramage-Doria, R., Raoufmoghaddam, S., Parella, T., Costas, M., Ribas, X., Reek, J. N. H. (2015). Enantioselective Hydroformylation by a Rh-Catalyst Entrapped in a Supramolecular Metallo Cage. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(7), 2680–2687. <https://doi.org/10.1021/ja512637k>.
13. Glushko, V.N., Blokhina, L.I., Zhila, M.Yu. (2019). Synthesis of macroheterocyclic compounds and their analogues derived from crown ethers and their application for selective extraction for radionuclidewaste. *Chemical Safety Science*, 3(1), 49–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2019.1.15003>.

14. Torgov, V.G., Kostin, G.A., Mashukov, Korda, T.M., Drapailo, A.B., Kas'yan, O.V., Kalchenko, V.I. (2008). Palladium(II) extraction by sulfur-containing calix[4,6]arenes from hydrochloric acid solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 53, 1809–1815. <https://doi.org/10.1134/S0036023608110235>.
15. Guseva, E.V., Fesik, E.V., Potapova, A.V. (2022). Catalytic Activity of Supramolecular Dimethylamine- and Diphenylphosphine-Containing Rh<sup>III</sup> Peroxodichloro-Complexes on the Example of Studying the Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid. *Macrocyclics*, 15(3), 195–203. <https://doi.org/10.6060/mhc224591g>.
16. Guseva, E.V., Sokolova, A. V., Saifutdinov, A. M., Naumova, A.A., Polovnyak, V. K. (2012). Kinetics of Homogeneous Dehydrogenation of Formic Acid in the Presence of Supramolecular Rhodium(III) Complex with P-Functionalized Calix[4]resorcine. *Rus. J. Gen. Chem.*, 82(5), 827–834. <https://doi.org/10.1134/S1070363212050040>.
17. Brodsky, B.H., Du Bois, J. (2006). Entrapment of a dirhodium tetracarboxylate unit inside the aromaticbowl of a calix[4]arene: Unique catalysts for C-H amination? *Chem. Commun.*, 4715–4717. <https://doi.org/10.10391b611280c>.
18. Guseva, E.V., Davletshina, L.F., Idiyatullova, Z.Z. (2019, March). Study of the 2-hydroxyethoxy derivative of calix[4]resorcinol in reactions with RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O and PtCl<sub>4</sub>. *Trends in the development of science and education, part 6(48)*, 63–67 (in Russ.). <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.
19. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., Polovnyak, V. K. (2016). Rhodium Complexation with Phosphoryl-Containing Calix[4]resorcine. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 61(11), 1436–1444. <https://doi.org/10.1134/S0036023616110085>.
20. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., Grishin, E.I. (2016). Complexation of dirhodium(II) with N-functionalized calix[4]resorcinarenes. *Rus. Chem. Bull.*, 65, 2485–2493. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1611-9>.
21. Guseva, E.V., Potapova, A.V. (2013). Interaction of P-functionalized calix[4]resorcinol with salts of various 4d- and 5d-metals. *Bull. Kazan Technological University*, 16 (13), 21-27 (in Russ.).
22. Guseva, E.V., Naumova, A.A., Karimova, D.T., Sokolova, A.V., Gavrilova, E.L., Busygina, T.E. (2012). Reaction of Rhodium Trichloride and Dirhodium(II) Acetate with *trans*-4,4'-Bis(diethoxyphosphoryl)biphenyl-18-crown-6. *Rus. J. Gen. Chem.*, 82(1), 1–8. <https://doi.org/10.1134/S107036321201001X>.
23. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Zinkicheva, T.T., Voloshina, A.D., Grishin, E. I. (2012). Complexes of Rhodium(III) with N-Functionalized Calix[4]Resorcinolol. *Rus. J. Gen. Chem.* 82 (8), 1233–1243. <https://doi.org/10.1134/S1070363212080014>.
24. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Gavrilova, E.L., Shatalova, N.I., Grishin, E.I. (2011). Interaction of Rhodium Trichloride with N-Functionalized Calix[4]resorcinol in Acetone. *Rus. J. Gen. Chem.*, 81 (10), 2039–2044. <https://doi.org/10.1134/S107036321110001X>.
25. Guseva, E.V., Kasymova, E.M., Egorov, G.V., Kayupov, A.R., Khamatgalimov, A.R., Khasanshin, R. A., Burirov, A. R. (2010). Reaction of Rhodium Trichloride with Oxyethylated Calix[4]resorcinarene. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(3), 478–484. <https://doi.org/10.1134/S1070363210030199>.
26. Guseva, E.V., Karimova, D.T., Morozov, V.I., Gavrilova, E.L., Naumova, A.A, Polovnyak, V.K., Krasil'nikova, E.A. (2010). Reaction of Rhodium Trichloride with P-Functionalized Calix[4]resorcinols in Various Media. *Rus. J. Gen. Chem.*, 80(1), 47–59. <https://doi.org/10.1134/S1070363210010081>.
27. Guseva, E.V., Karimova, D.T., Polovnyak, V.K., Egorov, G.V., Gavrilova, E.L., Shatalova, N.I., Morozov, V.I. (2009). Complexes of dirhodium(II) with calix[4]resorcinols functionalized at the lower and upper rim of the molecule with various N-containing fragments. *Bull. Kazan Technological University*, (5), 288–295 (in Russ.).
28. Guseva, E.V., Gavrilova, E.L., Naumova, A.A, Morozov, V.I., Shatalova, N.I., Karimova, D.T., Polovnyak, V.K. (2008). Complexes of Dirhodium(II) Carboxylates with Calix[4]resorcinarenes

- Functionalized at the Upper and Lower Rim of the Molecule with P,N-containing Fragments. *Rus. J. Gen. Chem.*, 78(12), 2308–2316. <https://doi.org/10.1134/S1070363208120049>.
29. Guseva, E.V., Karimova, D.T. (2008). Complex Formation of Rhodium(II) Carboxylate with cis-Dinitrodibenzo-18-crown-6 and cis-Diaminodibenzo-18-crown-6 in Ethanol. *Rus. J. Gen. Chem.*, 78 (1), 146–147. <https://doi.org/10.1134/S1070363208010258>.
  30. Naumova, A.A., Guseva, E.V., Gavrilova, E.L., Shatalova, N.I., Karimova, D. T., Krasilnikova E. A. (2007). Study of complex formation of rhodium trichloride with calix[4]resorcinols functionalized along the upper and lower rims with P,N – containing fragments. *Bull. Kazan Technological University*, (3-4), 32–36 (in Russ.).
  31. Lever, A.B. P. (1987). *Inorganic Electronic spectroscopy: in 2 volumes*. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier.
  32. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, P. B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*. New York: Wiley.
  33. Konovalov, L.V. (1984). Spectral and structural study of metal-chlorine stretching vibrations in complex compounds of platinum metals (Os, Ir, Ru, Rh). *Coordination chemistry*, 10(10), 1401–1406 (in Russ.).
  34. Legzdins, P., Mitchell, R.W., Rempel, G.L. (1970). The protonation of Ruthenium and Rhodium – bridged carboxylates and their use as homogeneous hydrogenation catalysts for unsaturated substances. *J. Chem.Soc. A*, (3), 3322–3326. <https://doi.org/10.1039/J19700003322>.
  35. Kayupov, A.R., Kasymova, E.M., Burirov, A.R., Pudovik, M.A. New Polyethers on the Calix[4]resorcinarene Platform. *Rus. J. Gen. Chem.*, 78(1), 364–365. <https://doi.org/10.1134/S1070363210020295>.
  36. *HyperChem (Release 7.01 for Windows). Molecular Modeling System*. (2002). Hypercube, Inc.
  37. Gavrilova, E.L., Naumova, A.A., Burirov, A.R., Pudovik, M.A., Krasilnikova, E.A., Konovalov, A.I. (2007). Synthesis of calix[4]resorcinarenes with phosphorylaryl substituents at the lower rim of the molecule. *Russ. Chem. Bull.*, 56, 2348–2350. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0371-y>.
  38. Naumova, A.A., Gavrilova, E.L., Khodalova, K.O., Guseva, E.V., Krasil'nikova, E.A., Petrova, M.A. (2009). Synthesis of 4,4'-Bis(dialkoxyphosphoryl)biphenyl-18-crown-6. *J. Rus. Gen. Chem.*, 79(8), 1762–1764. <https://doi.org/10.1134/S1070363209080349>.
  39. Yatsimirsky, K.B., Kolchinsky, A.G., Pavlishchuk, V.V., Talanova, G.G. (1987). *Synthesis of macrocyclic compounds*. Kyiv: Nauk. Dumka, pp. 147–197 (in Russ.).
  40. Shatalova, N.I., Gavrilova, E.L., Sidorov, N.A., Burirov, A.R., Pudovik, M.A., Krasilnikova, E.A., Konovalov, A.I. (2009). Calix[4]resorcinols Functionalized with Amino Acid Residues. *Rus. J. Gen. Chem.*, 79 (7), 1494–1498. <https://doi.org/10.1134/S1070363209070159>.
  41. Shatalova, N.I., Sidorov, N.A., Gavrilova, E.L., Krasilnikova, E.A. (2007). Synthesis of aminomethylated calix[4]resorcinols. *Bull. Kazan Technological University*, (3-4), 41–43 (in Russ.).
  42. Brown, D., Floyd, A., Sainsbury, M. (1992). *Organic Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd.
  43. Potapov, V.M. (1988). *Stereochemistry*. Moscow: Chemistry (in Russ.).
  44. Guseva, E.V., Idiyatullova, Z.Z., Davletshina, L.F. (2019). Study of the ligand properties of crown ethers (18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6) upon interaction with RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O in aprotic and protic solvents. *Trends in the development of science and education, part 6*(48), 59–62 (in Russ.). <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.
  45. Guseva, E.V., Sakhno, T.V., Kutlakhmetova, A.R., Fesik E.V. (2022). Evaluation of bactericidal and antioxidant properties of functionalized calix[4]resorcinols and of rhodium complexes based on them. *Chemical Safety Science*, 6(1), 106–131 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21007>.
  46. Hudson, R F. (1965). *Structure and mechanism in organo-phosphorus chemistry*. London–New York: Academic Press.

47. Belyaev, A.V., Fedotov, M.A., Korsunsky, V.I., Venediktov, A.B., Khramenko, S.P. (1984). On the structure of polynuclear rhodium(III) chlorides. *Coordination Chemistry*, 10(7), 911–918. (in Russ.).
48. Belyaev, A.B., Venediktov, A.B., Khramenko, S.P. (1983) On the nature of rhodium chlorides. *Coordination Chemistry*, 9(1), 120–129 (in Russ.).
49. Shagidullin, R.R., Chernova, A.V., Vinogradova, V.S. (1984). *Atlas of IR spectra of organophosphorus compounds*. Moscow: Science (in Russ.).
50. Nifantiev, E.V., Vasyanina, L.K. (1987). *<sup>31</sup>P NMR spectroscopy*. Moscow: Printing house Mosk. State Ped. Institute named after IN AND. Lenin (in Russ.).
51. Yanilkin, V.V., Ryzhkina, I.S., Nastapova, N.V., Pashirova, T.N., Babkina, Y.A., Burilov, A.R., Morozov, V.I., Konovalov, A.I. (2003). Single-electron oxidation and nucleophilicity of aminomethylated calix[4]resorcinarenes. *Russ. Chem. Bull.*, 52, 1142–1149. <https://doi.org/10.1023/A:1024713408780>.
52. Rotov, A.V., Zhilyaev, A.N., Baranovsky, I.B., Larin, G M. (1989). Effect of ligands on the electronic structure of  $\beta$ -diketonate complexes of RhII according to ESR data. *J. Inorg. Chem.*, 34(7), 1899–1901 (in Russ.).
53. Abakumov, G.A., Cherkasov, V.K., Bubnov, M.P., Abakumova, L.G., Zakharov, L.N., Fokin, G.K. (1999). New semiquinone-catecholate rhodium complex with 2,2'-dipyridyl. *Russ. Chem. Bull.* 48 (9), 1762–1766. <https://doi.org/10.1007/BF02494826>.
54. Vrielinck, H., Sabbe, K., Callens, F., Matthys, P. (2001). Detection of charge compensating cation vacancies near  $\text{Rh}^{2+}$  complexes in AgCl and NaCl using Q-band ENDOR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (9), 1709–1716. <https://doi.org/10.1039/b008244i>.
55. Cotton, F.A., Murillo, C.A., Wolton R.A. (2005). *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. New York: Springer Science and Business Media. P. 465–567, P. 707–796.
56. Kawamura, T., Katayama H., Nishikawa, H., Yamabe, T. (1989). Ligand dependence of electronic configuration of the Rh-Rh bond in  $\text{Rh}_2^{5+}$  complexes as studied by electron spin resonance and electrochemistry. *J. Am. Soc.*, 111 (21), 8156–8160. <https://doi.org/10.1021/ja00203a015>.
57. Kawamura, T., Fukamachi, K., Soba, T., Hayashida, S., Yonezawa, T (1981). Electronic structure of Rh-Rh bond in  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{PY}_3)_2$  by electron spin resonance study of their cation radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (2), 364–369. <https://doi.org/10.1021/ja00392a021>.
58. Kadish, K.M., Phan, T.D., Giribabu, L., Caemelbecke, E.V., Bear, J.L. (2003). Substituent and isomer effects on structural, spectroscopic, and electrochemical properties of dirhodium(III, II) complexes containing four identical unsymmetrical bridging ligands. *Inorg. Chem.*, 42(26), 8663–8673. <https://doi.org/10.1021/Ic034963L>.
59. Sizova, O.V., Ivanova, N.V. (2006). Electronic structure and spectra of rhodium(II) tetracarboxylate complexes. *Rus. J. Coord. Chem.*, 32(6), 444–450. <https://doi.org/10.1134/S107032840606008X>.
60. Bradley, M.P., Bursten, E.B., Turro, C. (2001). Excited-State Properties of  $\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{L})_2$  (L =  $\text{CH}_3\text{OH}$ , THF,  $\text{PPh}_3$ , Py). *Inorg. Chem.*, 40(6), 1376–1379. <https://doi.org/10.1021/ic0009573>.
61. Belsky, V.K., Bulychev, B.M. (1999). Structural and chemical aspects of complex formation in the metal halide–macrocyclic polyether systems. *Rus. Chem. Rev.*, 68(2), 136–153. <https://doi.org/10.1070/RC1999v068n02ABEH000459>.
62. Barannikov, V.P., Guseinov, S.S., V'ugin, A.I. (2002). Molecular complexes of crown ethers in crystal and solutions. *Rus. J. Coord. Chem.*, 28(3), 153–162. <https://doi.org/10.1023/A:1014729400394>.
63. Steinborn, D., Gravenhorst, O., Hartung, H., Baumeister, U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of  $[\text{H}_{13}\text{O}_6][\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)] \cdot 2(18\text{CR}6)$ : a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an  $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$  cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.* 36(10), 2195–2199. <https://doi.org/10.1021/ic9614780>.

64. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., Grishin, E.I., Zinkicheva, T.T. (2015). Influence of Solvents on Protolytic and Aggregation Properties of Aminomethylated Calix[4]resorcine. *Macroheterocycles*, 8 (4), 415–423. <https://doi.org/10.6060/mhc151081g>.
65. Guseva, E.V., Grishin, E.I., Grishin, P.V. (2015). Aggregation properties of N-functionalized calix[4]resorcinol in ethanol. *Bulletin of the Technological University*, 18 (20), 36–37 (in Russ.).
66. Guseva, E.V., Grishin, E.I., Sitalo, A.V. (2015). Study of self-organization of amino-containing calix[4]resorcinol by conductometry. *Bulletin of the Technological University*, 18(20), 45–46 (in Russ.).
67. Guseva, E.V., Grishin, E.I., Potapova, A.V., Grishin, P.V. (2015). Study of the aggregation properties of amino-containing calix[4]resorcinol using dynamic light scattering. *Bulletin of the Technological University*, 18(20), 41–42 (in Russ.).
68. Konovalov, A.I., Antipin, I.S., Mustafina, A.R., Solovyova, S.E., Podyachev, S.N. (2004). Design and Ionophore Properties of Some Macrocyclic Calixarene-Based Ligands. *Rus. J. Coord. Chem.* 30(4). 227–244. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022798.77325.c3>.
69. Peter, F., Gross, M., Hosseini, M.W., Sessions, R.B. (1981). Redox properties and stability constants of anion complexes. An electrochemical study of the complexation of metal hexacyanide anions by polyammonium macrocyclic receptor molecules. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (20), 1067–1068. <https://doi.org/10.1039/C39810001067>.
70. MacNicol, D.D., MacKendrick, J.J., Wilson, D.R. (1978). Clathrates and molecular inclusion phenomena. *Chem.Soc.Rev.*, 7(1), 65–87. <https://doi.org/10.1039/CS9780700065>.
71. Xu, W., Rourke, J.P., Vittal, J.J., Puddephatt, R.J. (1993). Anion inclusion by a calix[4]arene complex: A contrast between tetranuclear gold(I) and copper(I) complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2), 145–147. <https://doi.org/10.1039/C39930000145>.
72. Gubaidullin, A.T. (2005). *Amphiphilic properties and crystal packing of small molecules of organic compounds* (Doctoral dissertation). Kazan: Institute of Organic and Physical Chemistry named after A.E. Arbuzov Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (in Russ.).
73. Morris, D.J., Clarkson, G.J., Wills, M. (2009). Insights into Hydrogen Generation from Formic Acid Using Ruthenium Complexes. *Organometallics*, 28(14), 4133–4140. <http://dx.doi.org/10.1021/om900099u>.
74. Hettler D.G.H., De Bruin B. (2006). Open-shell rhodium and iridium species in (catalytic) oxygenation reactions. *J. Mol. Catalysis A: Chem.*, 251(1–2), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.009>.
75. Moszner, M. (2004). Water replacement on decaqua-di-rhodium(II)-cation; synthesis of superoxo and peroxo rhodium(III) complexes with N-donor ligands. *Inorg. Chim. Acta*, 357, 3613–3620. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.04.021>
76. Wayland, B.B., Newman, A.R. (1981). Dioxygen and Nitric Oxide Complexes of Rhodium Porphyrins. *Inorg. Chem.*, 20(9), 3093–3097. <https://doi.org/10.1021/ic50223a067>.
77. Raynor, J.B., Gillard, R.D., Pedrosa de Jesus, J.D. (1982). Paramagnetic Dioxygen Complexes of Rhodium. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (6), 1165–1166. <https://doi.org/10.1039/DT9820001165>.
78. Wayland, B.B., Newman, A.R. (1979). Dioxygen Complexes of Rhodium Porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(21), 6472–6473. <https://doi.org/10.1021/ja00515a073>.
79. Vaska, L. (1976). Dioxygen–Metal Complexes: Toward a Unified View. *Acc. Chem. Res.*, 9(5), 175–183. <https://doi.org/10.1021/ar50101a002>.
80. Martin, P.S., Webb, T.R., Robbins, G.A., Fanwick, R.E. (1979). Polarized Electronic Absorption Spectra for Dirhodium (II) Tetraacetate Dihydrate. *Inorg. Chem.*, 18(2), 475–478.
81. Kataoka, Y., Kitagawa, Y., Saito, T., Nakanishi, Y., Sato, K., Miyazaki, Y. (2011). Theoretical study of absorption spectrum of dirhodium tetracarboxylate complex  $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  in aqueous solution revisited. *Supramolecular Chemistry*, 23(3–4), 329–336. <https://doi.org/10.1080/10610278.2010.534553>.

82. Zhang, X.X., Wayland, B.B. (2000). Sterically Demanding Diporphyrin Ligands and Rhodium(II) Porphyrin Bimetallo-radical Complexes. *Inorg. Chem.*, 39(23), 5318–5325. <https://doi.org/10.1021/ic0006302>.



## Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 552 778.3, 665.521.8

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26005

**Изучение радиационной стойкости искусственных нефтей,  
полученных из нефтебитумных пород*****Л. Ю. Джаббарова<sup>1</sup>✉, И. И. Мустафаев<sup>2</sup>, З. Ш. Захаров<sup>1</sup>***<sup>1</sup>Институт Радиационных Проблем Министерства науки и образования Азербайджана,  
г. Баку, Республика Азербайджан, e-mail: [clala@mail.ru](mailto:clala@mail.ru)<sup>2</sup>Азербайджанский университет архитектуры и строительства, г. Баку,  
Республика Азербайджан

Поступила в редакцию: 03.04.2024 г.; после доработки 10.05.2024 г.; принята в печать: 15.05.2024 г.

**Аннотация** – Приводятся результаты исследований радиационного воздействия на искусственную нефть из нефтебитумной породы месторождения Кирмаку Азербайджана. Нефтебитумная порода это природный материал, образованный из нефти в верхних слоях земной коры в результате испарения из нее легких фракций, природной деасфальтизации нефти и процессов взаимодействия ее компонентов с кислородом. Из 375 г битуминозной породы было получено 50 мл искусственной нефти путем перегонки на аппарате Retort Heating Jacket при температуре 950 F (510°C). Исследованы образование газов и изменение свойств жидких остатков при переработке искусственной нефти, полученной в лабораторных условиях, а также изучена радиационная стойкость различных фракций нефти из битуминозной породы. Исследования проводились при воздействии  $\gamma$ -излучения  $Co^{60}$  МРХ- $\gamma$ -30 в широком интервале поглощенной дозы (43–216 кГр) в воздухе и вакууме при мощности дозы  $P=0,5$  Гр/с. Представлены результаты хроматографического, хромато-масс-спектроскопического и ИК-спектроскопического исследований образцов искусственной нефти. Результаты таких исследований позволяют оценить возможность получения нефтепродуктов различного назначения радиационно-термическим способом из нефтебитумной породы, а также использование этих материалов для изоляции радиоактивных источников от окружающей среды.

**Ключевые слова:** нефтебитумная порода, искусственная нефть, гамма-излучение, ИК-спектр, радиационно-химический выход, оптическая плотность, хроматография, хроматомасспектр.

## Materials with new functional properties

UDC 552 778.3, 665.521.8

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26005

**Studying the radiation resistance of synthetic oils obtained from  
petroleum bitumen rocks*****Lala Yu. Jabbarova<sup>1</sup>✉, Islam I. Mustafaev<sup>2</sup>, and Zakara S. Zakharov<sup>1</sup>***<sup>1</sup>Institute of Radiation Problems of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku,  
Republic of Azerbaijan, e-mail: [clala@mail.ru](mailto:clala@mail.ru)<sup>2</sup>Azerbaijan University of Architecture and Construction, Baku, Republic of Azerbaijan

**Abstract** – The results of studies of the radiation impact on artificial oil from the oil-bitumen rock of the Kirmaku field in Azerbaijan are presented. Petroleum bitumen rock is a natural material formed from oil in the upper layers of the earth's crust as a result of the evaporation of light fractions from it, the natural deasphalting of oil and the processes of interaction of its components with oxygen. From 375 g of bitumen rock, 50 ml of synthetic oil was obtained by distillation on a Retort Heating Jacket at a temperature of 950 F (510°C). The formation of gases and changes in the properties of liquid residues during the processing of artificial oil obtained in laboratory conditions have been studied, as well as the radiation resistance of various fractions of oil from bitumen rock has been studied. The studies were carried out under the influence of  $\gamma$ -radiation  $\text{Co}^{60}$  MRKH- $\gamma$ -30 in a wide range of absorbed doses (43–216 kGy) in air and vacuum. at dose rate  $P=0.5$  Gy/s. The results of chromatographic, chromatographic and IR spectroscopic studies of artificial oil samples are presented. The results of such studies make it possible to evaluate the possibility of obtaining petroleum products for various purposes using the radiation-thermal method from oil-bitumen rock, as well as the use of these materials to isolate radioactive sources from the environment.

*Keywords:* oil bitumen rock, artificial oil, gamma radiation, IR spectrum, radiation chemical yield, optical density, chromatography, chromatogram.

---

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяются запасам тяжелых нефтей и природных нефтебитумных пород (НБП). Разработка современных технологий по добыче и переработке НБП и тяжелых нефтей становится очень актуальным. Запасы этих ресурсов сильно превышают запасы природной нефти. На сегодняшний день добыча и переработка тяжелой нефти и природных битумов составляют меньше 1% их запасов, которые составляют более 750 млрд т [1]. НБП это окисленные высоковязкие, плотные нефти полужидкой и твердой консистенции с высоким содержанием серы, масел, смол и асфальтенов. Они могли бы стать заменителями нефти. Их можно использовать как сырье для строительства дорог, гидроизоляции, антикоррозийных работ, для производства лаков и красок. Высоковязкие нефти и битуминозные породы можно использовать для получения товарных битумов, что делает их добычу экономически целесообразной [2, 19]. Исследования воздействия ионизирующего излучения на нефтяные топлива и углеводородные смеси позволяют установить закономерности гамма-радиолиза органических материалов. Но отсутствие данных по радиационной переработке природных нефтебитумов не позволяет сделать вывод об их радиационной стойкости и эффективности радиационно-химической технологии их переработки. В Казахстане представлены способы извлечения и переработки природных битумов из битумных пород месторождений Беке и Мунайлы Мола. Проведено экстракционное, термическое, ультразвуковое извлечение природных битумов. Сравнены физико-химические характеристики и фракционные составы природных битумов, извлеченные экстракционным и термоконттактным способами [3–5].

На территории СНГ использование тяжелой нефтебитумной породы не решена из-за недостатка данных по геологоразведке месторождений, слабой разработки методов добычи, сложности транспортировки и переработки сырья. Использование высоковязких нефтей и природных нефтебитумов для получения товарных битумов и различной битумной продукции делает их добычу экономически целесообразной. В Англии, Венесуэле, Мексике, Италии, Японии ведутся работы по извлечению ванадия и молибдена из НБП [6–9]. Для увеличения глубины извлечения из битумных пород ценных масляных компонентов необходимо использовать методы с пониженным термическим воздействием на сырье. Промышленным способом нефть из битуминозных пород получают только в Канаде и Татарстане термическим способом [10–11]. Выбор НБП обусловлен наличием ее больших запасов во всем мире, а также неизученностью их радиационно-термической переработки.

Переработка тяжелого углеводородного сырья: нефтяных остатков, тяжелых и битумных нефтей сводится к деструкции высокомолекулярных составляющих и гидрированию образующихся фрагментов, что приводит в целевых продуктах к увеличению отношения водорода к углероду (Н/С). Многие физико-химические свойства углеводородного сырья, в том числе теплотворная способность зависят от соотношения Н/С (табл.1) [2].

**Таблица 1. Соотношение Н/С в органических топливах и их теплотворная способность (Q)**

**Table 1. H/C ratio in organic fuels and their calorific value (Q)**

| № | Органическое вещество                       | Н/С     | Q, МДж/кг |
|---|---|---------|-----------|
| 1 | Природный газ                               | 4       | 55        |
| 2 | Нормальные углеводороды                     | >2      | 45-50     |
| 3 | Светлые нефтепродукты                       | 1,8-1,9 | 46        |
| 4 | Тяжелые нефтяные фракции                    | 1,3-1,5 | 42        |
| 5 | Угли  | <1      | 29        |
| 6 | Органическая часть нефтебитуминозной породы | 1,6     | 29        |

Потенциальные возможности использования БП связаны в первую очередь с повышенным содержанием в них смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и масляных фракций. Низкий порог (300°C) термической стабильности НБП приводит к разложению САВ. Для увеличения глубины извлечения из НБП ценных масляных компонентов необходимо использовать методы с пониженным термическим воздействием на сырье. Проблема подготовки НБП к переработке связана с его обезвоживанием. Обезвоживание с помощью ацетона оправдано при дальнейшем разделении НБП сольвентным фракционированием. Благодаря этому обеспечивается любая глубина разделения сырья на фракции и возможно избежание разложения ценных компонентов сырья [12].

При воздействии радиационного излучения на НБП происходит поглощение энергии ее органическими и неорганическими компонентами. НБП состоит из двух основных компонентов: неорганическая часть, состоящая в основном из песка и оксидов металлов, и органическая часть из полисопряженных циклических углеводородов. В такой сложной композиции энергия ионизирующих излучений поглощается твердой матрицей. Это

обусловлено тем, что неорганическая часть НБП в 4–5 раз больше, чем органическая и плотность неорганической части гораздо выше, чем органической. Ранее радиационно-термическая переработка НБП не исследовалась, что не позволяло сделать однозначного вывода о их радиационной стойкости и эффективности радиационно-химической технологии их переработки. Использование электронно-лучевой обработки твердых топлив и высоковязких нефтей приводит к существенному энергосбережению. Это даст положительный эффект с точки зрения охраны окружающей среды [13–16].

Цель данной работы заключается в исследовании методом радиационно-термической переработки НБП, возможности применения этой технологии для получения искусственной нефти, а также в исследовании радиационной стойкости продуктов переработки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методы исследования*

Искусственную нефть из НБП получали перегонкой на аппарате Retort Heating Jacket при температуре 950°F (510°C). Из 375 г породы получили 50 мл искусственной нефти. Состав породы (в %): нефть – 22, вода – 6, песок – 72. Образцы нефти массой 2 г помещали в ампулы из молибденового стекла объемом 30 мл и откачивали воздух до давления 0,1 мм рт. ст. Ампулу отделяли от аппарата сваркой, облучали в разное время в радиационной установке «МРХ-γ-30» (Co<sup>60</sup>) в условиях вакуума и воздуха. Мощность дозы источника излучения составляла P=0,49 Гр/с, поглощенная доза в интервалах D=34,5-172,8 кГр. Для хроматографического анализа образцы искусственной нефти были высушены безводным сульфатом натрия (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), разбавлены дихлорметаном (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) и на хромато-масс-спектрометре GCMS Trace DSQ (Thermo Electron, Finnigan USA, 2005) были сняты хроматограммы в диапазоне масс от 35 до 400 m/z (m/z – отношение массы иона к заряду). По спектрам идентифицированных компонентов образцов нефти строили хроматограммы в диапазоне масс и на основании спектров. Номера образцов: 12169 – исходная искусственная нефть; 12170 – 96 часов облученной искусственной нефти в воздухе; 12171 – 96 часов облученной искусственной нефти в вакууме. ИК-спектры образцов регистрировали на спектрофотометре М-80 в диапазоне волновых чисел 700–4000 см<sup>-1</sup>. Отнесение полос полученных спектров проводили, как описано в [17]. Газовые продукты анализировали газохроматографическим методом. Методом ИК-спектроскопии наблюдались изменения молекулярной структуры жидких продуктов, полученных из нефтебитумных пород в искусственных условиях под воздействием радиации.

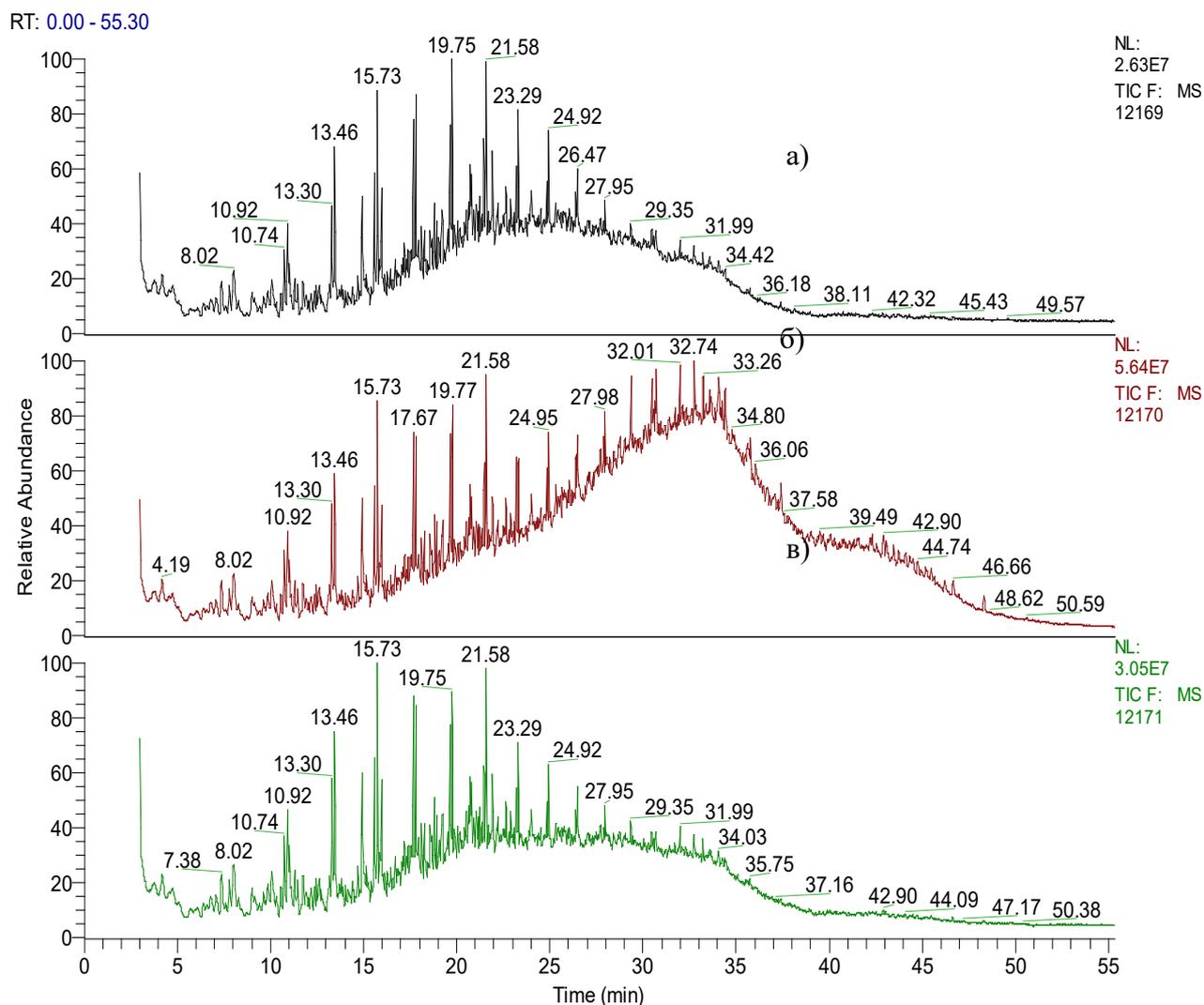
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Определение состава нефти, полученной из НБП*

На рисунке 1 приведены хроматограммы образцов искусственной нефти, полученных сжиганием на аппарате Retort Heating Jacket при температуре 950°F

(510°C) из природных битуминозных пород. По хроматограммам определены компоненты в исходных и облученных образцах искусственной нефти.

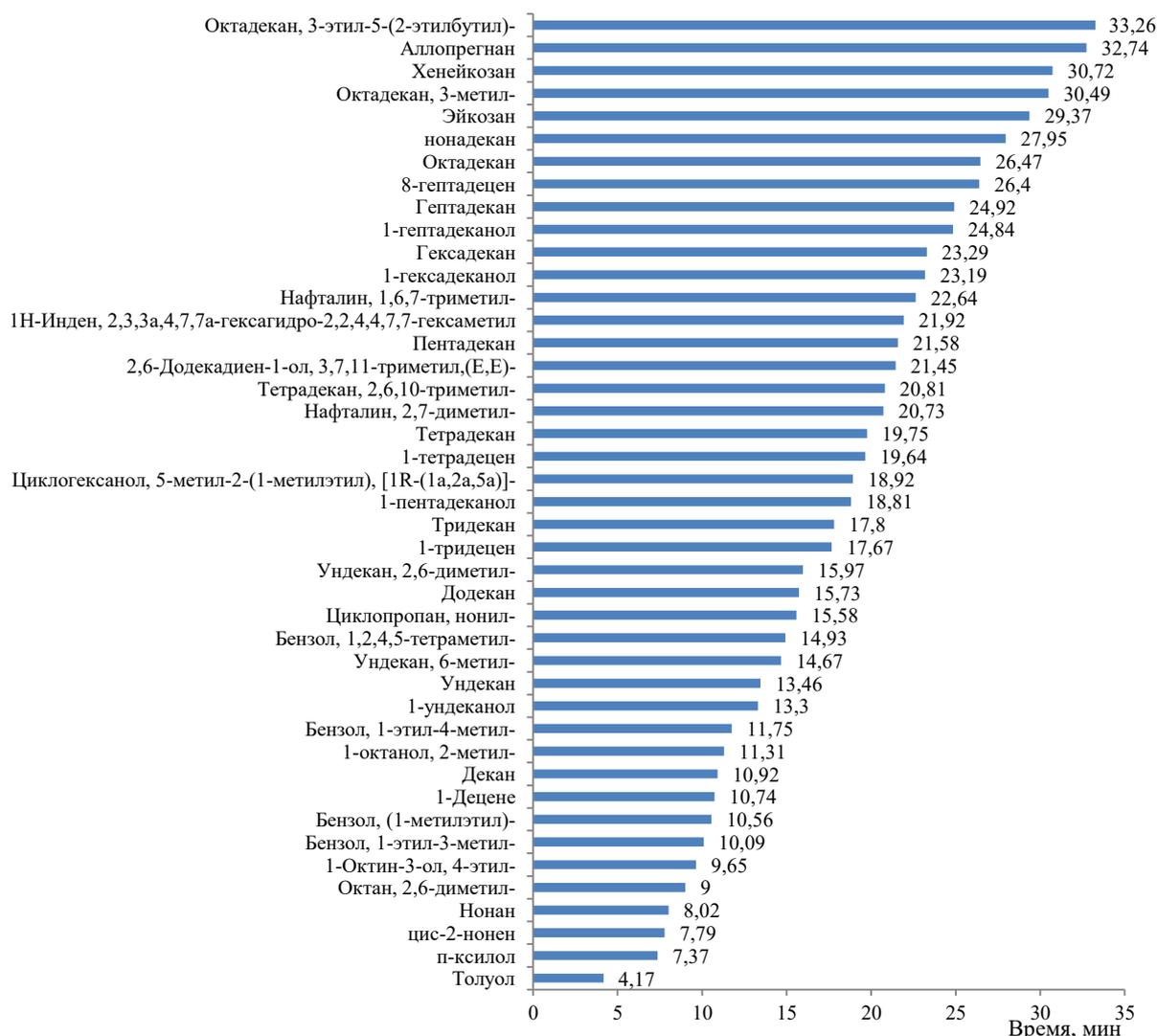
Идентифицированные компоненты исходной и облученной искусственной нефти представлены на рисунке 2. Видно, что до облучения преобладали более легкие углеводороды  $C_{11}$ – $C_{16}$ : ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, гексадекан. После облучения на воздухе наблюдаются более тяжелые углеводороды  $C_{18}$ – $C_{21}$ : октадекан, эйкозан, аллопрегнан, что связано с протеканием процессов поликонденсации и перегруппировки в молекулярной структуре искусственной нефти. Причем для искусственной нефти, облученной в вакууме, более тяжелые углеводороды, такие как при облучении на воздухе, практически не наблюдаются.



**Рис. 1.** Хроматограммы исходной (а) и облученной искусственной нефти на воздухе (б) и в вакууме (с).

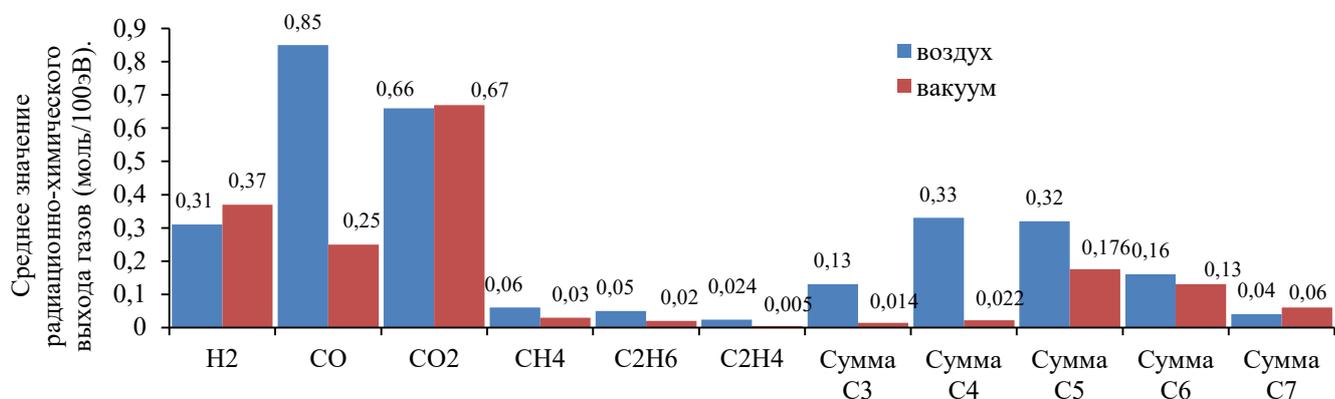
**Fig. 1.** Chromatograms of the original (a) and irradiated artificial oil in air (b) and vacuum (c).

## ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИСКУССТВЕННЫХ НЕФТЕЙ



**Рис. 2.** Идентифицированные компоненты исходной искусственной и облученной нефти  
**Fig.2.** Identified components of the original artificial and irradiated oil.

Средние значения радиационно-химического выхода газов (моль/100 эВ) приведены на рисунке 3.



**Рис. 3.** Среднее значение радиационно-химического выделения газов в искусственной нефти, полученной из НБП (моль/100 эВ)

**Fig.3.** Average radiation-chemical release of gases in artificial oil obtained from bituminous rock (mol/100 eV)

Молекулярные превращения синтетической нефти включают в себя поликонденсацию и сложные радиационно-стимулированные процессы и перегруппировки.

Для дальнейшего изучения искусственной битумной нефти провели перегонкой ее фракционирование в статических условиях. Образцы фракций облучили на гамма-источнике  $\text{Co}^{60}$  типа МРХ-  $\gamma$ -30 при мощности источника 0,5 Гр/с при поглощенной дозе 86,4 кГр. Радиационно-химические выходы газов приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Радиационно-химические выходы газов во фракциях нефти, полученной из нефтебитуминозной породы (моль/100 эВ)  $P=0,5$  г/сек;  $D=86,4$  кГр

**Table 1.** Radiation-chemical output of gases in fractions of oil obtained from oil-bituminous rock (mol/100 eV)  $P=0.5$  g/s;  $D=86.4$  kGy

| Фракции<br>НБП, °С | Радиационно-химические выходы газов в различных фракциях нефти,<br>моль/100 эВ |             |               |               |                        |                        |              |              |              |              |              |
|--------------------|--|-------------|---------------|---------------|------------------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|                    | $\text{H}_2$   | $\text{CO}$ | $\text{CO}_2$ | $\text{CH}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_6$ | $\text{C}_2\text{H}_4$ | $\text{C}_3$ | $\text{C}_4$ | $\text{C}_5$ | $\text{C}_6$ | $\text{C}_7$ |
| $T < 110$          | 0,70   | 1,96        | 0,38          | 0,91          | 0,22                   | 0,02                   | 0,04         | 0,01         | 0,05         | 0,28         | 0,23         |
| $110 < T < 125$    | 0,42   | 3,72        | 0,89          | 0,60          | 0,41                   | 0,03                   | 0,07         | 0,04         | 0,28         | 0,38         | 0,14         |
| $125 < T < 145$    | 0,67   | 3,51        | 2,18          | 0,24          | 0,53                   | 0,08                   | 0,09         | 0,02         | 0,09         | 0,13         | 0,05         |

Как видно из таблицы 3, суммарный радиационно-химический выход газов составляет 4,8 моль/100 эВ для фракции  $T < 110$  °С, 6,9 моль/100 эВ для фракции  $110 < T < 125$  °С и 7,5 моль/100 эВ для фракции  $125 < T < 145$  °С, таких фракций и связано, по-видимому, с особенностями молекулярного строения.

Для этой нефти характерно высокое содержание циклических структур, особенно, ароматических соединений, которые сконцентрированы в средних дистиллятах. Этим объясняется низкое содержание в ней водорода и высокая плотность при отсутствии тяжелых остаточных фракций.

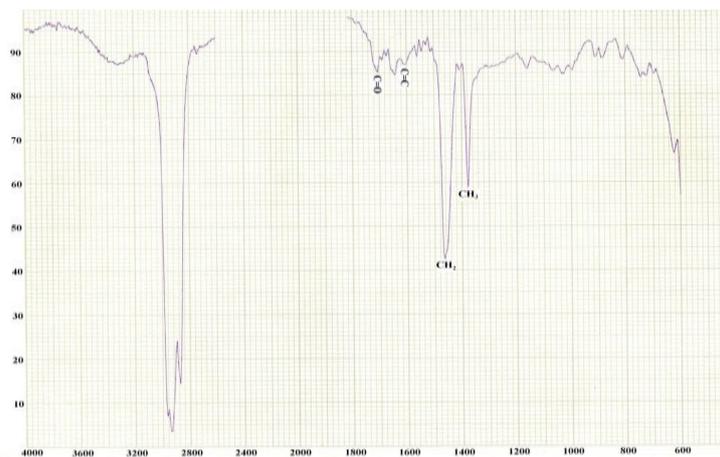
#### ***Исследование структуры нефти, полученной из НБП, методом ИК-спектроскопии***

На рисунках 4–9 представлены ИК-спектры исходной необлученной нефти и облученной на воздухе и в вакууме.



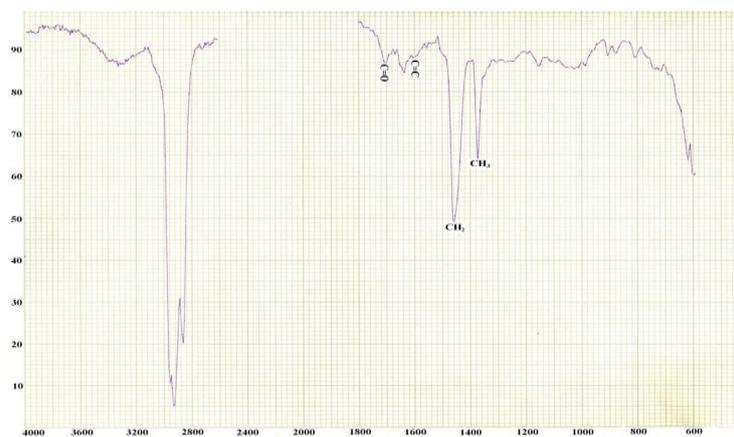
**Рис. 4.** ИК-спектр исходного образца искусственной нефти, полученной из НБП.

**Fig. 4.** IR-spectrum of the initial sample of artificial oil obtained from bituminous rock



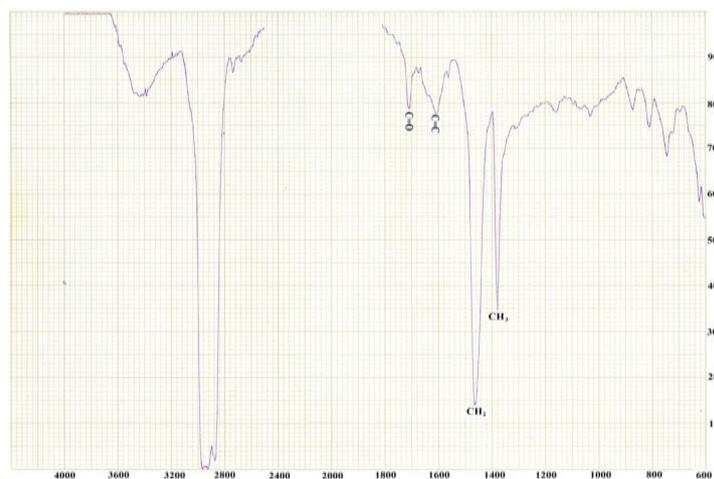
**Рис. 5.** ИК-спектр образца искусственной нефти полученной из НБП, облученной на воздухе в течение 48 часов.

**Fig. 5.** IR -spectrum of a sample of synthetic oil obtained from bituminous rock in irradiated air during 48 hours.



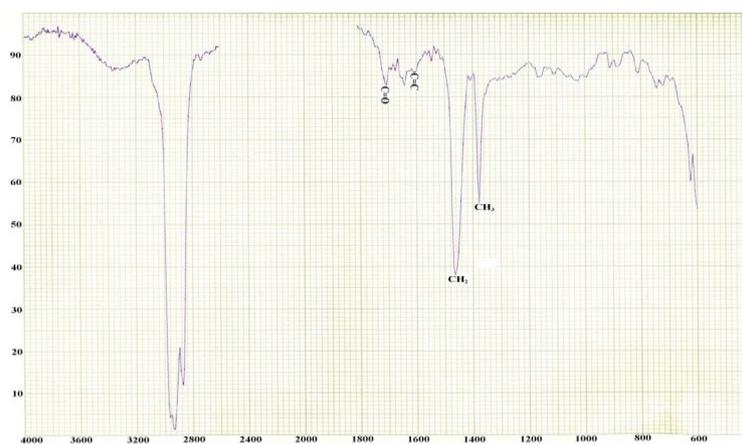
**Рис. 6.** ИК-спектр образца синтетической нефти полученный из НБП, облученной на воздухе в течение 72 часов.

**Fig 6.** IR -spectrum of a sample of synthetic oil obtained from bituminous rock irradiated in air for 72 hours.



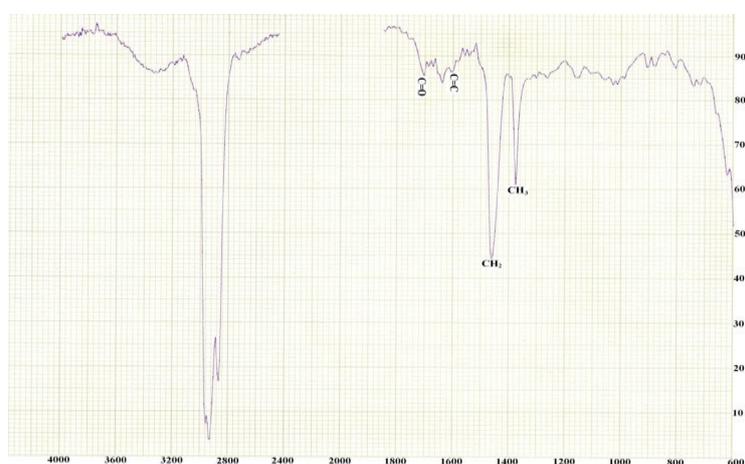
**Рис. 7.** ИК-спектр образца искусственной нефти из бетуминозной породы, облученного в условиях вакуума в течение 72 часов.

**Fig. 7.** IR spectrum of a sample of artificial oil from bituminous rock irradiated under vacuum conditions for 72 hours.



**Рис. 8.** ИК-спектр образца искусственной нефти из битуминозной породы облученного в воздухе в течение 120 часов.

**Fig. 8.** IR spectrum of a sample of artificial oil from bituminous rock irradiated in air for 120 hours.



**Рис. 9.** ИК-спектр образца искусственной нефти из битуминозной породы облученного в условиях вакуума в течение 120 часов.

**Fig. 9.** IR-spectrum of a sample of artificial oil from bituminous rock irradiated under vacuum during 120 hours.

Изучено воздействие гамма-излучения на структурно-групповой состав образцов синтетической битуминозной нефти. В ИК-спектре исходной искусственной нефти наблюдались полосы поглощения при  $740\text{ см}^{-1}$ , ответственные за маятниковые колебания группы  $-\text{CH}_2$ , и полосы образцов (облученные в воздухе соответственно при 72 и 120 ч) с ИК-спектром исходного продукта можно заключить, что интенсивность полос поглощения, ответственных за парафиновые, непредельные, ароматические углеводороды, а также за кислородсодержащие соединения, значительно уменьшаются в следующей последовательности: интенсивность полос поглощения исходной нефти > облученной нефти в воздухе 72 ч > облученной нефти в воздухе 120 ч. С увеличением поглощенной дозы также уменьшаются деформационных колебаний при  $1380\text{ см}^{-1}$  и валентных колебаний при  $2860, 2960\text{ см}^{-1}$ , характерных для метильных групп  $\text{CH}_3$ . В спектре имеются колебания, характерные соответственно для групп  $=\text{CH}_2$  и  $\text{C}=\text{C}$ -связи непредельных углеводородов, соответствующие неплоским деформационным колебаниям

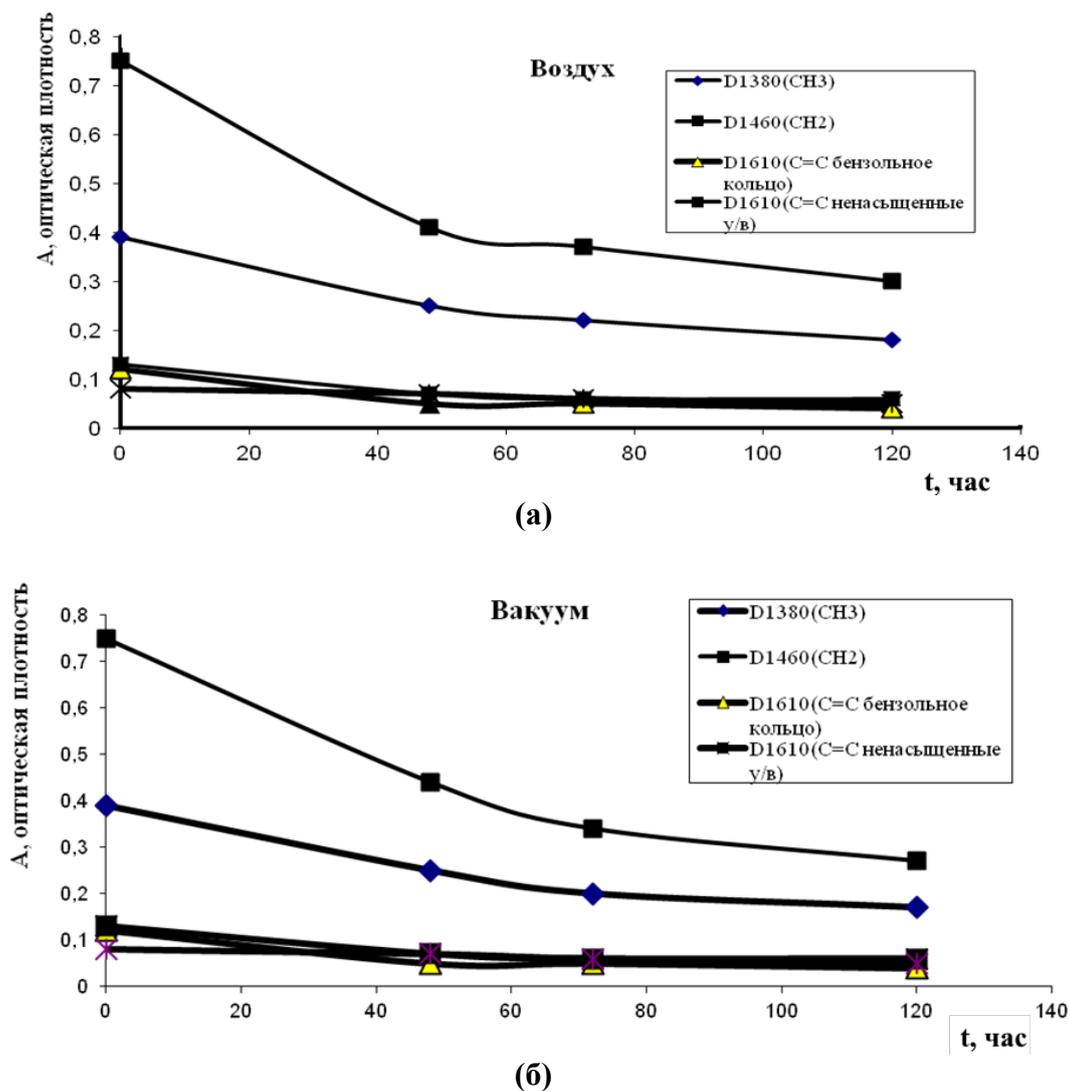
замещенного бензольного кольца. Полоса поглощения при  $1720\text{ см}^{-1}$  соответствует карбонильной группе  $\text{C}=\text{O}$ . Наблюдаются полосы поглощения в области  $1020\text{--}1160\text{ см}^{-1}$  с максимумами при  $1025, 1070, 1120, 1160\text{ см}^{-1}$ , соответствующие кислородсодержащим группам ( $\text{C}-\text{O}-$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}$ ). Из-за длительного нахождения в окружающей среде имеются большие количества кислородсодержащих соединений в составе нефтебитуминозной породы. Наличие этих реакционноспособных групп определяют более высокую силу сцепления вяжущих компонентов с породой (адгезионные свойства) по сравнению с искусственными композициями на основе продуктов нефтепереработки. Но при облучении они легко расщепляются. Содержание кислородсодержащих групп при облучении уменьшается вследствие перехода их в тяжелые фракции.

Из ИК-спектров образцов, облученных на воздухе 72 и 120 ч, с ИК-спектром исходного продукта можно заключить, что интенсивность полос поглощения, ответственных за парафиновые, непредельные, ароматические углеводороды, а также за кислородсодержащие соединения, значительно уменьшаются в следующей последовательности: интенсивность полос поглощения исходной нефти > облученной нефти в воздухе 72 ч > облученной нефти в воздухе 120 ч. С увеличением поглощенной дозы также уменьшаются оптические плотности полос поглощения функциональных групп в образцах. Ниже на рисунках 10 (а, б) представлены результаты спектроскопических анализов НБП.

### **Исследование радиационной стойкости нефтебитумных пород**

Была также исследована радиационная стойкость исходной нефтебитумной породы в статических условиях под действием гамма-излучения в интервалах поглощенных доз  $D = 0\text{--}260\text{ кГр}$ . Статические эксперименты по изучению  $\gamma$ -радиолиза битуминозной породы проводились в стеклянных ампулах объемом 30 мл. Были исследованы закономерности образования продуктов  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  при превращении битуминозных пород.

Радиационно-химические выходы газов при комнатной температуре и высоких поглощенных дозах равны:  $G(\text{H}_2) = 0,11$ ;  $G(\text{CO}) = 0,033$ ;  $G(\text{CH}_4) = 0,05$  молек/100 эВ. (табл. 3) Эти значения радиационно-химических выходов газов характерны для веществ с высокой радиационной стабильностью, каковыми являются нефтебитумные породы. Это свидетельствует о том, что при относительно низких температурах преимущественно протекают радиационно-стимулированные процессы дегидрирования. Однако при повышении температуры эта стабильность уменьшается. Так, на начальном участке кинетических кривых (см. табл. 3) радиационно-химические выходы газов при  $250^\circ\text{C}$  равны:  $G(\text{H}_2)=0,42$ ,  $G(\text{CO})=742$ ,  $G(\text{CH}_4)=72,63$ ,  $G(\text{C}_2\text{H}_4)=0,55$ ,  $G(\text{C}_2\text{H}_6)=0,22$ ,  $G(\text{C}_3\text{H}_8)=0,27$ ,  $G(\text{C}_4\text{H}_{10})=0,04$ ,  $G(\text{C}_5\text{H}_{12})=0$ ,  $G(\text{C}_6\text{H}_{14})=0$ ,  $G(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 2,91$  молек/100эВ.



**Рис. 10.** Зависимости оптических плотностей образцов искусственной нефти из битуминозной породы от поглощенной дозы в воздухе (а) и вакууме (б).

**Fig. 10.** Dependence of optical densities of synthetic oil samples from bituminous rock on absorbed dose in air (a) and vacuum (b).

Однако из таблицы 3 видно, что при повышении температуры эта стабильность уменьшается.

С изменением параметров облучения изменяется не только радиационно-химический выход, а также состав продуктов. При 400°C и мощности  $\gamma$ -излучения  $P=1$  Гр/с с ростом поглощенной дозы содержание газовых продуктов (об.%) НБП изменяется в пределах:

$H_2$  (3,79–12,45)%;  $CO$  (24,5–51,90)%;  $CH_4$  (59,2–24,58)%;  $C_2H_4$  (1,17–0,54)%;  
 $C_2H_6$  (5,34–5,49)%;  $C_3H_8$  (3,57–3,06)%;  $C_4H_{10}$  (1,21–1,30)%;  $C_5H_{12}$  (0,53–0,54)%;  
 $C_6H_{14}$  (0,20–0,08)%;  $C_7H_{16}$  (0,37–0,01)%.

**Таблица 3.** Влияние температуры на накопление ( $N \cdot 10^{-17}$  молек/г), скорость образования ( $W \cdot 10^{-14}$  молек/г·с) и радиационно-химический выход газов (G молек/100эВ) БП. P = 1Гр/с

**Table 3.** The influence of temperature on the accumulation ( $N \cdot 10^{-17}$  molec/g), the rate of formation ( $W \cdot 10^{-14}$  molec/g·s) and the radiation-chemical yield of gases (G molec/100eV) of BP. P = 1Gy/s

|                                |         | Температура, °С |      |       |       |       |        |        |       |       |
|--------------------------------|---------|-----------------|------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Газы                           | N, W, G | 40              | 100  | 150   | 200   | 250   | 300    | 350    | 400   | 450   |
| H <sub>2</sub>                 | N       | 1,73            | 0,03 | 0,11  | 0,11  | 0,28  | 1,61   | 7,79   | 98,10 | 180   |
|                                | W       | 0,02            | 0,01 | 0,01  | 0,01  | 0,08  | 0,45   | 2,20   | 27,25 | 33,3  |
|                                | G       | 0,11            | 0,03 | 0,08  | 0,08  | 0,42  | 2,41   | 11,64  | 146,6 | 179   |
| CO                             | N       | 0,54            | 1,21 | 18,90 | 89,10 | 496,8 | 2022   | 3461,6 | 621   | 1620  |
|                                | W       | 0,00            | 0,21 | 2,63  | 12,38 | 138,0 | 561,6  | 961,5  | 172,5 | 300   |
|                                | G       | 0,03            | 0,91 | 14,11 | 66,53 | 742,0 | 3019,7 | 5169,7 | 927,4 | 1612  |
| CH <sub>4</sub>                | N       | 0,84            | 1,68 | 12,60 | 16,8  | 48,63 | 363,7  | 1344   | 1470  | 2100  |
|                                | W       | 0,011           | 0,14 | 1,80  | 2,30  | 13,5  | 101    | 373,3  | 408,3 | 388,3 |
|                                | G       | 0,05            | 1,25 | 9,41  | 12,54 | 72,63 | 543,19 | 2007   | 2195  | 2090  |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | N       |                 |      |       |       | 0,36  | 2,97   | 10,7   | 26,4  | 20,6  |
|                                | W       |                 |      |       |       | 0,10  | 0,83   | 2,98   | 7,33  | 3,82  |
|                                | G       |                 |      |       |       | 0,55  | 4,44   | 16,02  | 39,43 | 20,5  |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | N       |                 |      |       |       | 0,14  | 2,54   | 22,01  | 132   | 105   |
|                                | W       |                 |      |       |       | 0,04  | 0,71   | 6,13   | 36,6  | 19,56 |
|                                | G       |                 |      |       |       | 0,22  | 3,79   | 32,9   | 197   | 105   |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | N       |                 |      |       |       | 0,18  | 4,3    | 10,7   | 87,4  | 85    |
|                                | W       |                 |      |       |       | 0,05  | 1,2    | 2,97   | 24,3  | 16    |
|                                | G       |                 |      |       |       | 0,27  | 6,52   | 15,98  | 130,6 | 84,6  |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | N       |                 |      |       |       | 0,03  | 0,9    | 3,57   | 30,1  | 27,5  |
|                                | W       |                 |      |       |       | 0,01  | 0,25   | 0,99   | 8,38  | 5,1   |
|                                | G       |                 |      |       |       | 0,04  | 1,35   | 5,33   | 45    | 27,9  |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | N       |                 |      |       |       | -     | 0,37   | 3,34   | 13,1  | 12,7  |
|                                | W       |                 |      |       |       | -     | 0,104  | 0,93   | 3,64  | 2,36  |
|                                | G       |                 |      |       |       | -     | 0,56   | 5,00   | 19,5  | 12,66 |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | N       |                 |      |       |       | -     | -      | 0,57   | 5,13  | 5,9   |
|                                | W       |                 |      |       |       | -     | -      | 0,16   | 1,43  | 1,1   |
|                                | G       |                 |      |       |       | -     | -      | 0,85   | 7,66  | 5,91  |
| C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | N       |                 |      |       |       | 1,95  | 0,31   | 0,23   | 9,3   | 0,57  |
|                                | W       |                 |      |       |       | 0,54  | 0,09   | 0,06   | 2,58  | 0,11  |
|                                | G       |                 |      |       |       | 2,91  | 0,47   | 0,34   | 13,89 | 0,57  |

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Производство и потребление энергии являются базой экономического развития и социального прогресса, однако это приводит к изменению климата на Земле, поэтому вопросы низкоуглеродной энергетики играют определяющую роль в области устойчивого развития. Использование

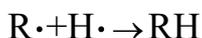
электронно-лучевой обработки твердых топлив и высоковязких нефтей способствует существенному энергосбережению. Это даст положительный эффект с точки зрения охраны окружающей среды.

При производстве электроэнергии применяются материалы, которые являются загрязнителями окружающей среды. Использование каменного угля в тепловых электростанциях приводит к появлению кислотных дождей из-за образования оксидов азота и серы при его сгорании и последующего попадания их в атмосферу с газовыми выбросами. Экономика, которая основана на низкоуглеродных источниках энергии имеет минимальный объем эмиссии парниковых газов в атмосферу, в частности двуокиси углерода. Воздействие излучения является по существу реакцией инициирования, в результате которой образуются свободные радикалы. Температура же обеспечивает снятие активационного барьера реакций продолжения цепи. В отсутствии температуры изменение мощности дозы не влияет на радиационно-химический выход. При одновременном же воздействии термического и радиационного фактора, в условиях протекания чисто термических реакций влияние температуры больше, чем мощности излучения.

Радиационная стойкость функциональных групп, особенно кислородсодержащих и олефиновых групп зависит от потенциала возбужденного состояния и ионизации, что определяет процессы переноса энергии между компонентами. В присутствии полиароматических структур поглощенная энергия рассеивается  $\pi$ -электронами и происходит разрыв связей в функциональных группах. Облучение этих образцов на воздухе увеличивает процесс разрушения, но выход продуктов сравнительно невелик. Для увеличения радиационно-химического выхода газов и получения цепного механизма разложения углеводородов в таких системах необходимо применять высокие температуры. При высоких температурах процесс разложения исходного вещества происходит эффективно за счет реакций обрыва в присутствии радиолитических углеводородных радикалов. Для предотвращения рекомбинационных процессов разрыва цепи при совместном воздействии тепла и радиации нужно выбирать такие значения температуры и мощности дозы, чтобы радиационные эффекты были максимальными [18].

В температурном интервале до  $150^{\circ}\text{C}$  разложение органической массы битуминозной породы происходит только под действием радиации. При этом радиационно-химический выход легких газов не превышает одну молекулу.

Водород образуется при рекомбинации атомов, которые генерируются при первичном акте взаимодействия радиации с органической массой. Органическая часть НБП состоит в основном из полиароматических соединений, и эти соединения имеют высокую радиационную стабильность.



Метан и монооксид углерода образуются в результате радиационного расщепления функциональных групп в полуароматическом соединении. Если учесть, что содержание органической части 9–25%, то можно полагать, что

происходит интенсивная передача энергии, поглощенной твердым телом, к органическим молекулам. Радиационно-каталитическая активность оксидов алюминия, кремния и др. металлов, входящих в состав битуминозной породы, при этом повышалась до 50%. В отсутствие радиации с небольшой скоростью образуются легкие газы, такие как  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ .

К появлению природного битума приводит естественная полимеризация и окисление углеводородов нефти в результате длительного воздействия геологических и климатических факторов. Нефтебитумы имеют отличия в составе, свойствах и структуре. Под влиянием радиации, высоких температур и кислорода составляющие могут меняться за счет перехода масел в смолы, смол в асфальтены.

В состав битума входят [19, 20]:

- масла парафинового, нафтенового и ароматического рядов, придающие подвижность и текучесть (35–60%);
- смолы, влияющие на улучшение адгезии к поверхности минеральных и органических материалов, придающие эластичность и водоустойчивость (20–40%);
- асфальтены, повышающие температуростойкость, вязкость и твердость (10–40%);
- карбены, увеличивающие вязкость и хрупкость (1–3%);
- асфальтогеновые кислоты, способствующие высокой адгезии (прилипанию) к каменным материалам (3%);
- парафины, снижающие пластичность и увеличивающие хрупкость (6–8%).

Чтобы выяснить роль фотоокисления нефти были количественно оценены изменения объемных свойств и молекулярного состава нефти. Результаты показывают, что облучение нефти привело к включению кислорода, с образованием кислородсодержащих углеводородов и повышению вязкости нефти. Облучение нефти связано со снижением эффективности диспергентов: их эффективность упала с 80 до менее 50% в тесте в колбе с перегородками после более чем 3-х дней облучения. Таким образом, увеличение вязкости, вызванное фотоокислением, приводит к снижению эффективности диспергаторов [21].

### ВЫВОДЫ

1. При радиационно-термическом распаде НБП при комнатной температуре наблюдается образование газов: водорода, монооксида углерода, метана и других легких углеводородов с радиационно-химическим выходом  $G(H_2)=0,11$ ,  $G(CO)=0,33$ ,  $G(CH_4)=0,05$ , что свидетельствует о высокой радиационно-химической стойкости его органической части, состоящей из полисопряженных гетероциклических соединений.
2. Высокая радиационная стойкость искусственной нефти из НБП в вакууме и воздушной среде до температуры  $50^\circ C$  связана с наличием в ее составе парафиновых, полициклических ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ. Это дает возможность использовать искусственную нефть в качестве исходного сырья для производства гидроизоляционного

материала, которые можно применять в условиях радиационного воздействия, в ядерной энергетике и для захоронения радиоактивных отходов.

3. Помимо резкого увеличения выделения кислородсодержащих газов в атмосферу, снижается выделение углеводородных газов радикального происхождения. На основе ИК-спектров обсуждается механизм эффектов деструкции, происходящих в жидких продуктах.
4. Для получения водорода, углеводородных газов и олефиновых углеводородов из искусственной нефти, необходимо совместное воздействие ионизирующего излучения и температуры, при согласованном значении температуры и мощности излучения.
5. В определенных условиях путем гидрооблагораживания из битуминозной породы можно получить высококачественные моторные топлива. Органическая часть НБП может служить перспективным источником получения различных видов топлив, масел, кокса, и битума.

### *КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### *CONFLICT OF INTERESTS:*

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы

1. Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. (2013). Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. *Вестник КНИТУ*. (3), 217–221.
2. Надиров Н.К. (2001). Высоковязкие нефти и природные битумы. Алматы: Фылым.
3. Sultanov F., Tileuberdi Ye., Imanbayev Ye., Ongarbayev Ye., Tuleutaev B., Mansurov Z., Khasseinov K. (2015). Aqueous extraction of organic part of oil sands under influence of ultrasound. *Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology*, 6(5), 61.
4. Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А., Мейирова Г.И., Малдыбаев К.М. (2015). Извлечение природных битумов месторождений Беке и Мунайлы Мола. *Нефть и газ*, (5), 133–138.
5. Калимуллаулы Е, Онгарбаев Е. Тилеуберди Е. Иманбаев Е.И., Мансуров З.А. (2021). Эффективная переработка нефтебитуминозных пород в целевые продукты. *Горение и Плазмохимия*. 19(4), 299–308. <https://doi.org/10.18321/cpc467>.
6. Junaid A.S.M., Street C., Wang W., Rah-man M.M., An W., McCaffrey W.C., Kuznicki S.M. (2012). Integrated extraction and low severity upgrading of oil sands bitumen by activated natural zeolite catalysts. *Fuel*. 94. 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.043>
7. Zhao D.-Z., Sun W.-W., Sun M.-Z. (2011). The Separating of Inner Mongolian Oil Sand with Ultra-sound. *Petroleum Science and Technology*, 29, 2530–2535. <https://doi.org/10.1080/10916460903057907>
8. Ishmukhamedova N.K., Shakulikova G.T., Karimov O.Kh., Shpyneva M.A. (2022). *Oil and gas business*, 20(2), 58–66. <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2022-2-58-66>.
9. Okawa H., Hosokawa R., Saito T., Nakamura T., Kawamura Y. (2010). The use of ultrasound irradiation for extracting bitumen from oil sand at low temperature. *Proceedings of Symposium on Ultra-sonic Electronics*. 31, 373–374.

10. Parkinson G. (2002). Chem. Combing oil from tar sands. *Eng. 109*(5), 27–31.
11. Minoz V.A., Kasperski Kim.L. (2003). The use of microscopic bitumen froth morphology for the identification of problem oil sant ores. *Petrol. Sci. Technol.* 21(9–10), 1509–1529. <https://doi.org/10.1081/LFT-120023225>.
12. Копылов А.Ю., Козин В.Г., Хуснутдинов И.Ш. (2001). Сольвентное обезвоживание и разделение природного битума. *Химия и технология топлив и масел*, (3), 11–14.
13. Jabbarova L.Yu, Mustafaev I.I., Gasanalieva N. (2023). Influence of temperature and absorbed dose on the rate of formation and composition of gaseous products of oil-bituminous rock. *Radiochemistry*, 65(6), 584–592. <https://doi.org/10.31857/S0033831123060114>.
14. Jabbarova L.Yu, Mustafaev I. I., Ibadov N.A. (2022). Spectroscopic Analysis of Chemical Changes in Oil from Natural Bitumen at High-Dosage Gamma Radiation. *Journal of Applied Spectroscopy*, 89, 418–425. <https://doi.org/10.1007/s10812-022-01373-x>.
15. Jabbarova L.Yu , Mustafaev I.I. (2021). Study of Ionizing Radiation Effects on Gasoline. *Radiochemistry*, 63(3), 373–377. <https://doi.org/10.1134/S1066362221030164>.
16. Jabbarova L.Yu , Mustafaev I.I. (2020). The influence of radiation and temperature on liquid organic fuels. *Химическая безопасность*, 4(1), 216–226. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17014>.
17. Наканиси К. (1965). *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. М.: Мир, с. 216.
18. Своллоу А. *Радиационная химия*. М.: Атомиздат, с. 280.
19. Гольберг И.С. (1982). Происхождение битумов и закономерности их месторождений. «НБП. Перспективы использования». *Материалы Всесоюзного совещания по комплексной переработке и использованию БП*. Алма-Ата: Наука, С. 48–54.
20. Битум. Происхождение и виды. Основные характеристики. <https://idk24.ru/articles/bitum/>.
21. Aepli C., Mitchell Douglas A., Keyes P., Beirne E.C., McFarlin K.M., Roman-Hubers, A.T. Rusyn I., Prince R.C., Zhao L., Parkerton T.F., and Nedwed T. (2022). Oil Irradiation Experiments Document Changes in Oil Properties, Molecular Composition, and Dispersant Effectiveness Associated with Oil Photo-Oxidation. *Environ. Sci. Technol.* 56(12), 7789–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06149>.

## References

1. Khalikova D.A., Petrov S.M., Bashkirtseva N.Yu. (2013). Review of promising technologies for processing heavy high-viscosity oils and natural bitumens. *Vestnik KNRTU.* (3). 217–221. (in Russ.).
2. Nadirov N.K. (2001). High-viscosity oils and natural bitumens. In 5 volumes. Almaty: Filym, (in Russ.).
3. Sultanov F., Tileuberdi Ye., Imanbayev Ye., Ongarbayev Ye., Tuleutaev B., Mansurov Z., Khasseinov K. (2015). Aqueous extraction of organic part of oil sands under the influence of ultrasound. *Journal of Petroleum and Environmental Biotechnology*, 6(5). P. 61. (in Russ.).
4. Ongarbaev E.K., Mansurov Z.A., Meyirova G.I., Maldybaev K.M. (2015). Extraction of natural bitumen from the Beke and Munaily Mola deposits. *Oil and Gas*, (5), 133–138. (in Russ.).
5. Kalimullauli E, Ongarbaev E. Tileuberdi E.I. Imanbaev Mansurov Z. A. Effective Processing of Petroleum Bituminous Rocks into Target Products. *Combustion and Plasma Chemistry*, 19(4), 299–308. <https://doi.org/10.18321/cpc467>. (in Russ.).
6. Junaid A.S.M., Street C., Wang W., Rah-man M.M., An W., McCaffrey W.C., Kuznicki S.M. (2012). Integrated extraction and low severity upgrading of oil sands bitumen by activated natural zeolite catalysts. *Fuel*, 94, 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.043>
7. Zhao D.-Z., Sun W.-W., Sun M.-Z. (2011). The Separating of Inner Mongolian Oil Sand with Ultra-sound. *Petroleum Science and Technology*. 29, 2530–2535. <https://doi.org/10.1080/10916460903057907>.

8. Ishmukhamedova N.K., Shakulikova G.T., Karimov O.Kh., Shpyneva M.A. (2022). *Oil and gas business*. 20(2). 58–66. (in Russ.). <https://doi.org/10.17122/ngdelo-2022-2-58-66>.
9. Okawa H., Hosokawa R., Saito T., Nakamura T., Kawamura Y. (2010). The use of ultrasound irradiation for extracting bitumen from oil sand at low temperature. *Proceedings of Symposium on Ultra-sonic Electronics*. 31, 373–374.
10. Parkinson G. (2002). *Chem. Combing oil from tar sands*. Vol. 109(5), 27–31.
11. Minoz V.A., Kasperski Kim.L. (2003). The use of microscopic bitumen froth morphology for the identification of problem oil sant ores. *Petrol. Sci. Technol*, 21(9–10), 1509–1529. <https://doi.org/10.1081/LFT-120023225>.
12. Kopylov A.Yu., Kozin V.G., Khusnutdinov I.Sh. (2001). Solvent dewatering and separation of natural bitumen. *Chemical Technology of Fuels and Oils*, (3), 11–14. (in Russ.).
13. Jabbarova L.Yu, Mustafaev I.I., Gasanalieva N. (2023). Influence of temperature and absorbed dose on the rate of formation and composition of gaseous products of oil-bituminous rock. *Radiochemistry*, 65(6), 584–592. <https://doi.org/10.31857/S0033831123060114>.
14. Jabbarova L.Yu ,Mustafaev I.I., Ibadov N.A. (2022) Spectroscopic Analysis of Chemical Changes in Oil from Natural Bitumen at High-Dosage Gamma Radiation. *Journal of Applied Spectroscopy*, 89, 418–425. <https://doi.org/10.1007/s10812-022-01373-x>.
15. Jabbarova L.Yu, Mustafaev I.I. (2021). Study of Ionizing Radiation Effects on Gasoline. *Radiochemistry*, 63(3), 373–377. <https://doi.org/10.1134/S1066362221030164>.
16. Jabbarova L.Yu., Mustafaev I. (2020). The influence of radiation and temperature on liquid organic fuels. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 4(1), 216–226. <https://doi.org/10.25514/CHS.2020.1.17014>. (in Russ.).
17. Nakanishi K. (1965). *Infrared spectra and structure of organic chemistry*. M. Mir, с. 216. (in Russ.).
18. Swallow A. (1976). *An Introduction to Radiation Chemistry*. International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine 30(4). <https://doi.org/10.1080/09553007614551181>.
19. Golberg I.S. (1982). Origin of bitumen and patterns of their deposits. “NBP. Prospects for use” *Proceedings of the All-Union Conference on the integrated processing and use of BP*. Almaty: Nauka. (in Russ.).
20. Bitumen. Origin and types. Main characteristics. <https://idk24.ru/articles/bitum/> (accessed 27.03.2024) (in Russ.).
21. Aeppli C., Mitchell Douglas A., Keyes P., Beirne E.C., McFarlin K.M., Roman-Hubers, A.T. Rusyn I., Prince R.C., Zhao L., Parkerton T.F., and Nedwed T. (2022). Oil Irradiation Experiments Document Changes in Oil Properties, Molecular Composition, and Dispersant Effectiveness Associated with Oil Photo-Oxidation. *Environ. Sci. Technol*. 56(12), 7789–7799. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06149>.



Источники химической опасности. Опасные химические вещества

УДК: 546.161, 615.916

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26006

## Выбросы фтороводорода в атмосферу и его токсикологическое действие на природные объекты

*О. Б. Громов<sup>✉1</sup>, М. Ю. Корниенко<sup>1</sup>, С. О. Травин<sup>2</sup>, М. Л. Ахтямова<sup>3</sup>,  
П. И. Михеев<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва, Россия, e-mail: [OIBGromov@bochvar.ru](mailto:OIBGromov@bochvar.ru)

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

Поступила в редакцию: 27.03.2024 г.; после доработки 11.05.2024 г.; принята в печать: 14.05.2024 г.

**Аннотация** – В статье рассмотрены возможные источники выбросов фтороводорода в окружающую среду. Проанализированы механизмы токсического действия HF на живые организмы. Проведено рассмотрение нормативных документов по ограничению таких выбросов. Выявлена несогласованность нормативов по классу опасности фтороводорода, что приводит к нарушению условий труда персонала производств. Показано, что фтороводород является особо опасным токсикантом (универсальным ферментным ядом) в окружающей среде. Обосновано, что фтороводород следует относить к веществам первого класса опасности.

**Ключевые слова:** фтороводород, экология, токсические выбросы, класс опасности, предельно допустимая концентрация

---

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

UDC: 546.161, 615.916

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26006

## Emissions of hydrogen fluoride into the atmosphere and its toxicological effect on natural objects – a review

*Oleg B. Gromov<sup>✉1</sup>, Mikhail Yu. Kornienko<sup>1</sup>, Sergey O. Travin<sup>2</sup>,  
Mariya L. Akhtyamova<sup>3</sup>, and Peter I. Mikheev<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>JSC “High-Technology Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar”, Moscow, Russia, e-mail: [OIBGromov@bochvar.ru](mailto:OIBGromov@bochvar.ru)

<sup>2</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Bauman Moscow State Technical University (National Research University), Moscow, Russia

Received: March 27, 2024; Revised: May 11, 2024; Accepted: May 14, 2024

**Abstract** – The article considers possible sources of hydrogen fluoride emissions into the environment. The mechanisms of toxic effect of HF on living organisms were analyzed. Regulatory documents to limit such emissions were reviewed. Inconsistency of norms on the class of hydrogen fluoride hazard has been revealed, which leads to violation of labour conditions of the production personnel. It has been shown that hydrogen fluoride is a particularly dangerous toxicant (universal enzyme poison) in the environment. It is justified that hydrogen fluoride should be classified as a substance of the first hazard class.

*Keywords:* hydrogen fluoride, ecology, toxic emissions, hazard class, Maximum Permissible Concentration.

### ВВЕДЕНИЕ

Достаточно продолжительное время в природе существовало экологическое равновесие, т.е. деятельность человека практически не нарушала основных природных процессов. Динамичное развитие человеческого общества приводит к кардинальным изменениям в окружающей среде. До развития промышленной цивилизации начала XIX века загрязнения были сильно ограничены по количеству и распространению. Двадцатый век – век науки, индустриализации, роста энергетики, развития сельского хозяйства, улучшения социальной сферы и других направлений технического прогресса. При этом увеличивалось вредное воздействие на окружающую среду в следствии промышленной деятельности человека. В результате в XX веке происходило, как правило, непредсказуемое изменение экосистемы планеты Земля. Для современного человека стало привычно жить в обстановке токсикологической напряженности из-за все возрастающих эмиссий вредных веществ, профессиональными вредностями, а также обусловленной экологическими, гуманитарными и технологическими катастрофами, что подвигло человечество на принятие общемировых мер в области охраны окружающей среды, например, Монреальский и Киотский протоколы, мораторий на испытания ядерного оружия в атмосфере и др. В настоящее время, наряду с поступательным развитием промышленности, развивается ее экологическая направленность и, в первую очередь, это решение проблем очистки и утилизации отходов, в частности, газовых выбросов промышленных предприятий [1]. Роль экологических факторов промышленных предприятий, предопределяющих бесперебойность их деятельности, часто выходит на первый план вследствие насущной необходимости охраны окружающей среды и уменьшения воздействия выбросов на здоровье населения.

Очевидно, что разнообразие последствий хозяйственной деятельности человека для окружающей среды должны быть ограничены таким образом, чтобы природные и техногенные системы могли справляться с этими воздействиями [2].

Цель настоящей работы заключается в подтверждении определения

фтороводорода, как особо опасного токсиканта по отношению к природным объектам, включая человека, и обоснование необходимости утилизации и обезвреживания фтороводорода на всех возможных уровнях и стадиях промышленного производства.

### **Общая характеристика выбросов газа и задачи их снижения**

Определяющее внимание должно уделяться проблеме исключения исходных причин возникновения выбросов в атмосферу, так как именно промышленность является основным источником газообразных вредных химических веществ (ВХВ) [1, 3]. К газообразным ВХВ относят кислотообразующие оксиды азота, серы, углерода, а также галогены – хлор, фтор и их производные, разнообразные органические соединения и другие. Современный уровень развития цивилизации предполагает все большее вовлечение в сферу научных интересов с последующим применением результатов в промышленных производствах ранее сравнительно мало используемых химических элементов и их соединений. К таковым относится фтор, значение которого увеличилось с середины 40-х гг. прошлого столетия, благодаря развитию атомной промышленности и достижений медицины, обосновывающей существенное влияние соединений фтора на физиологические потребности природных организмов, в том числе, и человека. Однако, наряду с полезными свойствами фтора возникли проблемы по нивелированию его вредного влияния на развитие фауны и флоры в концентрациях выше потребности [3].

Фактически все предприятия по производству алюминия, никеля, меди и др. металлов, минеральных удобрений, кварца, предприятия фторорганического синтеза, ядерного промышленного комплекса, а также территории их расположения относятся к зонам повышенного риска по массовым заболеваниям населения, иногда с генетическими последствиями [2, 4–8]. В качестве примера можно привести регион Братского промышленного комплекса, в котором сосредоточено производство алюминия на крупнейшем в мире Братском алюминиевом заводе, целлюлозно-бумажное производство (Братский ЦБК, к настоящему времени закрыт, но последствия его эксплуатации еще не устранены), Братская ГЭС, Братский лесопромышленный комплекс, завод ферросплавов и завод полимеров, а также близко расположенный Ангарский промышленный комплекс, включающий в себя Ангарскую нефтехимическую компанию, Ангарский электролизный химический комбинат, завод катализаторов и органического синтеза, цементно-горный комбинат, несколько мощных ТЭЦ и другие предприятия [3, 9].

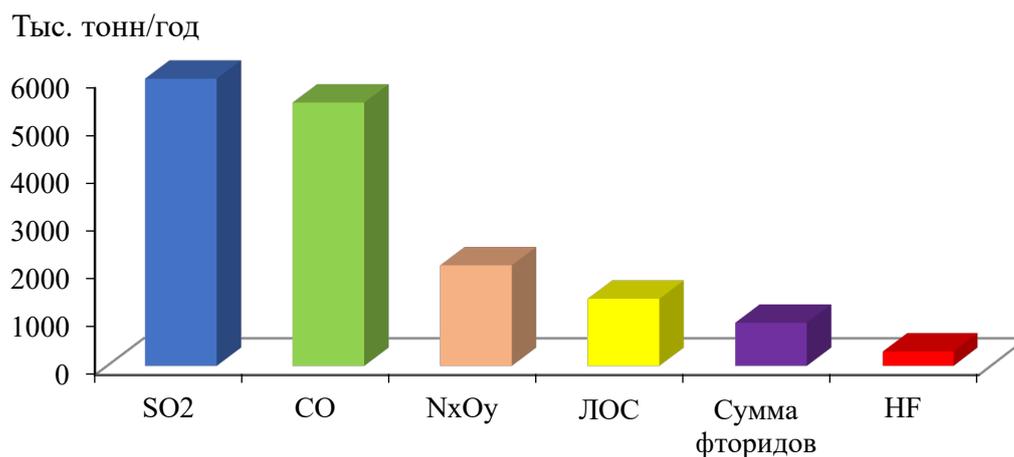
Жесткие требования к радиационной и химической безопасности в соответствии с основными принципами экологической политики Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», а также законы и стандарты по охране окружающей среды, включая системы международных стандартов, обуславливают ограничение воздействия ВХВ и радиоактивных веществ (РВ) на природные системы [10]. Если раньше основная цель заключалась в реализации наиболее простых и эффективных решений по

возврату преимущественно урана, особенно обогащенного по изотопу  $^{235}\text{U}$ , в производственный цикл, а вынужденные потери в виде отходов направляли на шламовые поля и захоронение, списывая их, как безвозвратные потери, то в современных условиях, прежде чем отправить отходы на захоронение, необходимо выполнить ряд технических мероприятий с целью максимальной утилизации ценных компонентов и обезвреживания отходов до допустимого уровня концентраций ВХВ. Кроме того, экономические факторы заставляют задумываться о наиболее рациональном решении данных вопросов.

Однако следует заметить, что на наш взгляд существующее законодательство существенно отстает от реального положения дел в области охраны окружающей среды, если не квалифицировать его не явным, но фактическим поощрением допустимости нарушений. В соответствии с ч. 2 ст. 8.21 [11] «Нарушение условий специального разрешения на выброс вредных веществ в атмосферный воздух влечет наложение административного штрафа на юридических лиц от восьмидесяти тысяч до ста тысяч рублей». Для некоторых заводов уплата такой суммы при превышении выброса гораздо более экономически выгодна, чем содержание работоспособности очистных сооружений. Не исключено, что такие штрафы заложены в расходы предприятия – выгоднее заплатить эти мизерные суммы при наличии чистой прибыли в десятки-сотни миллионов рублей, чем тратить несколько миллионов на очистные сооружения. Далее еще интереснее, в соответствии с ч. 3 ст. 8.21 [11] «Нарушение правил эксплуатации, неиспользование сооружений, оборудования или аппаратуры для очистки газов и контроля выбросов вредных веществ в атмосферный воздух, которые могут привести к его загрязнению, либо использование неисправных указанных сооружений, оборудования или аппаратуры влечет наложение административного штрафа на юридических лиц от десяти тысяч до двадцати тысяч рублей». И вот это уже смешно, если бы не было так грустно – точно по выражению В.И. Ленина: «Формально правильно, а по сути издевательство» над природой.

### **Сравнение токсикологического действия газов**

Среди выбрасываемых в атмосферу кислых газов основная масса приходится на так называемые традиционные опасные эмиссии (ТОЭ) - оксиды серы, азота и углерода (рис. 1) [1, 12]. С конца XX века в атмосферном воздухе фиксируют летучие органические соединения (ЛОС) в довольно значительном количестве, в том числе галогенсодержащие. Однако, галогенидные газы, в частности,  $\text{HF}$ , несмотря на кажущуюся относительную незначительность объемов выбросов (рис. 1), по своему вредоносному воздействию на объекты растительного и животного мира на порядок и более превышают вредное воздействие традиционных опасных эмиссий [4–6, 8, 9, 13, 14] (табл. 1).



**Рис. 1.** Объемы выбросов различных газообразных ВХВ в атмосферу.

**Fig. 1.** Volumes of emissions of various gaseous harmful chemicals into the atmosphere

**Таблица 1.** Токсичность некоторых газов для хвойных деревьев [15]

**Table 1.** Toxicity of some gases to coniferous trees [15]

| Токсикант       | Содержание токсиканта в хвое, масс. % |             | Относительная токсичность, балл |
|-----------------|---------------------------------------|-------------|---------------------------------|
|                 | Пороговая                             | Критическая |                                 |
| HF              | 0,005                                 | 0,02        | 1000                            |
| Cl <sub>2</sub> | 0,13                                  | 0,33        | 3 – 300                         |
| SO <sub>2</sub> | 0,10                                  | 0,40        | 1 – 100                         |
| NO <sub>2</sub> | -                                     | -           | 0 – 30                          |

На основании обобщенных данных, авторы предлагают критерий оценки токсичности различных газов и их смесей. В таблице 2 относительный коэффициент токсичности К рассчитан по формуле:

$$K = \alpha \tau' D / (100 - \alpha),$$

где  $\tau' = 20/\tau$ ;  $D = \sum [C_i / (\text{ПДК}_{\text{рз}})_i]$ ,  $C_i$  - концентрация токсиканта.

Газообразные соединения фтора при попадании в атмосферу активно взаимодействуют с природными объектами, нарушают природный баланс и обмен веществ в химико-биологическом составе объекта. По влиянию на природные организмы соединения фтора являются одними из самых токсичных соединений. В частности, если SO<sub>2</sub> оказывает воздействие на растения при концентрации 1 ppm (10<sup>-4</sup> %), то влияние фтора начинается при содержании 0,001 ppm (10<sup>-7</sup> %) [4, 15]. Фтор-ион является ферментным ядом многогранного действия, универсальным клеточным ядом, оказывая влияние на все клеточные структуры растительных и животных организмов, сильным дегидратирующим веществом, что и ведет к высокому повреждающему воздействию природных объектов [6, 7, 13, 14, 17–20].

**Таблица 2.** Относительная степень воздействия токсикантов на хвойные деревья

**Table 2.** Relative degree of exposure to toxicants on coniferous trees

| Состав токсиканта                  | ПДК <sub>рз</sub> токсиканта [10], мг/м <sup>3</sup> | Концентрация токсиканта С, мг/м <sup>3</sup> | Период фумигации τ, сут | Степень некротизации α, % | Относительный коэффициент токсичности К |
|------------------------------------|--|--|-------------------------|---------------------------|---|
| HF + Cl <sub>2</sub> + ТОЭ         | 0,1; 1; 10; 5; 20                                    | 0,1 + 1 + 34                                 | 5                       | 95                        | 305                                     |
| HF + N <sub>x</sub> O <sub>y</sub> | 0,1; 5   | 0,1 + 2                                      | 20                      | 99                        | 140                                     |
| HF + SO <sub>2</sub>               | 0,1; 10  | 0,1 + 1                                      | 20                      | 99                        | 110                                     |
| HF                                 | 0,1  | 0,1  | 20                      | 99                        | 100                                     |
| HF + CO                            | 0,1; 20  | 0,1 + 30                                     | 20                      | 95                        | 30                                      |
| Cl <sub>2</sub> + ТОЭ              | 1 (Cl <sub>2</sub> )                                 | 1 + 33                                       | 20                      | 90                        | 27                                      |
| SO <sub>2</sub>                    | 10   | 1  | 20                      | 40                        | 1                                       |
| N <sub>x</sub> O <sub>y</sub>      | 5  | 2  | 20                      | 0                         | 0                                       |
| CO                                 | 20   | 30   | 20                      | 0                         | 0                                       |

Кроме вышеизложенного, необходимо сделать уточнение, что, хотя согласно ГОСТ 14022 фтороводород отнесен ко 2 классу опасных химических веществ по [10], исходя из того, что его предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (ПДК<sub>рз</sub>) определена равной 0,1 мг/м<sup>3</sup>, по прочим токсикологическим показателям, указанным в ГОСТ 12.1.007, такими, как средняя смертельная концентрация в воздухе (LC<sub>50</sub>), коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО), порог раздражающего действия, фтороводород несомненно относится к веществам 1 класса опасности (табл. 3), в том числе в соответствии с п. 1.3 ГОСТ 12.1.007.

Отнесение химического вещества к определенному классу опасности в большинстве нормативных документов основывается только по значению предельно допустимой концентрации в рабочей зоне. Для фтороводорода в [10] указана величина 0,5/0,1 мг/м<sup>3</sup>, на основании которой фтороводород отнесен ко 2 классу. Однако, величина 0,5 мг/м<sup>3</sup> относится к максимально разовой концентрации в рабочей зоне (ПДК<sub>рз max</sub>) в течении до 30 минут и не может являться критерием отнесения фтороводорода к тому или иному классу опасности. Кроме того, в соответствии с [10] легколетучие вещества (температура кипения не выше 20°C), имеющих ПДК<sub>рз</sub> = 0,1 мг/м<sup>3</sup>, отнесены к 1 классу опасности, кроме фтороводорода, температура кипения которого равна 19,6°C, которую в нормативных документах округляют до 20°C и, исходя из этого не относят HF к легколетучим соединениям.

**Таблица 3.** Токсикологические характеристики фтороводорода**Table 3.** Toxicological characteristics of hydrogen fluoride

| Показатель  | Значение показателя                |                                    |                         |  | Класс опасности |
|---|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|--|-----------------|
|   | ГОСТ 12.1.007<br>1 класс опасности | ГОСТ 12.1.007<br>2 класс опасности | Для HF со ссылкой       | Примечание   |                 |
| ПДК рабочей зоны среднесуточная, мг/м <sup>3</sup> (ПДК <sub>рз</sub> сс)       | Менее 0,1                          | 0,1 – 1,0                          | 0,1 [10]                | В течение 8 часов                                  | 2 по [10]       |
| ПДК раб. зоны разовая, мг/м <sup>3</sup>  | -                                  | -                                  | 0,5 [10]                | В течение до 30 мин                                | -               |
| Средняя смертельная концентрация в воздухе LC <sub>50</sub> , мг/м <sup>3</sup> | Менее 500                          | 500 – 5000                         | 445 [21–23]<br>315 [24] | -  | 1               |
| КВИО  | Более 300                          | 300 – 30                           | 860<br>1867<br>2058     | Расчет по [12]<br>Расчет по [25]<br>Расчет по [26] | 1               |
| Порог раздражающего действия, мг/м <sup>3</sup>                                 | Менее 20 [24]                      | 100 – 20                           | 8 [27]<br>0,02 [10]     | -  | 1               |

На наш взгляд разночтение показателя ПДК<sub>рз</sub> можно было бы избежать, если бы значения данного показателя были оформлены в соответствии с ГОСТ 2.105 (табл. 4).

**Таблица 4.** Неточности оформления значений показателя ПДК<sub>рз</sub>**Table 4.** Inaccuracies in the design of indicator values MPC<sub>wa</sub>

| Вещество     | Оформление по [10] |           | Оформление по ГОСТ 2.105 |                     | Класс опасности |
|--------------|--------------------|-----------|--------------------------|---------------------|-----------------|
|              | Класс опасности    |           | Класс опасности          |                     |                 |
|              | 1                  | 2         | 1                        | 2                   |                 |
| Фтороводород | 0,5/0,1            | 0,1 – 1,0 | 0,1 вкл.                 | Св. 0,1 до 1,0 вкл. | 1               |
|              |                    |           | менее 0,1                | 0,1 – 1,0           | 2               |

Кроме того, в существующей научной, справочной и учебной литературе даже, например, для такого показателя, как ПДК<sub>рз</sub>, приводятся значения от 0,05 мг/м<sup>3</sup> до 0,5 мг/м<sup>3</sup> с соответственным отнесением фтороводорода от чрезвычайно опасного вещества (1 класс опасности) до высоко опасного вещества (2 класс опасности). Например, согласно ГОСТ 12.1.005

фтороводород позиционирован как вещество 1 класса опасности, в [10] и ГОСТ 14022 – 2 класса опасности. А в соответствии с ГОСТ 32419-2013 у веществ 1 класса опасности показатель  $LC_{50}$  не более 100 ppm ( $92,1 \text{ мг/м}^3$ ) – у фтороводорода 342 – 483 ppm ( $315 – 445 \text{ мг/м}^3$ ) (табл. 3), что указывает на 1 класс опасности фтороводорода.

### **Источники фтороводорода и необходимость его обезвреживания**

Фтороводород образуется в основном за счет явлений гидролиза фторидов, а также частичного терморазложения присутствующих в производственном цикле фторидных соединений, которые, в свою очередь, взаимодействуют с влагой, практически всегда присутствующей в виде примеси в веществах различных технологических процессов. Необходимо отметить, что многие фторидные соли могут образовывать с фтороводородом комплексные соединения типа гидрофторидов с незначительной температурой разложения. Например, фтороводород соединяется с различными соединениями за счет образования так называемой водородной связи, энергия разрушения которой небольшая.

Источниками фтороводорода на предприятиях конверсионного и разделительного комплекса атомной отрасли являются:

- производство элементного фтора: HF является основной примесью, содержание которой достигает иногда десятков процентов;
- восстановление  $UF_6$  до  $U_3O_8$  или  $UF_4$ : основным побочным продуктом является HF;
- разложение плавикового шпата олеумом;
- производство ремонтных работ на разделительном, вспомогательном и химическом оборудовании: происходит выделение в рабочую зону HF, образующегося в результате гидролиза фторидных отложений;
- производство трифторида хлора: содержание HF в готовом продукте достигает 40% об.; эти продукты перед целевым применением необходимо очищать от HF различными методами, что в свою очередь вызывает осуществление технических мероприятий по предотвращению попадания фтороводорода в атмосферу [28].

С проблемой очистки выбросов в атмосферу от фтороводорода и пыли фторидов столкнулась промышленность при электролизном производстве алюминия, а также при переработке апатитовых руд в производстве фосфорных удобрений [3, 9].

Необходимо отметить, что на предприятиях, производящих или использующих фтороводород, зонировать помещения вторым классом опасности на основании ГОСТ 14022 [21–23], который выпущен с нарушением законодательства.

В настоящее время основной задачей газоочистки служит доведение содержания токсичных примесей в газовых смесях до предельно допустимых концентраций (ПДК), установленных санитарными нормами. В таблице 5 для сравнения приведены величины ПДК некоторых фтор- и хлорсодержащих

соединений, которые присутствуют в технологических газовых смесях и в газовых выбросах производств атомной промышленности [10, 29].

**Таблица 5.** Предельно допустимые концентрации летучих примесей

**Table 5.** Maximum permissible concentrations of volatile impurities

| Вещество        | ПДК <sub>нас сс</sub> ,*<br>мг/м <sup>3</sup> | ПДК <sub>нас max</sub> ,**<br>мг/м <sup>3</sup> | ПДК <sub>рз сс</sub> ,<br>мг/м <sup>3</sup> | ПДК <sub>рз max</sub> , мг/м <sup>3</sup> |
|-----------------|---|---|---|---|
| HF              | 0,005   | 0,05  | 0,1   | 0,5                                       |
| Cl <sub>2</sub> | 0,03  | 0,1   | 1,0   | 5,0                                       |
| HCl             | 0,2   | 0,2   | 0,5   | 5,0                                       |
| UF <sub>6</sub> | -***  | -   | 0,015                                       | 0,02                                      |
| PF <sub>5</sub> | -   | -   | 0,1 [18]                                    | -   |
| JF <sub>7</sub> | -   | -   | 2,2 [19]                                    | -   |

\*Предельно-допустимые среднесуточные концентрации для населенных пунктов.

\*\*Предельно допустимые максимально разовые концентрации для населенных пунктов.

\*\*\*Нет данных.

В таблице 6 приведены принятые в некоторых странах предельно допустимые концентрации фтороводорода и общего фтора, включая твердые фториды в воздухе [24, 30].

**Таблица 6.** ПДК фтороводорода и общего фтора в различных странах

**Table 6.** Maximum permissible concentrations of hydrogen fluoride and total fluorine in various countries

| Страна         | Рабочая зона          |                                  | ПДК <sub>нас сс</sub> ,<br>мкг HF/м <sup>3</sup> | ПДК <sub>нас сс</sub> ,<br>мкг F <sub>тв</sub> /м <sup>3</sup> |
|----------------|-----------------------|----------------------------------|--|--|
|                | HF, мг/м <sup>3</sup> | Общий фтор,<br>мг/м <sup>3</sup> |  |  |
| Великобритания | -                     | 2,2                              | 1 (общий)  | 1 (общий)  |
| Германия       | 2                     | -                                | -  | -  |
| Канада         | -                     | -                                | 2,6  | -  |
| Нидерланды     | 2                     | -                                | 10   | -  |
| Норвегия       | 2                     | 2,5                              | -  | -  |
| Россия         | 0,5/0,1               | 1,0                              | 5  | 20   |
| США            | 2                     | 2,5                              | 3 – 7  | -  |
| Словакия       | -                     | -                                | 10   | -  |
| Чехия          | -                     | -                                | 10   | -  |
| Франция        | -                     | 0,7 – 5,1                        | -  | -  |

Из таблицы 6 видно, что в России нормы по фтороводороду в воздухе, как в рабочей зоне, так и в населенных пунктах одни из наиболее жестких.

При невозможности достигнуть ПДК очисткой часто применяют многократное разбавление токсичных веществ и/или выброс газов через высокие дымовые трубы для рассеивания примесей в атмосфере. Однако, метод достижения ПДК с помощью «высоких труб» лишь паллиатив, так как не предохраняет атмосферу, а только переносит загрязнения из одного района в другие.

Вследствие того, что фтороводород, как показано выше, является чрезвычайно опасным веществом 1 класса опасности, обезвреживание или извлечение из производственных газов фтороводорода на максимально ранней стадии технологического процесса приобретает часто решающее значение при оценке вредного действия того или иного производства на окружающую среду, в том числе в рабочей зоне. Таким образом, разработка эффективных методов очистки и обезвреживания газов, содержащих HF и другие летучие фториды, является актуальной и востребованной задачей по превращению вредных производств в экологически чистые, а также по утилизации ценных компонентов.

Все способы очистки газов определяются в первую очередь физико-химическими свойствами примесей, их агрегатным состоянием, дисперсностью, химическим составом и др. Разнообразие вредных примесей в промышленных газовых выбросах приводит к большому разнообразию методов очистки, применяемых аппаратов и химических реагентов. Все методы очистки газовых выбросов подразделяются на жидкостные, в том числе использующие органические жидкости, которые, в свою очередь, также могут стать источниками загрязнения природы, и «сухие», т.е. не использующие воду и растворенные в ней различные соединения.

### ВЫВОДЫ

1. Показано сильное токсикологическое действие фтороводорода на природные объекты и подтверждено литературными данными, что фтор-ион (фтороводород) является универсальным ферментным ядом, оказывающим сильное повреждающее воздействие на все клеточные структуры растительных и животных организмов.
2. Показано, что фтороводород является особо опасным токсикантом в окружающей среде.
3. Обосновано, что фтороводород является веществом 1 класса опасности.
4. Показано, что нормативные документы содержат разноречивые показатели по классу опасности фтороводорода, что приводит к недооценке его вредного воздействия на обслуживающий персонал.

### *КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### *CONFLICT OF INTERESTS:*

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы

1. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году. Государственный доклад. М.: Минприроды России; МГУ имени М.В. Ломоносова, 2022. [https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye\\_doklady/gosudarstvennyy\\_doklad\\_o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okruzhayushchey\\_sredy\\_rossiyskoy\\_federatsii\\_v\\_2021/](https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2021/). (дата обращения 10.03.2024).
2. Фрумин Г.Т. (2015). Токсичность химических веществ для человека. *Ученые записки*

- РГТМУ*, (41), 188–198.
3. Горностаева Е.А., Фукс С.Л. (2017). Влияние фторсодержащих соединений на живые организмы. *Теоретическая и прикладная экология*, (1), 14–24. EDN: [ZHCBDV](#).
  4. Громов О.Б., Прокудин В.К. (2008). Экологическая опасность газовых выбросов заводов по производству алюминия. *Экология и промышленность России*, (10), 16–19.
  5. Линге И.И., Новиков С.М., Шашина Т.А. и др. (2007). Анализ рисков для здоровья населения от воздействия экологических факторов различной природы в районе расположения Сибирского химического комбината. *Гигиена и санитария*, (5), 49–51.
  6. Оноприенко М.Г. (2004). Фтор в окружающей среде: грани опасности. *Экология и промышленность России*, (5), 23–27.
  7. Салтыкова М.М., Балакаева А.В., Федичкина Т.П. и Бобровницкий И.П. (2020). Основные причины смертности, обусловленной загрязнением воздуха. *Гигиена и санитария*, 99(4), 337–343. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-4-337-343>.
  8. Вековщина С.А., Клейн С.В., Жданова-Заплесвичко И.Г. и Четверкина К.В. (2018). Качество среды обитания и риск здоровью населения, проживающего под воздействием выбросов предприятий цветной металлургии и деревообрабатывающей промышленности. *Гигиена и санитария*, 97(1), 16–20. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2018-97-1-16-20>.
  9. Зайцева Н.В., Май И.В. (2021). Основные итоги, перспективы применения и совершенствования оценки риска здоровью населения сибирских городов – участников проекта «Чистый воздух» (Братск, Норильск, Красноярск, Чита) *Гигиена и санитария*, 100(5), 519–527. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-5-519-527>.
  10. СанПиН 2.1.3684-21.
  11. Кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях от 30.12.2001 № 195-ФЗ (ред. от 12.12.2023).
  12. Смирнова В.М., Борисов А.В., Борисова Г.Н. и Ивашкин Е.Г. (2019). *Токсикология: промышленные и экологические аспекты*. Учеб. пособие. Нижний Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева.
  13. Жукова А.Г., Горохова Л.Г., Киселева А.В. Сазонтова Т.Г., Михайлова Н.Н. (2018). Экспериментальное исследование действия низких концентраций фтора на уровень белков семейства HSP в тканях. *Гигиена и санитария*, 97(7), 604–608. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2018-97-7-604-608>.
  14. Калюжная Е.Э., Просеков А.Ю. и Волобаев В.П. (2020). Генотоксические свойства фторид-иона. *Гигиена и санитария*, 99(3), 253–258.
  15. Рожков А.С., Михайлова Т.А. (1989). *Действие фторсодержащих эмиссий на хвойные деревья*. Новосибирск: Наука.
  16. Мирзакаримова М.А. (2017). Сравнительная гигиеническая оценка комбинированного действия сложных смесей химических загрязнений атмосферного воздуха. *Гигиена и санитария*, 96(6), 528–531. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2017-96-6-528-531>.
  17. Громов Б.В. (1978). *Введение в химическую технологию урана*. – М.: Атомиздат.
  18. Низкодубова С.В. (1999). *Разработка ОБУВ (ПДК) для пентафторида фосфора в условиях рабочей зоны*. В сб. докладов 5-й НТК СХК. Секция 3. Северск: НИКИ СХК, С. 328.
  19. Шевцова Н.М., Низкодубова С.В., Козлов Ю.А. и др. (1999). *Гептафторид йода и его влияние на периферическую кровь в эксперименте*. В сб. докладов 5-й НТК СХК. Секция 3. Северск: НИКИ СХК. С. 334.
  20. Бабенко С.П., Бадьин А.В. (2021). О расчетном методе оценки воздействия на человека продуктов гидролиза гексафторида урана. *Гигиена и санитария*, 100(1), 13–18. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-1-13-18>.
  21. Паспорт безопасности АО «ПО ЭХЗ» РПБ № 07623106.20.77128
  22. Паспорт безопасности вещества HF-RUS-60 «Фтороводород». ООО «VKGroup», 13.02.2021.
  23. Паспорт безопасности вещества «Фтороводород». ООО SIAD Rus. Индекс ПБВ:

00070\_LIQ. ПБМ Реф: 00070\_LIQ.

24. Coleman P., Mascarenhas R., Rumsby P. (2005). Science report «A Review of the Toxicity and Environmental Behaviour of Hydrogen Fluoride in Air». Bristol: Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury. [https://www.fluoridealert.org/wp-content/uploads/uk\\_hf\\_2006.pdf](https://www.fluoridealert.org/wp-content/uploads/uk_hf_2006.pdf).
25. Басуров В.А., Зазнобина Н.И. *Химическая безопасность*. Учеб. пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2016.
26. Методические указания к постановке исследований по изучению раздражающих свойств и обоснованию предельно допустимых концентраций избирательно действующих раздражающих веществ в воздухе рабочей зоны. Утв. зам. Главного государственного санитарного врача СССР 11 августа 1980 г. № 2196-80.
27. Лазарев Н.В., Гадаскина И.Д. (1977). *Вредные химические вещества*. Справочник. Л.: «Химия».
28. Gromov O.B. (2023). Separation of a gas mixture containing uranium hexafluoride, hydrogen fluoride, and chlorine trifluoride. *Atomic Energy*, 133(5–6), 301–306. <https://doi.org/10.1007/s10512-023-01012-4>.
29. ГОСТ 12.1.005-88 (2008). Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М.: Стандартинформ.
30. Аншиц А.Г., Поляков П.В., Кучеренко А.В. и др. (1991). *Экологические аспекты производства алюминия электролизом*. Аналитический обзор. Новосибирск: Изд. ГПНТБ СО АН СССР.

References:

1. State report “On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2021 [https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye\\_doklady/gosudarstvennyy\\_doklad\\_o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okruzhayushchey\\_sredy\\_rossiyskoy\\_federatsii\\_v\\_2021/](https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2021/) . (accessed 10.03.2024). (in Russ).
2. Frumin G.T. (2018). Toxicity of chemicals to humans. *Uchenye zapiski RGGMU*, (41), 188–198. (in Russ).
3. Gornostaeva E.A., Fuks S.L. (2017). The effect of fluorinated compounds on living organisms (Review). *Theoretical and Applied Ecology*, (1), 14–24. EDN: [ZHCBDV](https://doi.org/10.1007/s10512-017-0101-4). (in Russ).
4. Gromov O.B., Prokudin V.K. (2008). Environmental hazards of gas emissions from aluminum production plants. *Ecology and Industry of Russia*, (10), 16–19. (in Russ).
5. Linge I.I., Novikov S.M., Shashina T.A. et al. (2007). Analysis of risks to public health from exposure to environmental factors of various natures in the area where the Siberian Chemical Plant is located. *Gigiena i sanitaria*, (5), 49–51. (in Russ).
6. Onoprienko M.G. (2004). Fluorine in the environment: edge of danger. *Ecology and Industry of Russia*, (5), 23–27. (in Russ).
7. Saltykova M.M., Balakaeva A.V., Fedichkina T.P. and Bobrovniksky I.P. (2020). Main causes of death due to air pollution. *Gigiena i sanitaria*, 99(4), 337–343. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2020-99-4-337-343>. (in Russ).
8. Vekovshina S.A., Klein S.V., Zhdanova-Zaplesvichko I.G. and Chetvyorkina K.V. (2018). The quality of the habitat and the health risk of the population living under the influence of emissions from non-ferrous metallurgy and woodworking industries *Gigiena i sanitaria*, 97(1), 16–20. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2018-97-1-16-20>. (in Russ).
9. Zaitseva N.V., May I.V. (2021). Main results, prospects for applying and improving health risk assessment for the population of Siberian cities - participants in the Clean Air project (Bratsk, Norilsk, Krasnoyarsk, Chita) *Gigiena i sanitaria*, 100(5), 519–527. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-5-519-527>. (in Russ).
10. SanPiN 2.1.3684-21. (in Russ).
11. Code of the Russian Federation on Administrative Offenses dated December 30, 2001 No. 195-

- FZ (as amended on December 12, 2023). (in Russ).
12. Smirnova V.M., Borisov A.V., Borisova G.N. and Ivashkin E.G. (2019). *Toxicology: industrial and environmental aspects*. Textbook allowance. Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod. state tech. University named after R.E. Alekseeva. (in Russ).
  13. Zhukova A.G., Gorokhova L.G., Kiseleva A.V. Sazontova T.G., Mikhailova N.N. (2018). Experimental study of the effect of low concentrations of fluoride on the level of HSP family proteins in tissues. *Gigiena i sanitaria*, 97(7), 604–608. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2018-97-7-604-608>. (in Russ).
  14. Kalyuzhnaya E.E., Prosekov A.Yu. and Volobaev V.P. (2020). Genotoxic properties of fluoride ion. *Gigiena i sanitaria*, 99(3), 253–258. (in Russ).
  15. Rozhkov A.S., Mikhailova T.A. (1989). *The effect of fluorine-containing emissions on coniferous trees*. Novosibirsk: Nauka. (in Russ).
  16. Mirzakarimova M.A. (2017). Comparative hygienic assessment of the combined effect of complex mixtures of chemical air pollutants. *Gigiena i sanitaria*, 96(6), 528–531. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2017-96-6-528-531>. (in Russ).
  17. Gromov B.V. (1978). *Introduction to the chemical technology of uranium*. M.: Atomizdat. (in Russ).
  18. Nizkodubova S.V. (1999). *Development of OBUV (MPC) for phosphorus pentafluoride under working area conditions*. In the collection of reports of the 5th Scientific and Technical Committee of the Siberian Chemical Combine. Section 3. Seversk: NIKI SKhK, p. 328. (in Russ).
  19. Shevtsova N.M., Nizkodubova S.V., Kozlov Yu.A. et al (1999). *Iodine heptafluoride and its effect on peripheral blood in the experiment*. In the collection of reports of the 5th Scientific and Technical Committee of the Siberian Chemical Combine. Section 3. Seversk: NIKI SKhK, P. 328. (in Russ).
  20. Babenko S.P., Badin A.V. (2021). On a calculation method for assessing human exposure to the products of hydrolysis of uranium hexafluoride. *Gigiena i sanitaria*, 100(1), 13–18. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-1-13-18>. (in Russ).
  21. Safety Passport of JSC “PA ECP”. RPB No. 07623106.20.77128. (in Russ).
  22. Safety data sheet for the substance HF-RUS-60 “Hydrogen fluoride”. BKGroup LLC, 02.13.2021. (in Russ).
  23. Safety data sheet for the substance "Hydrogen fluoride". OOO SIAD Rus. BMP Index: 00070\_LIQ. PBM Ref: 00070\_LIQ. (in Russ).
  24. Coleman P., Mascarenhas R., Rumsby P. (2005). Science report «*A Review of the Toxicity and Environmental Behaviour of Hydrogen Fluoride in Air*». Bristol: Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury. [https://www.fluoridealert.org/wp-content/uploads/uk.hf\\_2006.pdf](https://www.fluoridealert.org/wp-content/uploads/uk.hf_2006.pdf).
  25. Basurov V.A., Zaznobina N.I. *Chemical safety*. (2016). Textbook allowance. Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State University. (in Russ).
  26. Guidelines for conducting research to study irritant properties and justify the maximum permissible concentrations of selectively active irritants in the air of the work area. Approved deputy Chief State Sanitary Doctor of the USSR August 11, 1980 No. 2196-80. (in Russ).
  27. Lazarev N.V., Gadaskina I.D. (1977). *Harmful chemicals*. Reference textbook. L.: Khimiya. (in Russ).
  28. Gromov O.B. (2023). Separation of a gas mixture containing uranium hexafluoride, hydrogen fluoride, and chlorine trifluoride. *Atomic Energy*, 133(5–6), 301–306. <https://doi.org/10.1007/s10512-023-01012-4>.
  29. GOST 12.1.005-88 (2008). System of labour safety standards. General sanitary-hygienic requirements for the air of the working zone. Moscow: Standardinform. (in Russ).
  30. Anshits A.G., Polyakov P.V., Kucherenko A.V. et al. (1991). *Ecological aspects of aluminum production by electrolysis*. Analytical review. Novosibirsk: GPNTB SB AS USSR. (in Russ).

**Индикация и идентификация опасных веществ**

УДК 544.473:547.322

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26007

**Изменение свойств и состава выбросов летучих органических соединений, выделяющихся при разложении отдельных фракций биоорганических отходов***М. Д. Харламова<sup>1</sup>, К. С. Романовская<sup>1</sup>✉, А. Р. Борисова<sup>1,2</sup>, А. Б. Вышелесский<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Институт экологии, Москва, Россия, e-mail: [romanovskaya-ks@rudn.ru](mailto:romanovskaya-ks@rudn.ru)

<sup>2</sup>Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, НОРЦ «Фармация», Москва, Россия

<sup>3</sup>ОАО ВОЛНОВОД-7, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 18.02.2024 г.; после доработки: 15.04.2024 г.; принята в печать: 16.04.2024 г.

**Аннотация** – Изучен качественный состав выбросов, образующихся при разложении белковых и липидных фракций биоорганических отходов, а также птичьего помета, определено соотношение в них легколетучих органических соединений. Показано, что в составе выбросов на первой стадии компостирования присутствуют одиннадцать классов ЛОС, в том числе обладающие сильно выраженным запахом, такие как индол, метантиол, диметилсульфид и др. Оценена эффективность действия экспериментального биопрепарата «Ликвидатор-2», используемого для уменьшения запаха и ускорения биodeградации при воздействии на белковые фракции биоорганических отходов и птичьего помета, изучена динамика изменения состава выбросов при добавлении экспериментального биопрепарата «Ликвидатор-2». Показано, что в наибольшей степени биопрепарат оказывает воздействие на ЛОС, образующиеся при разложении рыбных фракций биоорганических отходов. Отмечена необходимость модификации состава биопрепарата для некоторых фракций отходов с целью обеспечения деструкции доминирующих веществ, обладающих сильно выраженным запахом. Предложена методика более простого и экономичного отбора проб и последующей идентификации летучих органических соединений (ЛОС), выделяющихся при разложении отдельных фракций биоорганических отходов, с использованием сорбента, которая позволяет заменить использование дорогостоящих сорбционных трубок Tenax.

**Ключевые слова:** летучие органические соединения (ЛОС), биоорганические отходы, белковые фракции биоорганических отходов, птичий помет, экспериментальный биопрепарат.

**Indication and identification of hazardous substances**

UDC 544.473:547.322

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26007

**Characteristics and Composition of Volatile Organic Compound Emissions from the Decomposition of Selected Bioorganic Wastes Fractions***Marianna D. Kharlamova<sup>1</sup>, Ksenia S. Romanovskaya<sup>1</sup>✉, Alexandra R. Borisova<sup>1,2</sup>, and Alexey B. Vysheslesky<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Environmental Engineering, Peoples Friendship University of Russia, Moscow, Russia,  
e-mail: [romanovskaya-ks@rudn.ru](mailto:romanovskaya-ks@rudn.ru)

<sup>2</sup>Scientific and educational resource center “Pharmacy”, Peoples Friendship University of Russia,  
Moscow, Russia

<sup>3</sup>JSC “VOLNOVOD-7”, Moscow, Russia

Received: February 18, 2024; Revised: April 15, 2024; Accepted: April 16, 2024

**Abstract** – The qualitative composition of emissions formed during the decomposition of protein and lipid fractions of bioorganic waste, as well as bird droppings, has been studied, and the ratio of light volatile organic compounds (VOCs) in them has been determined. It has been shown that the emissions at the first stage of composting contain eleven classes of VOCs, including those with strong odors such as indole, methanethiol, dimethyl sulfide, and others. The effectiveness of experimental biological product “Liquidator-2” used to reduce odor and accelerate biodegradation when exposed to protein fractions of bioorganic waste and bird droppings has been evaluated. The dynamics of changes in the composition of emissions when adding the experimental biological product “Liquidator-2” has been studied. The biological product has been shown to have the greatest impact on VOCs formed during the decomposition of fish fractions of bioorganic waste. The need to modify the composition of the biological product for some fractions of waste in order to ensure the destruction of dominant substances with a strong odor was noted. A method for simpler and more economical sampling and subsequent identification of VOCs emitted during the decomposition of individual fractions of bioorganic waste using a sorbent has been proposed, which allows for the replacement of expensive Tenax sorption tubes.

*Keywords:* volatile organic compounds (VOCs), bioorganic waste, protein fractions of bioorganic waste, bird droppings, experimental experimental biological product.

## ВВЕДЕНИЕ

В результате разложения биоорганических отходов (пищевых, сельскохозяйственных, отходов переработки рыбной и мясной продукции, животноводства и птицеводства и др.) происходит деструкция многокомпонентного органического вещества, при этом образуются как простые неорганические соединения (аммиак, сероводород), так и летучие органические соединения (ЛОС), обладающие высокой биологической активностью и крайне неприятным запахом. Особенно неприятным запахом обладают продукты разложения белковых фракций отходов.

К ЛОС относятся предельные, непредельные, ароматические углеводороды, спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, органические кислоты, амины, нитросоединения и другие вещества – всего более 650 соединений [1], загрязняющие атмосферный воздух и оказывающие негативное воздействие на здоровье и психоэмоциональное состояние человека [2, 3, 4]. Кроме того, ЛОС играют основную роль при образовании фотохимических окислителей (озон, пероксиацетилнитрат), которые приводят к появлению в воздухе промежуточных соединений, оказывающих токсическое воздействие на живые системы [5].

Доминирующими аминокислотами в белках мяса и рыбы являются аспарагиновая и глутаминовая кислоты, аргинин, лизин, а также лейцин (говядина и баранина), аспарагин (курица) [6, 7, 8]. Доминантами липидного

профиля мяса (курица, свинина) являются олеиновая, пальмитиновая, линолевая, стеариновая кислоты [9, 10]. Липидный профиль рыбы значительно отличается от мясного профиля [9]. Пальмитолеиновая кислота является доминантом, далее - пальмитиновая, эйкозапентаеновая и вакценовая кислоты. Куриный помет отличается по химическому составу, как от рыбных, так и от мясных отходов. В составе помета более 50% воды, и около 40% органических соединений, в т.ч. белки и липиды [11].

Скорость разложения органических соединений отходов может варьироваться в широких пределах (от нескольких дней до нескольких недель) в зависимости от многих факторов, включая состав отходов, температуру, концентрацию кислорода, влажность, наличие микроорганизмов и других условий окружающей среды.

На сегодняшний день выделены и проанализированы штаммы микроорганизмов-деструкторов, ускорителей ферментации, а также способных оказывать инсектицидное, противогрибковое воздействие [12, 13].

На практике в качестве биодеструкторов и для снижения образования ЛОС чаще всего используют гетеротрофные бактерии и грибы [14, 15], поскольку они способны потреблять органические соединения в ходе катаболических процессов для получения энергии или использовать ЛОС в качестве источника углерода для анаболических процессов. Ускорить разложение отходов и снизить концентрацию запахов можно с помощью применения биопрепаратов на основе микроорганизмов, например, рода *Clostridium*, *Pseudomonas* и *Achromobacter*, плесневых грибов и актиномицетов [16]. Среди протеобактерий роды *Alcaligenes*, *Acinetobacter*, *Burkholderia*, *Pseudomonas*, *Xanthobacter* наиболее эффективны для разложения ароматических и галогенсодержащих соединений [12]. Для обезвреживания сероуглерода могут использоваться бактерии рода *Methyloviumicrobium* обладающие активностью CS<sub>2</sub> гидролазы [17].

Описаны биологические методы разложения ЛОС в сточных водах свиноферм. Питаясь субстратом биоорганических отходов, образованных на свиных фермах, биопрепарат снижает концентрации таких веществ, как пропионовая, масляная, изомасляная, валериановая, изовалериановая, капроновая и изокапроновую кислоты, фенол, *n*-крезол, *n*-этилфенол. В качестве бактериального препарата в работе [18] были использованы генно-модифицированный анаэробный штамм *Geobacter sp.* Авторы работы наблюдали полное исчезновение запаха ЛОС, при этом общая концентрация ЛОС снижалась с 422 мкг/мл до 1 мкг/мл.

В то же время проблема образования ЛОС при разложении птичьего помета, мясных или рыбных отходов и возникновение неприятных запахов во время их утилизации остается малоизученной. Недостаточно представлено информации о количественном и качественном составе веществ, отвечающих за появление запаха.

Цель данного исследования состоит в определении состава и соотношения компонентов ЛОС, образующихся при разложении белковых фракций биоорганических отходов и птичьего помета, а также в изучении

динамики изменения состава ЛОС под действием экспериментального микробиологического препарата «Ликвидатор-2».

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Объекты и методы исследования

Для проведения эксперимента были подготовлены следующие пробы биоорганических отходов:

- проба № 1 – куриный фарш (300 г нежирного фарша+200 г воды);
- проба № 2 – свиной фарш (300 г жирного фарша+200 г воды);
- проба № 3 – морская свежемороженая рыба – мойва (300 г рыбы +200 г воды);
- проба № 4 – куриный помет (300 г помета + 200 г воды, влажный помет получен в учебно-производственном птичнике РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева).

Проба свиного фарша содержала 50% жира, проба куриного фарша была практически без жира. Таким образом, учитывались продукты разложения не только белковых фракций отходов, но и жировых.

Всего подготовлено восемь проб: четыре - контрольные пробы (без добавления культур микроорганизмов), и четыре пробы с добавлением 20 мл экспериментального биопрепарата «Ликвидатор-2».

Для отбора проб воздуха, содержащего ЛОС, предложен авторский метод пробоотбора (рисунок 1). Для проведения сбраживания субстрата пробы помещали в пластиковые банки, емкостью 1 л, субстрат не перемешивали. Для концентрирования выделяющихся газообразных веществ и создания условий, приближенных к реальным (на поверхности протекают аэробные процессы, в объеме – преимущественно анаэробные), емкости накрывали ПЭТ контейнерами объемом 5 л, с отрезанным дном и с отверстием для поступления воздуха. Для сорбирования выделяющихся при разложении ЛОС, использовали пористый сорбент - полимер Tenax (производство США). В случае проб № 1 и 2, сорбент помещали в пакет из мембранного материала, чтобы не допустить попадания влаги в сорбент.

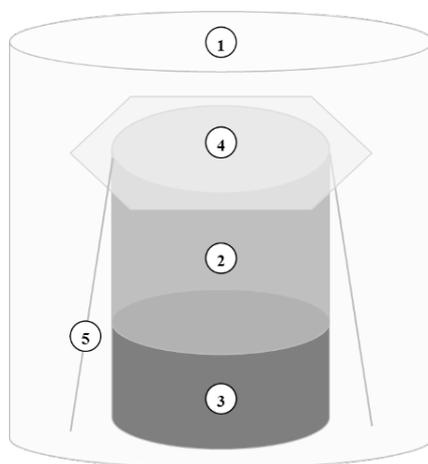
В случае проб № 3 и 4 сорбент помещали в пакет, изготовленный из пористого укрывного материала «Спанбонд» (плотность 25 г/кв. м) размером 5x5 см. Масса навески сорбента в каждой пробе составляла примерно 1 мг.

Затем приготовленные пакеты с сорбентом размещали на лабораторных штативах на расстоянии 16 см над поверхностью разлагающегося субстрата. Сорбцию каждой пары проб проводили в течение 21 дня (с 10 декабря 2022 года по 31 декабря 2022 года).

После окончания подготовки проб, сорбент извлекали и исследовали методом термодесорбции с последующим разделением паров с помощью двумерной газовой хроматографии с криомодуляцией и масс-спектрометрическим детектированием. Модуль термодесорбера был установлен на место штатного инжектора газового хроматографа.

Исследование проб воздуха проводилось в лаборатории Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (г. Москва).

Разделение десорбированной смеси аналитов проводили методом двумерной газовой хроматографии с времяпролетной масс-спектрометрией и пламенно-ионизационной детекцией (GC×GC–TOFMS–FID). Прибор включает газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью, разделителем потоков, пламенно-ионизационным детектором, двухступенчатый криомодулятор и времяпролетный массанализатор Leco Pegasus BT [19].



**Рис. 1.** Упрощенная схема лабораторной установки для проведения эксперимента: 1 – ПЭТ контейнер 3 л, 2 – пластиковая емкость 1 л, 3 – проба субстрата, 4 – пакет с сорбентом Tenax, 5 – штатив.

**Fig. 1.** Simplified diagram of the laboratory setup for conducting the experiment: 1 – 3L PET container, 2 – 1L plastic container, 3 – substrate sample, 4 – packet with Tenax sorbent, 5 – stand.

Режим работы термодесорбции: начальная температура - 50°C, изотерма 3 мин., далее нагрев со скоростью 600°C/мин. до 280°C, затем изотерма 5 мин. Температура линии подачи газа-носителя-280 °C, газ-носитель – гелий.

Режим работы хроматографа: газ-носитель гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин, сплит 500, обдув инжектора (септы) 3 мл/мин, режим работы- скорректированное давление для поддержания постоянного потока, температура инжектора 300°C; колонка 1 – полярная, фаза Rxi-17Sil (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм), колонка 2 – неполярная, фаза Rxi-5Sil (1,7 м × 0,10 мм × 0,10 мкм); температурный режим 1-й печи: начальная температура 40 °C (2 мин), далее нагрев со скоростью 3°C/мин до 320°C, далее выдержка 5 минут; температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21 °C выше, чем температура 1-й печи, соответственно; время модуляции на модуляторе – 6 сек.

Режим работы масс-детектора: температура источника ионов - 280°C; частота - 100 Гц; диапазон обнаруживаемой массы - 35-520; скорость записи - 100 спектров в секунду; энергия электронов – 70 эВ. Длина линии до детектора составляет 3,0 м × 0,18 мм, температура – 280°C [16].

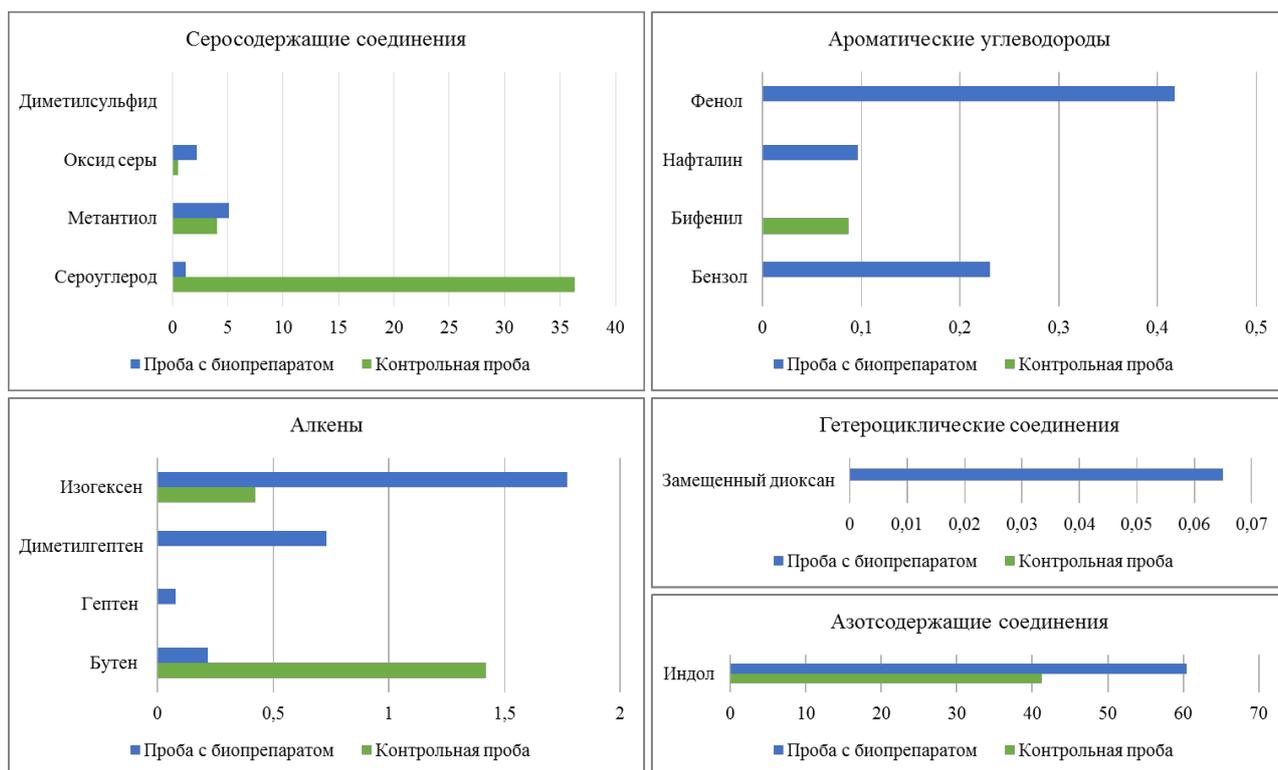
Для обработки полученных результатов анализа использовалась программа ChromaTOF (Leco). Выделение масс-спектров компонентов проводилось с отсечением по соотношению сигнал/шум 500 и вычитанием двух усредненных масс-спектров.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Всего в отобранных пробах газовых выбросов обнаружено одиннадцать классов ЛОС: алканы, серосодержащие соединения, азотсодержащие соединения, ароматические углеводороды, алкены, гетероциклические соединения, спирты, простые эфиры, сложные эфиры, терпены и кетоны. Среди них присутствуют сильно пахнущие вещества, содержащие атомы серы, такие как сероуглерод, метантиол, диметилсульфид и азота – индол. В результате проведенного анализа полученного массива данных были выбраны приоритетные ЛОС, присутствующие во всех пробах и имеющие содержание, достаточное для отслеживания динамики их изменения. Алканы исключены из анализа в силу слабого запаха или отсутствия в пробах. Массовые доли ЛОС в суммарном ионном токе (м. д.), образующиеся при разложении отдельных фракций биоорганических отходов, полученные в результате эксперимента представлены в таблице 1.

#### *Проба № 1 (фарш свиной, жирный)*

В анализируемых пробах были выделены пять классов ЛОС: серосодержащие соединения, азотсодержащие соединения, ароматические углеводороды, алкены, гетероциклические соединения. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.



**Рис. 2.** Массовые доли контрольных веществ в пробе № 1, %

**Fig. 2.** Mass fractions of control substances in Sample No. 1, %

В пробе № 1 (фарш свиной, жирный) действие биопрепарата выражается в том, что сера, практически не восстанавливается. Препарат выступает в качестве ингибитора процессов образования соединений с отрицательно

заряженной серой, а количество образующихся соединений с окисленной серой увеличивается. Общее количество серосодержащих соединений сокращается почти на 80%. Также препарат способствует процессу образования ароматических углеводов, в том числе сильно пахнущего азотсодержащего индола, увеличивая суммарную м. д. веществ более чем на 30%. При добавлении биопрепарата обнаружен диоксан, который является продуктом окисления, ускоряется процесс образования алкенов.

Анализируя изменения в результате процесса разложения органического вещества при добавлении биопрепарата, можно сделать вывод, что препарат способствует более интенсивному окислению продуктов распада аминокислот и формированию углеводов с более длинной углеродной цепью.

Соответственно, биопрепарат эффективен в части нейтрализации запаха из-за сильного снижения серосодержащих соединений.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА ВЫБРОСОВ ЛЕТАЮЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Таблица 1.** Массовые доли ЛОС до и после добавления биопрепарата «Ликвидатор-2»  
**Table 1.** Mass fractions of VOCs before and after adding the biological product “Liquidator-2”

| ЛОС                        | Пробы             |        |                 |       |                  |        |                 |        |
|----------------------------|-------------------|--------|-----------------|-------|------------------|--------|-----------------|--------|
|                            | № 1 Куриный помет |        | № 2 Фарш рыбный |       | № 3 Фарш куриный |        | № 4 Фарш свиной |        |
|                            | К                 | БП     | К               | БП    | К                | БП     | К               | БП     |
| Серосодержащие соединения  |                   |        |                 |       |                  |        |                 |        |
| Сероуглерод                | 36,348            | 1,183  | 1,507           | 2,305 | 0,72             | 0,081  | 0,127           | 2,896  |
| Метантиол                  | 4,034             | 5,116  | 6,204           | 4,059 | 2,675            | 0,625  |                 |        |
| Оксид серы                 | 0,494             | 2,196  | 0,191           | 2,075 | 1,842            | 0,126  | 0               | 4,482  |
| Диметилсульфид             | 0,091             | 0,091  |                 |       |                  |        |                 |        |
| Оксид-сульфид углерода     |                   |        | 0,196           | 0     |                  |        |                 |        |
| Диметилтрисульфид          |                   |        | 0,418           | 0,455 | 10,179           | 0,218  |                 |        |
| Диметилдисульфид           |                   |        |                 |       | 3,166            | 0,564  | 0,043           | 0,087  |
| Тиран                      |                   |        |                 |       | 0,029            | 0      |                 |        |
| Тиофен                     |                   |        |                 |       | 0                | 0,015  |                 |        |
| Всего                      | 40,967            | 8,586  | 8,516           | 8,894 | 18,611           | 1,629  | 0,17            | 7,465  |
| Азотсодержащие соединения  |                   |        |                 |       |                  |        |                 |        |
| Индол                      | 41,186            | 60,452 | 59,1            | 69,16 | 43,571           | 25,201 | 0,597           | 0,593  |
| Триметиламин               |                   |        |                 |       |                  |        | 1,646           | 0,73   |
| Всего                      | 41,186            | 60,452 | 59,1            | 69,16 | 43,571           | 25,201 | 2,243           | 1,323  |
| Ароматические углеводороды |                   |        |                 |       |                  |        |                 |        |
| Бензол                     | 0                 | 0,23   |                 |       | 2,676            | 12,919 | 24,105          | 18,934 |
| Бифенил                    | 0,087             | 0      | 0,08            | 0,184 | 0,054            | 0,141  | 0,23            | 0,221  |
| Нафталин                   | 0                 | 0,096  | 0               | 0,107 | 0,107            | 0,248  | 0,817           | 2,141  |
| Фенол                      | 0                 | 0,417  |                 |       | 16,925           | 0,936  |                 |        |
| Метилфенол                 |                   |        | 0,702           | 0     |                  |        |                 |        |
| Толуол                     |                   |        |                 |       | 0,374            | 18,184 | 16,362          | 3,414  |
| Этилбензол                 |                   |        |                 |       | 0                | 0,234  | 0,114           | 0,222  |
| Ксилол                     |                   |        |                 |       | 0,054            | 1,086  | 0,51            | 0,992  |

## ХАРЛАМОВА и др.

|                              |       |       |       |       |        |        |        |        |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Стирол                       |       |       |       |       | 0,101  | 0,802  | 0,084  | 0      |
| Кумол                        |       |       |       |       | 0      | 0,02   | 0,089  | 0,47   |
| Фенэтиловый спирт            |       |       |       |       | 0,053  | 0      | 0      | 4,18   |
| Фталевый ангидрид            |       |       |       |       |        |        | 0,06   | 0      |
| Этилметилбензол              |       |       |       |       |        |        | 0      | 0,137  |
| Триметилбензол               |       |       |       |       |        |        | 0      | 0,12   |
| Всего                        | 0,087 | 0,743 | 0,782 | 0,291 | 20,344 | 34,57  | 42,371 | 30,831 |
| Алкены                       |       |       |       |       |        |        |        |        |
| Бутен                        | 1,418 | 0,217 |       |       | 0,05   | 0,301  | 4,044  | 1,174  |
| Гептен                       | 0     | 0,079 |       |       |        |        |        |        |
| Диметилгептен                | 0     | 0,731 |       |       |        |        |        |        |
| Изогексен                    | 0,423 | 1,771 | 0     | 0,297 |        |        |        |        |
| Бутен-1                      |       |       | 2,206 | 0     |        |        |        |        |
| Бутен-2                      |       |       | 1,112 | 0     |        |        |        |        |
| Пентадиен                    |       |       | 0,386 | 0     |        |        |        |        |
| Изогептен                    |       |       | 0     | 0,718 |        |        |        |        |
| Изононен                     |       |       | 0,244 | 0,474 |        |        | 0      | 0,51   |
| Изобутен                     |       |       |       |       | 0,164  | 0      |        |        |
| Пентен                       |       |       |       |       | 0,03   | 0,013  | 0,118  | 0      |
| Ундецен                      |       |       |       |       | 1,096  | 0,33   |        |        |
| Изопрен                      |       |       |       |       |        |        | 0,77   | 0      |
| Метилциклопентен             |       |       |       |       |        |        | 0,123  | 0      |
| Изооктен                     |       |       |       |       |        |        | 0,47   | 0      |
| Всего                        | 1,841 | 2,798 | 3,948 | 1,489 | 1,34   | 0,644  | 5,525  | 1,684  |
| Гетероциклические соединения |       |       |       |       |        |        |        |        |
| Замещенный диоксан 1         | 0     | 0,065 | 2,436 | 0     | 0,119  | 0,463  |        |        |
| Замещенный диоксан 2         |       |       | 3,177 | 0     |        |        |        |        |
| Фуран                        |       |       |       |       | 0      | 0,359  |        |        |
| Тетрагидрофуран              |       |       |       |       | 3,32   | 10,841 | 10,564 | 21,389 |

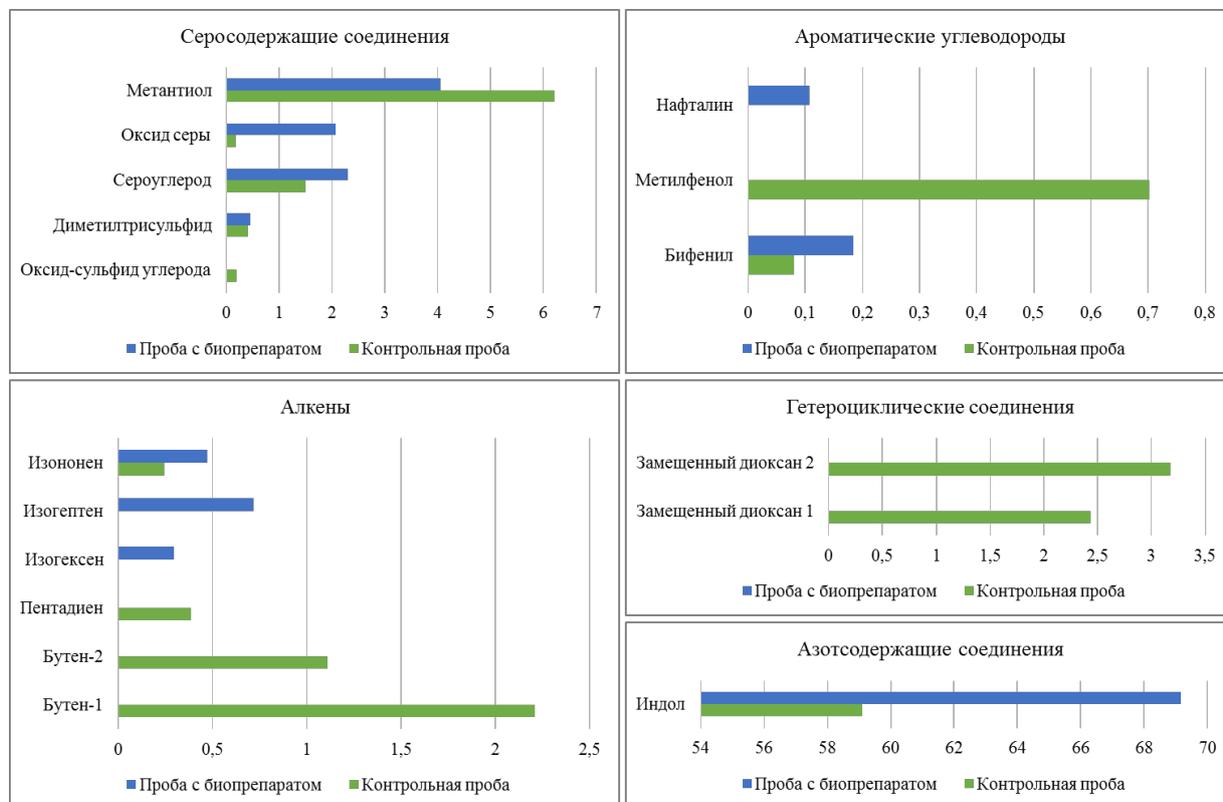
ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА ВЫБРОСОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

|                        |   |       |       |   |       |        |        |        |
|------------------------|---|-------|-------|---|-------|--------|--------|--------|
| Дигидрофуран           |   |       |       |   | 0     | 0,063  | 0,13   | 0      |
| Метилфуран             |   |       |       |   |       |        | 0,08   | 0      |
| Метилтетрагидропиран   |   |       |       |   |       |        | 0,113  | 0      |
| Метилдигидропиран      |   |       |       |   |       |        | 0,114  | 0      |
| Диметилдиоксан         |   |       |       |   |       |        | 0,193  | 0      |
| Производное диоксана 1 |   |       |       |   |       |        | 3,345  | 0,789  |
| Производное диоксана 2 |   |       |       |   |       |        | 2,739  | 0,479  |
| Индан                  |   |       |       |   |       |        | 0      | 0,126  |
| Всего                  | 0 | 0,065 | 5,613 | 0 | 3,439 | 11,726 | 17,278 | 22,783 |
| Спирты                 |   |       |       |   |       |        |        |        |
| Этанол                 |   |       |       |   | 0,548 | 0      | 0,271  | 0,404  |
| Изопропанол            |   |       |       |   | 0,463 | 0,064  | 3,062  | 2,247  |
| 2-бутанол              |   |       |       |   |       |        | 0      | 1,2    |
| Всего                  |   |       |       |   | 1,011 | 0,064  | 3,333  | 3,851  |
| Кетоны                 |   |       |       |   |       |        |        |        |
| 3-пентанон             |   |       |       |   | 0     | 1,042  | 0      | 0,263  |
| 2-ундеканон            |   |       |       |   | 0     | 1,443  |        |        |
| Всего                  |   |       |       |   | 0     | 2,485  | 0      | 0,263  |
| Простые эфиры          |   |       |       |   |       |        |        |        |
| Диэтиловый эфир        |   |       |       |   | 0     | 0,116  | 0,635  | 0      |
| Сложные эфиры          |   |       |       |   |       |        |        |        |
| Этилацетат             |   |       |       |   |       |        | 0,131  | 0      |
| Терпены                |   |       |       |   |       |        |        |        |
| Лимонен                |   |       |       |   |       |        | 0,435  | 1,517  |

Примечание. К – контроль, БП – проба с добавлением экспериментального биопрепарата «Ликвидатор-2»

**Проба № 2 (фарш куриный, нежирный)**

В анализируемых пробах были обнаружены пять классов ЛОС: серосодержащие соединения, азотсодержащие соединения, ароматические углеводороды, алкены и гетероциклические соединения. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.



**Рис. 3.** Массовые доли контрольных веществ в пробе № 2, %

**Fig.3.** Mass fractions of control substances in Sample № 2, %

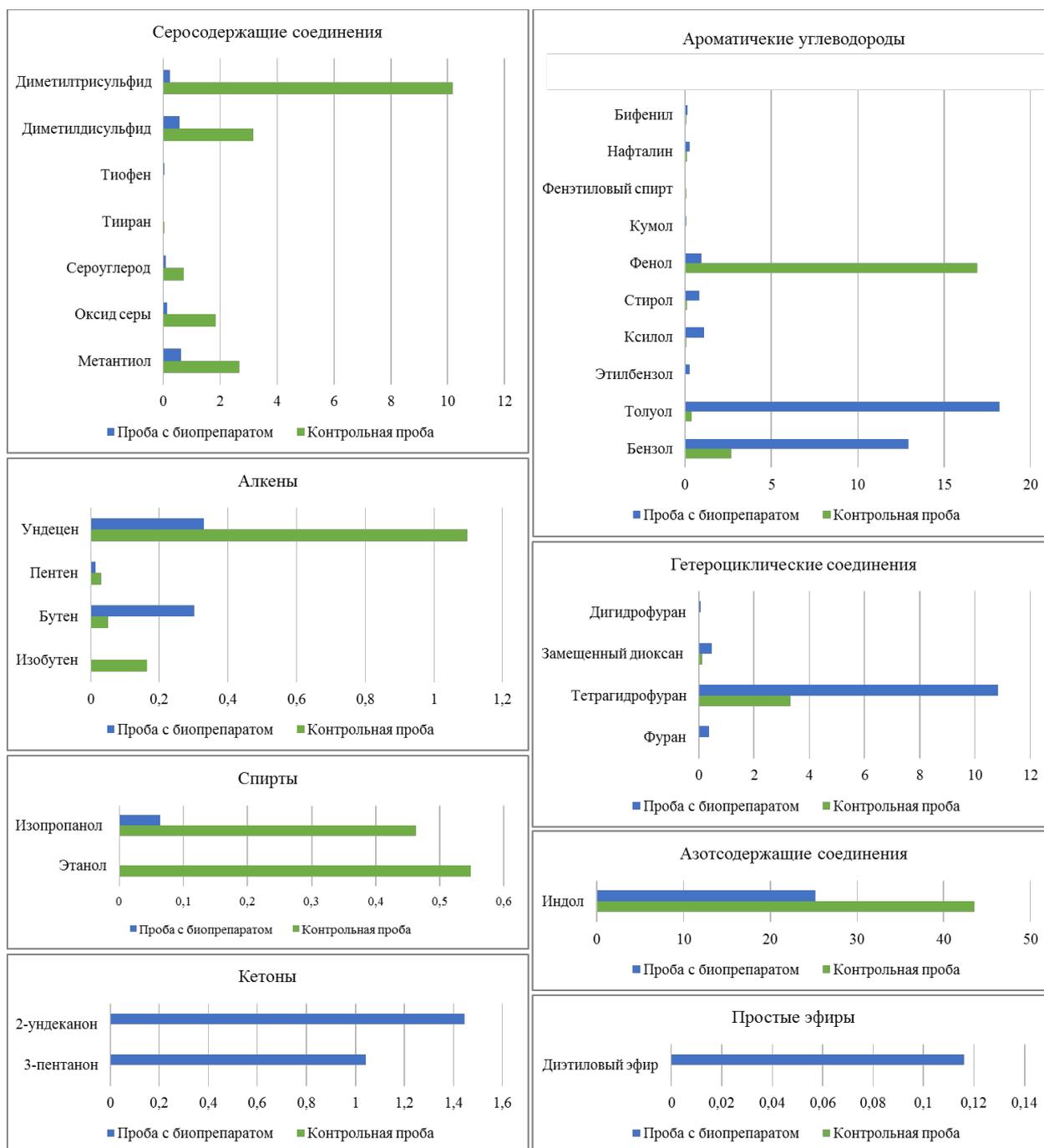
В пробе № 2 (фарш куриный, нежирный) действие биопрепарата на процесс разложения органических соединений выражается в незначительном изменении м.д. серосодержащих соединений: снижается м.д. метантиола, однако увеличиваются м.д. оксида серы, сероуглерода и демитилтрисульфида, полностью прекращается образование оксид-сульфида серы. Биопрепарат незначительно воздействует на образование ароматических углеводородов, а также полностью нейтрализует гетероциклические соединения, за исключением индола, который обладает слабой основностью, и в тоже время амфотерными свойствами. М.д. сильно пахнущего индола значительно увеличилась - более чем на 40%. Аналогично пробе № 1, алкены образуются в сопоставимом количестве с контрольной пробой, однако с более длинным углеродным скелетом. Можно сделать вывод, что биопрепарат положительно влияет на активность окислительных процессов, однако, в отличие от пробы № 1 не препятствует протеканию реакций с серосодержащими соединениями.

**Проба № 3 (фарш рыбный из мойвы)**

В анализируемых пробах обнаружены восемь классов ЛОС: серосодержащие соединения, азотсодержащие соединения, ароматические

## ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА ВЫБРОСОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

углеводороды, алкены, гетероциклические соединения, спирты, кетоны, простые эфиры. Результаты анализа пробы представлены на рисунке 4.



**Рис. 4.** Массовые доли контрольных веществ в пробе № 3, %

**Fig. 4.** Mass fractions of control substances in Sample No. 3, %

В пробе № 3 (фарш рыбный из мойвы) более четко прослеживается действие биопрепарата. Серосодержащие ЛОС в целом образуются намного медленнее: м.д. веществ в сумме сокращаются более чем на 90%. Общее содержание ароматических углеводородов увеличивается, однако вместо фенола образуются арены – бензол, толуол, ксилол и стирола. Добавление биопрепарата способствует образованию кислородсодержащих углеводов

(кетонов и простых эфиров), но препятствует образованию спиртов. В пробе с препаратом алкены в абсолютном значении образуются медленнее и с меньшим углеродным скелетом, сокращается выделение азотсодержащего индола более чем на 40%, однако увеличивается содержание гетероциклических соединений. Отчетливо видно, что в реакциях с образованием серосодержащих соединений биопрепарат выступает в качестве ингибитора, способствуя образованию простых эфиров и кетонов, ароматические углеводороды образуются без гидроксильной группы.

#### ***Проба № 4 (куриный помет)***

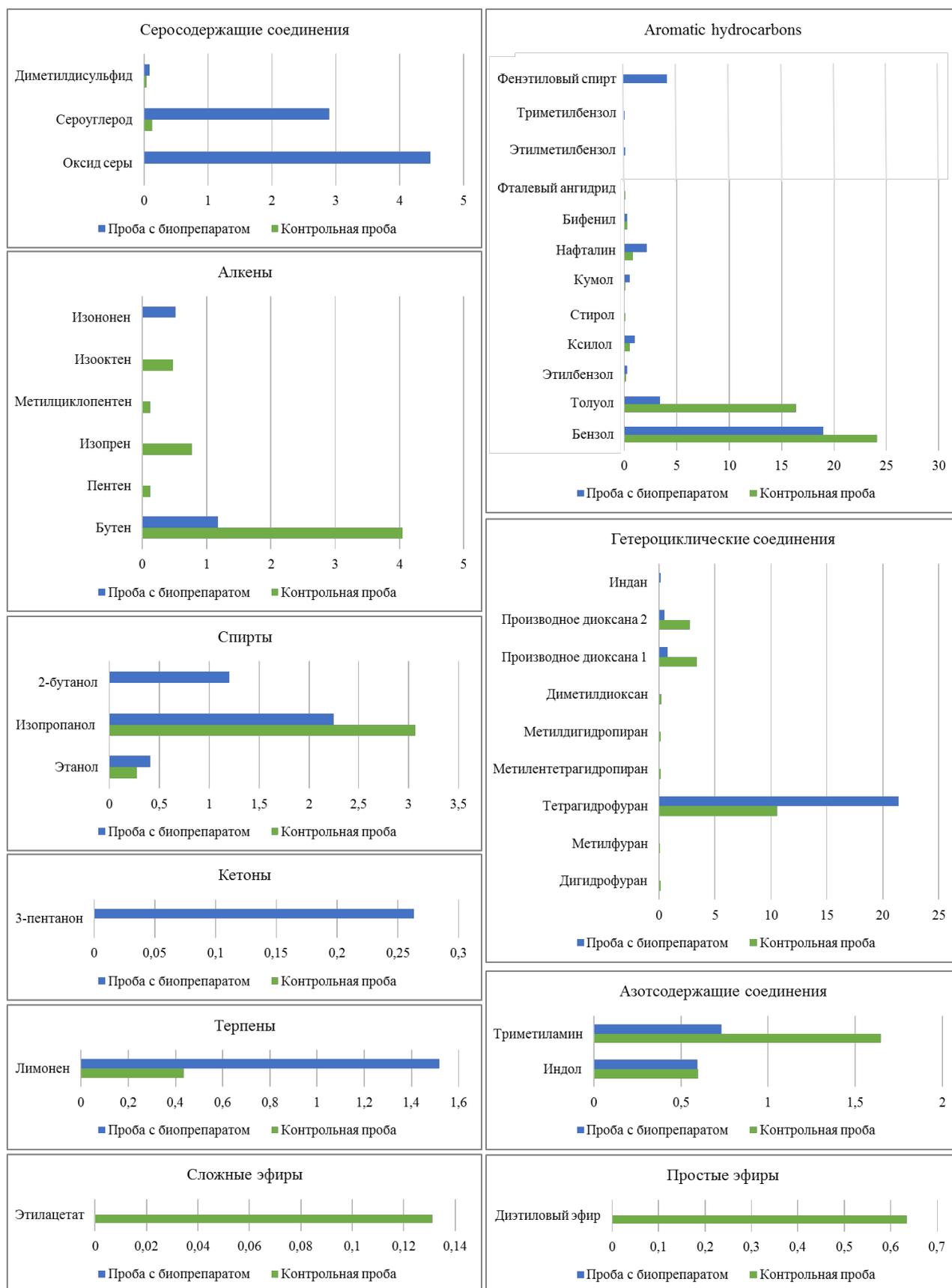
В анализируемых пробах обнаружены десять классов ЛОС: серосодержащие соединения, азотсодержащие соединения, ароматические углеводороды, гетероциклические соединения, алкены, спирты, кетоны, простые и сложные эфиры, терпены. Результаты эксперимента представлены на рисунке 5.

В эксперименте с пробой № 4 (куриный помет) биопрепарат способствует выделению серосодержащих соединений (в контрольной пробе их содержание незначительно). Также при добавлении биопрепарата в реакциях со спиртами наблюдается выделение веществ с более длинным углеродным скелетом. Полностью останавливается выделение простых и сложных эфиров, происходит образование кетона и увеличение выделяемых спиртов. На азотсодержащие соединения препарат действует незначительно. Полученные данные свидетельствуют о положительном действии биопрепарата на окислительные реакции и повышении кислотности в целом.

Соединения, содержащие серу и азот, образуются преимущественно из аминокислот, то есть имеют белковое происхождение. При разложении серосодержащих аминокислот выделяются соединения серы, такие как диметилсульфид, сероуглерод. На ранних стадиях компостирования из биоразлагаемой органической серы быстро образуются летучие сульфиды, что приводит к значительному увеличению выбросов диметилдисульфида и сероуглерода. Однако по мере компостирования содержание биоразлагаемой органической серы уменьшается, а поступление кислорода увеличивается, что сокращает выбросы сероуглерода и диметилдисульфида. Куриный помет, как распространенный материал для компостирования, богат белками, содержащими группы SH, которые под действием ферментов вырабатывают серосодержащие аминокислоты, такие как цистин, цистеин и метионин. Затем эти аминокислоты подвергаются десульфуризации в анаэробных условиях, что приводит к образованию  $H_2S$ , который может быть окислен до сульфата путем сульфидирования в аэробных условиях. Однако, когда при компостировании отсутствует достаточное поступление кислорода, медленное сульфидирование приводит к накоплению  $H_2S$  и образованию метилсульфида и диметилсульфида в качестве промежуточных продуктов реакции обессеривания. Обеспечение адекватной подачи кислорода имеет решающее значение для контроля образования и выбросов серосодержащих ЛОС.

## ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА ВЫБРОСОВ ЛЕТАУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Из класса азотсодержащих соединений нами выявлен преимущественно индол, который образуется при разложении аминокислоты триптофана.



**Рис. 5.** Массовые доли контрольных веществ в пробе № 4, %

**Fig. 5.** Mass fractions of control substances in Sample No. 4, %

Разложению непосредственно индола в аэробных и анаэробных условиях посвящены многие исследования, например [20]. Микроорганизмы полностью минерализуют индол, либо трансформируют его в другие соединения в присутствии дополнительного источника углерода.

Расчетные данные по чувствительности ЛОС к биопрепарату «Ликвидатор-2» представлены в таблице 2. Положительные значения указывают на рост, отрицательные – на снижение м.д. ЛОС в пробе с биопрепаратом по отношению к м. д. вещества в контрольной пробе.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА ВЫБРОСОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Таблица 2.** Чувствительность ЛОС, образующихся при разложении отдельных фракций биоорганических отходов, к биопрепарату «Ликвидатор-2»

**Table 2.** Susceptibility of VOCs formed during the decomposition of individual fractions of bioorganic waste to the biological product “Liquidator-2”

| ЛОС                       |                        | Свиной фарш, % | Куриный фарш, % | Рыба морская мойва, % | Куриный помет, % |
|---------------------------|------------------------|----------------|-----------------|-----------------------|------------------|
| Проба                     |                        |                |                 |                       |                  |
| Серосодержащие соединения | Сероуглерод            | -96,75         | 52,95           | -88,75                | 2180,32          |
|                           | Метантиол              | 26,82          | -34,57          | -76,64                |                  |
|                           | Оксид серы             | 344,53         | 986,39          | -93,16                | x                |
|                           | Диметилсульфид         | 0              |                 |                       |                  |
|                           | Оксид-сульфид углерода |                | -100            |                       |                  |
|                           | Диметилтрисульфид      |                | 8,85            | -97,86                |                  |
|                           | Диметилдисульфид       |                |                 | -82,19                | 102,33           |
|                           | Тиран                  |                |                 | -100                  |                  |
|                           | Тиофен                 |                |                 | x                     |                  |
| Азотсодержащие соединения | Индол                  | 46,78          | 17,02           | -42,16                | -0,67            |
|                           | Триметиламин           |                |                 |                       | -55,65           |
|                           | Бензол                 |                |                 | 382,77                | -21,45           |
|                           | Бифенил                | -100           | 130             | 161,11                | -3,91            |
|                           | Нафталин               |                |                 | 131,78                | 162,06           |
|                           | Фенол                  | x              |                 | -94,47                |                  |
|                           | Метилфенол             |                | -100            |                       |                  |
|                           | Толуол                 |                |                 | 4762,03               | -79,13           |
|                           | Этилбензол             |                |                 |                       | 94,74            |
|                           | Ксилол                 |                |                 | 1911,11               | 94,51            |
|                           | Стирол                 |                |                 | 694,06                | -100             |
|                           | Кумол                  |                |                 |                       | 428,09           |
|                           | Фенэтиловый спирт      |                |                 | -100                  |                  |
|                           | Фталевый ангидрид      |                |                 |                       | -100             |
|                           | Этилметилбензол        |                |                 |                       | x                |
| Триметилбензол            |                        |                |                 | x                     |                  |

Продолжение таблицы 2.

|                              |                        |  |      |        |        |
|------------------------------|------------------------|--|------|--------|--------|
| Гетероциклические соединения | Замещенный диоксан 1   |  | -100 | 289,08 |        |
|                              | Замещенный диоксан 2   |  | -100 |        |        |
|                              | Фуран                  |  |      | x      |        |
|                              | Тетрагидрофуран        |  |      | 226,54 | 102,47 |
|                              | Дигидрофуран           |  |      |        | -100   |
|                              | Метилфуран             |  |      |        | -100   |
|                              | Метилентетрагидропиран |  |      |        | -100   |
|                              | Метилдигидропиран      |  |      |        | -100   |
|                              | Диметилдиоксан         |  |      |        | -100   |
|                              | Производное диоксана 1 |  |      |        | -76,41 |
|                              | Производное диоксана 2 |  |      |        | -82,51 |
|                              | Индан                  |  |      |        | x      |
| Спирты                       | Этанол                 |  |      | -100   | 49,08  |
|                              | Изопропанол            |  |      | -86,18 | -26,62 |
|                              | 2-бутанол              |  |      |        | x      |
| Кетоны                       | 3-пентанон             |  |      | x      | x      |
|                              | 2-ундеканон            |  |      | x      |        |
| Простые эфиры                | Диэтиловый эфир        |  |      |        | -100   |
| Сложные эфиры                | Этилацетат             |  |      | x      | -100   |
| Терпены                      | Лимонен                |  |      |        | 248,74 |

● – слабая степень подверженности,

● – средняя степень подверженности,

● – сильная степень подверженности,

X – вещество обнаружено только в пробе с биопрепаратом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами исследования показали, что:

– в составе выбросов, образующихся при разложении белковых фракций отходов и птичьего помета, присутствуют различные группы ЛОС, часть которых обладает сильно выраженным неприятным запахом. Наиболее сильный запах имеют: индол, метантиол, диметилсульфид;

– использование экспериментального биопрепарата «Ликвидатор-2» продемонстрировало положительную динамику воздействия на состав исследуемых ЛОС. По степени подверженности воздействию биопрепарата ЛОС могут быть разделены на три группы: с изменением м.д. менее 10% – слабо подверженные, до 100% – средне подверженные, до 1000% – сильно подверженные;

– большая часть веществ средне подверженные действию препарата. При этом наибольшая чувствительность к биопрепарату наблюдается среди ЛОС, образующихся при разложении рыбных фракций биоорганических отходов. В пробе с рыбной фракцией отмечено также наибольшее снижение м.д. серосодержащих соединений и индола.

Таким образом, биопрепарат «Ликвидатор-2» особенно эффективен в отношении рыбных фракций отходов и может быть использован как готовый препарат для снижения запаха при хранении рыбных отходов рыбоводческих хозяйств и рыбоперерабатывающих предприятий.

Для других компонентов биоорганических отходов и птичьего помета принцип работы биопрепарата следует модифицировать. Необходимы дальнейшие исследования в направлении подбора, выделения микроорганизмов и оценки их биотехнологического потенциала, а также уточнение механизмов биodeградации доминирующих веществ, входящих в состав отходов.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Бракович И.С. (2020). *Инженерная экология: учебное пособие*. Минск: Вышэйшая школа.
2. Jayathilakan K., Sultana K., Radhakrishna K., Bawa A.S. (2012). Utilization of byproducts and waste materials from meat, poultry and fish processing industries: a review. *J Food Sci Technol*, 49(3), 278–293. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0290-7>.
3. Kharlamova M., Adamovich M., Romanovskaya K., Spirin M., Mustaeva L., Adamovich N. (2023). Decomposition of individual components of bio-organic waste: volatile organic compounds and the impact on health and psycho-emotional state. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 31(3). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/decomposition-of-individual-components-of-bio-organic-waste-volatile-organic-compounds-and-the-impact-on-health-and-psycho>.
4. Smith C.J., Scott S.M., Ryan B.A. (1999). Cardiovascular effects of odors. *Toxicol Ind Health*, 15(7), 595–601. <https://doi.org/10.1177/074823379901500701>.

5. Кнунянц И.Л. (1998). *Большой энциклопедический словарь. Химия*. Большая Российская энциклопедия.
6. Almeida J., Perassolo M., Camargo J., Bragagnolo N., Gross J. (2006). Fatty acid composition and cholesterol content of beef and chicken meat in Southern Brazil. *Revista Brasileira De Ciencias Farmaceuticas*, 42(1). <https://doi.org/10.1590/S1516-93322006000100012>.
7. Cai Z., Xiao-Feng Z., Jiang X., Yu-Chang Y., Chun-Jiang Z., Ning-Ying X., Chang-Xin W. (2010). Comparison of muscle amino acid and fatty acid composition of castrated and uncastrated male pigs at different slaughter ages. *Italian Journal of Animal Science*, 9(2) <https://doi.org/10.4081/ijas.2010.e33>.
8. Paura, L., Degola, L., Jonkus, D., Gramatina, I. (2019). Analysis of Chemical Composition in Pork Longissimus Muscle of Latvian Breed Pigs. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 67(5), 1189–1194. <https://doi.org/10.11118/actaun201967051189>.
9. Акулин В.Н., Касьянов С.П., Рыбин В.Г., Караулов А.Е., Юрьева М.И. (2005). Исследования липидов гидробионтов. *Известия ТИПРО*. <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovaniya-lipidov-gidrobiontov>.
10. Naščík P., Pavelková A., Tkáčová J. et al. (2020). The amino acid profile of broiler chicken meat after dietary administration of bee products and probiotics. *Biologia*, 75, 1899–1908. <https://doi.org/10.2478/s11756-020-00451-9>.
11. Ernst T. (2012). *Fragrance Chemistry: The Science of the Sense of Smell*. Publisher: Elsevier.
12. Medić A.B., Karadžić I.M. (2022). Pseudomonas in environmental bioremediation of hydrocarbons and phenolic compounds- key catabolic degradation enzymes and new analytical platforms for comprehensive investigation. *World J Microbiol Biotechnol*, 38(10), 165. <https://doi.org/10.1007/s11274-022-03349-732>.
13. Qu, Y., Shen, E., Ma, Q., Zhang, Z., Liu, Z., Shen, W., Wang, J., Li, D., Li, H., & Zhou, J. (2015). Biodegradation of indole by a newly isolated *Cupriavidus* sp. SHE. *Journal of environmental sciences (China)*, 34, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.023>.
14. Гусев М.В. (2009). *Микробиология: Учебник для вузов*. М.: Академия.
15. Кузнецов А.Е. (2010). *Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: в 2 т. Т.1*. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.
16. Харламова М., Жилиев Д., Мазина С., Луканин А., Вышелесский А., Адамович М., Борисова А., Сорокин И. (2022). Анализ выбросов летучих органических соединений и устранение неприятных запахов при хранении и накоплении биоорганических отходов рыбоводческих форелевых хозяйств в Карелии. *Экология и промышленность России*, 26(12), 38-45. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-12-38-45>.
17. Hartikainen T., Ruuskanen J., Martikainen P. J. (2001). Carbon disulfide and hydrogen sulfide removal with a peat biofilter. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51(3), 387–392. <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464275>.
18. Haze S., Sakai K., Gozu Y. (2002). Effects of fragrance inhalation on sympathetic activity in normal adults. *Jpn J Pharmacol*, 90(3), 247–53. <https://doi.org/10.1254/jpp.90.247>.
19. Другов Ю.С., Родин А.А. (2006). *Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство*. М.: Бином, Лаборатория знаний.
20. Pankaj K.A., Ashutosh S., Hanhong B. (2015). Microbial Degradation of Indole and Its Derivatives. *Journal of Chemistry*, 13. <https://doi.org/10.1155/2015/129159>.

## References:

1. Brakovich I.S. (2020). *Engineering ecology: textbook*. Minsk: Higher School. (in Russ).
2. Jayathilakan K., Sultana K., Radhakrishna K., Bawa A.S. (2012). Utilization of byproducts and waste materials from meat, poultry and fish processing industries: a review. *J Food Sci Technol*, 49(3), 278–293. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0290-7>.

3. Kharlamova M., Adamovich M., Romanovskaya K., Spirin M., Mustaeva L., Adamovich N. (2023). Decomposition of individual components of bio-organic waste: volatile organic compounds and the impact on health and psycho-emotional state. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 31(3). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/decomposition-of-individual-components-of-bio-organic-waste-volatile-organic-compounds-and-the-impact-on-health-and-psycho>.
4. Smith C.J., Scott S.M., Ryan B.A. (1999). Cardiovascular effects of odors. *Toxicol Ind Health*, 15(7), 595–601. <https://doi.org/10.1177/074823379901500701>.
5. Knunyants I.L. (1998). *Large encyclopedic dictionary. Chemistry*. Great Russian Encyclopedia (in Russ).
6. Almeida J., Perassolo M., Camargo J., Bragagnolo N., Gross J. (2006). Fatty acid composition and cholesterol content of beef and chicken meat in Southern Brazil. *Revista Brasileira De Ciencias Farmaceuticas*. 42(1). <https://doi.org/10.1590/S1516-93322006000100012>.
7. Cai Z., Xiao-Feng Z., Jiang X., Yu-Chang Y., Chun-Jiang Z., Ning-Ying X., Chang-Xin W. (2010). Comparison of muscle amino acid and fatty acid composition of castrated and uncastrated male pigs at different slaughter ages. *Italian Journal of Animal Science*. 9(2) <https://doi.org/10.4081/ijas.2010.e33>.
8. Paura, L., Degola, L., Jonkus, D., Gramatina, I. (2019). Analysis of Chemical Composition in Pork Longissimus Muscle of Latvian Breed Pigs. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 67(5), 1189–1194. <https://doi.org/10.11118/actaun201967051189>.
9. Akulin V.N., Kasyanov S.P., Rybin V.G., Karaulov A.E., Yuryeva M.I. (2005). Research on lipids of hydrobionts. *Izvestia TINRO*. <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovaniya-lipidov-gidrobiontov>.
10. Haščík P., Pavelková A., Tkáčová J. et al. (2020). The amino acid profile of broiler chicken meat after dietary administration of bee products and probiotics. *Biologia*, 75, 1899–1908. <https://doi.org/10.2478/s11756-020-00451-9>.
11. Ernst T. (2012). *Fragrance Chemistry: The Science of the Sense of Smell*. Publisher: Elsevier.
12. Medić A.B., Karadžić I.M. (2022). Pseudomonas in environmental bioremediation of hydrocarbons and phenolic compounds- key catabolic degradation enzymes and new analytical platforms for comprehensive investigation. *World J Microbiol Biotechnol*, 38(10), 165. <https://doi.org/10.1007/s11274-022-03349-732>.
13. Qu Y., Shen E., Ma Q., Zhang Z., Liu Z., Shen W., Wang J., Li D., Li H., Zhou J. (2015). Biodegradation of indole by a newly isolated Cupriavidus sp. SHE. *Journal of environmental sciences (China)*, 34, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.01.023>.
14. Gusev M.V. (2003). *Microbiology: Textbook for students of biological specialties of universities*. M: Academy Publisher.
15. Kuznetsov A.E. (2010). *Applied ecobiotechnology: textbook: in 2 vol. V.1*. M.: BINOM. Knowledge Laboratory.
16. Kharlamova M., Zhilyaev D., Mazina S., Lukanin A., Vyshelssky A., Adamovich M., Borisova A., Sorokin I. (2022). Analysis of emissions of volatile organic compounds and elimination of unpleasant odors during storage and accumulation of bioorganic waste from trout fish farms in Karelia. *Ecology and industry of Russia*, 26(12), 38–45. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-12-38-45>.

17. Hartikainen T., Ruuskanen J., Martikainen P. J. (2001). Carbon disulfide and hydrogen sulfide removal with a peat biofilter. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51(3), 387–392. <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464275>.
18. Haze S., Sakai K., Gozu Y. (2002). Effects of fragrance inhalation on sympathetic activity in normal adults. *Jpn J Pharmacol*, 90(3), 247–53. <https://doi.org/10.1254/jjp.90.247>.
19. Drugov Yu.S., Rodin A.A. (2006). *Gas chromatographic analysis of polluted air: practical guide*. M.: Binom, Knowledge Laboratory.
20. Pankaj K.A., Ashutosh S., Hanhong B. (2015). Microbial Degradation of Indole and Its Derivatives. *Journal of Chemistry*, 13. <https://doi.org/10.1155/2015/129159>.



## Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 615.9:632.95(476)

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26008

**Идентификация, классификация и маркировка опасных для здоровья свойств гербицида на основе пропизохлора***С. Ю. Петрова<sup>1</sup>✉, Т. Н. Гомолко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены», Минск, Беларусь, e-mail: [petrova524a@mail.ru](mailto:petrova524a@mail.ru)

Поступила в редакцию: 29.03.2024 г.; после доработки: 17.04.2024 г.; принята в печать: 25.04.2024 г.

**Аннотация** – Гербицид на основе пропизохлора согласно полученным результатам отнесен к 4 классу опасности по острой токсичности при внутрижелудочном пути поступления и нанесении на кожу, по ингаляционной токсичности отнесен к 3 классу опасности. Установлено, что препарат обладает слабым раздражающим действием на кожные покровы крыс (3В класс), оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз кроликов (3А класс), не оказывает сенсибилизирующего действия (4 класс), по кумулятивному действию отнесен к 4 классу в соответствии с гигиенической классификацией пестицидов. Для обращения гербицид на основе пропизохлора по результатам комплексной токсиколого-гигиенической оценки препаративной формы и действующего вещества в соответствии с Едиными санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (Глава II; Раздел 15. Требования к пестицидам и агрохимикатам) отнесен к умеренно опасным веществам (3 класс опасности). Для производственного процесса препарат по ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ отнесен к высокоопасным веществам (2 класс опасности). На тарную этикетку препарата рекомендовано нанести следующую маркировку опасностей для здоровья: пиктограмму: восклицательный знак, сигнальное слово: «Осторожно!», краткую характеристику опасности: H332:Вредно при вдыхании; H316:При попадании на кожу вызывает слабое раздражение; H320:При попадании в глаза вызывает раздражение.

*Ключевые слова:* гербицид, пропизохлор, токсичность, раздражающие свойства.

## Indication and identification of hazardous substances

UDC 615.9:632.95(476)

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26008

**Identification, classification and labeling of the health hazards of a propisochlor herbicide***Svetlana Yu. Petrova<sup>1</sup>✉, and Tatyana N. Gomolko<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Republican Unitary Enterprise «Scientific practical centre of hygiene», Minsk, Belarus, e-mail: [petrova524a@mail.ru](mailto:petrova524a@mail.ru)

Received: March 29, 2024; Revised: April 17, 2024; Accepted: April 25, 2024

**Abstract** – According to the results obtained, the herbicide based on propisochlor is classified as hazard class 4 for acute toxicity when administered intragastrically and applied to the skin, and for

inhalation toxicity it is classified as hazard class 3. It has been established that the drug has a mild irritating effect on the skin of rats (class 3B), has an irritating effect on the mucous membranes of the eyes of rabbits (class 3A), does not have a sensitizing effect (class 4), and is assigned to class 4 based on the cumulative effect.

Based on the results of a comprehensive toxicological and hygienic assessment of the formulation and active substance, the propisochlor-based herbicide is classified as a moderately hazardous substance (hazard class 3) in accordance with the Unified Sanitary-Epidemiological and Hygienic Requirements for Products (Goods) Subject to Sanitary-Epidemiological Surveillance (Control) (Chapter II; Section 15. Requirements for pesticides and agrochemicals) for handling and for highly hazardous substances (hazard class 2) in accordance with GOST 12.1.007-76 SSBT for the production process.

It is recommended to include the following health hazard markings on the container label of the drug: pictogram: exclamation point, signal word: «Warning!», brief hazard statement: H332: Harmful if inhaled; H316: Causes mild irritation in contact with skin; H320: Causes irritation in contact with eyes.

*Keywords:* herbicide, propisochlor, toxicity, irritant properties.

---

## ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом в Республике Беларусь расширяются посевные площади и повышается культура использования агрохимической продукции, поэтому возрастает потребность в применении средств защиты растений. Совершенствование состава препаративных форм, необходимость ротации пестицидов с целью снижения химической нагрузки на население обуславливает тенденцию к увеличению числа регистрируемых средств защиты растений [1].

Одним из предприятий Республики Беларусь, осуществляющим производство препаративных форм пестицидов, разработан гербицид на основе технического продукта пропизохлора постпатентного синтеза.

На территории Республики Беларусь субъектами хозяйствования используются пестицидные препараты, включенные по результатам токсиколого-гигиенической оценки в Государственный реестр средств защиты растений и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь [2].

При проведении токсиколого-гигиенической оценки осуществляется идентификация, классификация и маркировка опасных для здоровья свойств препаратов [3, 4].

Таким образом, для безопасного обращения гербицида на основе пропизохлора необходимо оценить его токсикометрические параметры по результатам проведенных экспериментов.

Цель исследования: идентифицировать, классифицировать и маркировать опасные для здоровья свойства гербицида, содержащего пропизохлор для безопасного применения субъектами хозяйствования.

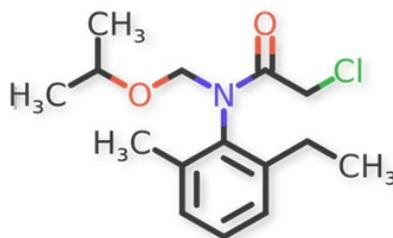
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся селективный системный гербицид для борьбы с однолетними злаковыми и некоторыми двудольными сорняками, на

основе активного действующего вещества пропизохлор, который поглощается преимущественно через проростки и корневую систему сорных растений и ингибирует синтез белков и нуклеиновых кислот, что приводит к их гибели.

Пропизохлор [2-хлор-6'-этил-N-изопропоксиметилацето-о-толуидид] (эмпирическая формула  $C_{15}H_{22}ClNO_2$ ) – действующее вещество пестицидов (гербицидов), рекомендованных для борьбы с однолетними травами и широколиственными сорняками на посевах сои, кукурузы, гороха, подсолнечника, картофеля, люпина и фасоли. Относится к классу хлорацетанилидов и представляет собой маслянистую жидкость от пурпурного до светло-коричневого цвета с приятным запахом (рис. 1). Имеет следующие характеристики:

- молекулярная масса 283,8 г/моль,
- растворимость в воде 184 мг/л при температуре 20°C,
- коэффициент распределения n-октанол/вода 3,5 при температуре 20°C,
- температура плавления 21,6°C
- плотность 1,097 г/см<sup>3</sup> при температуре 20°C [5, 6].



**Рис. 1.** Структурная формула пропизохлора

**Fig. 1.** Structural formula of propisochlor

Объем токсикологических исследований включал в себя изучение острого токсического действия препарата при различных путях поступления (внутрижелудочном, ингаляционном и нанесении на кожные покровы). По результатам исследования определена доза для постановки эксперимента по определению кумулятивных свойств гербицида. Также изучены раздражающие и сенсибилизирующие свойства препарата на кожу и слизистые оболочки глаза.

Методы исследований изложены в ГОСТ 32644-2014 [8], инструкции [9], справочниках [10, 11]. Исследования на животных проводились в соответствии с общепринятыми принципами биоэтики [12].

При оценке различий между группами использовали параметрический t-критерий Стьюдента. Для этого полученное значение t сравнивали с табличным при 5%-ном уровне значимости ( $t_{0,05}$ ), при этом различия между опытной и контрольной группой считали достоверными при  $p < 0,05$  (5% уровне значимости) при степени свободы равной 18, которая вычислена по формуле для малых выборок (менее 30) или непараметрический U-критерий Манна-Уитни. Количественные параметры представлены в виде медианы (Me) и интерквартильного размаха (25%; 75%) [13].

Класс опасности пестицида для процесса производства определяли путем сопоставления полученных в ходе эксперимента результатов со значениями по

ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» [14]. Класс опасности для обращения гербицида устанавливали путем сравнения результатов эксперимента с критериями, изложенными в разделе 15 «Требования к пестицидам и агрохимикатам» Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [15]. Маркировку опасностей для здоровья препарата разрабатывали на основе ГОСТ 31340-2022 «Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования» [16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Токсикологическая характеристика технического продукта пропизохлора*

Среднесмертельная доза ( $DL_{50}$ ) пропизохлора при внутрижелудочном введении для крыс-самцов составила 3433 мг/кг, для крыс-самок – 2088 мг/кг, при нанесении на кожу  $DL_{50}$  – более 2000 мг/кг. Среднесмертельная концентрация ( $CL_{50}$ ) в условиях динамического воздействия в течение 4 часов составила более 5000 мг/м<sup>3</sup> [5, 6]. Пропизохлор не оказывает раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки глаз кроликов, обладает сенсibiliзирующим действием в опытах на морских свинках, не оказывает канцерогенного, мутагенного эмбриотоксического и тератогенного действия, не отмечено влияния на репродуктивную функцию [7]. Ориентировочно безопасный уровень воздействия в атмосферном воздухе для пропизохлора составляет 0,02 мг/м<sup>3</sup> [15].

Лимитирующий показатель вредного действия: общетоксическое действие.

#### *Токсикологическая характеристика гербицида на основе пропизохлора по результатам эксперимента*

В условиях однократного внутрижелудочного введения в дозах 6340 и 7940 мг/кг отмечена 100% гибель, в дозе 5010,0 мг/кг отмечена гибель 2 из 3 животных, в дозе 3980,0 мг/кг отмечена гибель 1 из 3 животных (табл. 1).

**Таблица 1.** Показатели смертности экспериментальных животных после внутрижелудочного введения гербицида.

**Table 1.** Mortality rates of experimental animals after intragastric administration of herbicide.

| Группа | Доза<br>мг/кг<br>м. т.* | Сроки гибели после введения |    |    |     |     |     |   |     |    |       | Итоговая<br>смертность** |
|--------|-------------------------|-----------------------------|----|----|-----|-----|-----|---|-----|----|-------|--------------------------|
|        |                         | 1-ый день (день введения)   |    |    |     |     | Дни |   |     |    |       |                          |
|        |                         | 30<br>мин                   | 1ч | 2ч | 3ч  | 4ч  | 2   | 3 | 4-9 | 10 | 11-14 |                          |
| 1      | 3980                    | 0                           | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0 | 1/3 | 0  | 0     | 1/3                      |
| 2      | 5010                    | 0                           | 0  | 0  | 0   | 0   | 0   | 0 | 2/3 | 0  | -     | 2/3                      |
| 3      | 6340                    | 0                           | 0  | 0  | 0   | 0   | 3/3 | - | -   | -  | -     | 3/3                      |
| 4      | 7940                    | 0                           | 0  | 0  | 2/3 | 1/3 | -   | - | -   | -  | -     | 3/3                      |

\*масса тела

\*\*Количество погибших животных/общее число животных в группе

Клинические проявления острой интоксикации при пероральном пути

поступления: пилоэрекция, несогласованные движения, слабость, тремор и одышка (таблицы 2 и 3). Симптомы интоксикации не имели выраженного специфического характера.

**Таблица 2.** Индивидуальные данные наблюдения в течение 1 дня после воздействия гербицида.

**Table 2.** Individual observation data within 1 day of herbicide exposure.

| Группа | Доза,<br>мг/кг м. т. | Номер<br>животного | Наличие клинических симптомов интоксикации |   |   |   |   |
|--------|----------------------|--------------------|--|---|---|---|---|
|        |                      |                    | Часы первых суток наблюдения               |   |   |   |   |
|        |                      |                    | 0,5  | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1      | 3980                 | 01                 | К  | К | К | К | К |
|        |                      | 02                 | К  | К | К | К | К |
|        |                      | 03                 | К  | К | К | К | К |
| 2      | 5010                 | 04                 | К  | К | К | К | К |
|        |                      | 05                 | К  | К | К | К | К |
|        |                      | 06                 | К  | К | К | К | К |
| 3      | 6340                 | 07                 | К  | К | К | К | К |
|        |                      | 08                 | К  | К | К | К | К |
|        |                      | 09                 | К  | К | К | К | К |
| 4      | 7940                 | 10                 | К  | К | К | К | Г |
|        |                      | 11                 | К  | К | К | Г | - |
|        |                      | 12                 | К  | К | К | Г | - |

Примечания:

- 1) К – клинические проявления интоксикации: пилоэрекция, несогласованные движения, слабость, тремор и одышка;
- 2) Г – гибель.
- 3) - – выбыл из эксперимента.

**Таблица 3.** Индивидуальные данные наблюдения на 2–14 дни после воздействия гербицида

**Table 3.** Individual observation data for days 2–14 after herbicide exposure

| Группа | Доза,<br>мг/кг<br>м.т. | Номер<br>живот-<br>ного | Наличие клинических симптомов интоксикации |   |   |   |   |   |   |   |     |       |
|--------|------------------------|-------------------------|--|---|---|---|---|---|---|---|-----|-------|
|        |                        |                         | Дни  |   |   |   |   |   |   |   |     |       |
|        |                        |                         | 2  | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10  | 11-14 |
| 1      | 3980                   | 01                      | К  | К | К | К | К | К | К | Н | Н   | Н     |
|        |                        | 02                      | К  | К | К | К | К | К | К | Н | Н   | Н     |
|        |                        | 03                      | К  | К | К | Г | - | - | - | - | -   | -     |
| 2      | 5010                   | 04                      | К  | К | Г | - | - | - | - | - | -   | -     |
|        |                        | 05                      | К  | К | К | К | К | К | К | К | К/Н | Н     |
|        |                        | 06                      | К  | К | Г | - | - | - | - | - | -   | -     |
| 3      | 6340                   | 07                      | Г  | - | - | - | - | - | - | - | -   | -     |
|        |                        | 08                      | Г  | - | - | - | - | - | - | - | -   | -     |
|        |                        | 09                      | К  | Г | - | - | - | - | - | - | -   | -     |
| 4      | 7940                   | 10                      | -  | - | - | - | - | - | - | - | -   | -     |
|        |                        | 11                      | -  | - | - | - | - | - | - | - | -   | -     |
|        |                        | 12                      | -  | - | - | - | - | - | - | - | -   | -     |

Примечания:

- 1) К – клинические проявления интоксикации: пилоэрекция, несогласованные движения, слабость, тремор и одышка; 2) Н – норма;
- 3) Г – гибель;
- 4) - – выбыл из эксперимента.

При введении дозы 5010 мг/кг клинические симптомы интоксикации сохранялись в течение девяти дней наблюдения, затем состояние животных улучшилось и нормализовалось к концу эксперимента – к 11-м суткам наблюдения, в дозе 3980 мг/кг состояние у выживших животных нормализовалось к 9-м суткам эксперимента. Животные активно двигались, охотно поедали корм, масса тела нормализовалась, шерсть не имела видимых отличий от интактной группы.

При однократном внутрижелудочном введении  $DL_{84}$  препарата для белых крыс-самцов составила 6352,1 мг/кг,  $DL_{16}$  препарата для белых крыс-самцов составила 2312,9 мг/кг,  $DL_{50}$  препарата для белых крыс-самцов составила 4332,5 мг/кг.

При нанесении на кожу в дозе 2500 мг/кг гибель животных и выраженные симптомы интоксикации отсутствовали.  $DL_{50}$  при нанесении на кожу белых крыс составила более 2500 мг/кг.

В условиях однократного 4-х часового динамического ингаляционного воздействия для белых крыс-самцов  $CL_{50}$  составила более 2640 мг/м<sup>3</sup>. Клинические проявления острой интоксикации при ингаляционном пути поступления: пилоэрекция, выделения из носа, нескоординированные движения и одышка.

Препарат при однократном нанесении оказывает слабое раздражающее действие на кожу крыс – у трех животных отмечалась эритема 1 балл. Признаки раздражения сохранялись на протяжении первых суток наблюдения.

Препарат в нативном виде однократно вносили в конъюнктивальный мешок правого глаза кролика в количестве 0,1 мл, отводя нижнее веко от глазного яблока. Левый глаз служил в качестве контроля.

Отмечены следующие явления раздражения на слизистую оболочку глаза кроликов: блефароспазм, гиперемия слизистой оболочки, выраженный отек третьего века, помутнение роговицы глаза с сохранением реакции на свет. Явления раздражения сохранялись на протяжении 14 суток.

Препарат обладает раздражающим действием на слизистую оболочку глаза кроликов.

При постановке разрешающей внутрикожной пробы изучаемого препарата в основание хвоста белых мышей толщина кожной складки в контрольной группе составила  $0,009 \pm 0,002$  мм, в опытной –  $0,015 \pm 0,003$  мм (баллов). Проявление реакции по абсолютному (мм) и относительному (в баллах) показателям по формированию отечно-пролиферативной реакции не отмечено ( $p=0,14$ ).

Кумулятивные свойства изучены путем внутрижелудочного введения препарата в дозе 430,0 мг/кг в течение 2 месяцев. Животным контрольной группы внутрижелудочно вводили дистиллированную воду.

В ходе эксперимента не отмечено гибели лабораторных животных. В опытной группе отмечено снижение массы тела по отношению к контрольной группе животных (табл. 4).

**Таблица 4.** Масса тела белых крыс при внутрижелудочном введении гербицида на основе прохлораза, Ме (25%; 75% квантили).

**Table 4.** Body weight of white rats after intragastric administration of the herbicide based on prochloraz, Me (25%; 75% quartile).

| Группы животных | Показатели               |
|-----------------|--------------------------|
|                 | Масса тела, г            |
| Контроль        | 236 (225; 245)           |
| Препарат        | 220,5 (195; 245) p=0,02* |

\*Статистически достоверные отличия от контроля при  $p < 0,05$

При дозозависимом введении препарата отмечено увеличение относительного коэффициента массы (ОКМ) надпочечников в группе экспериментальных животных. Относительные коэффициенты массы почек, сердца, селезенки и печени не отличались от величин, полученных в контрольной группе лабораторных животных (табл. 5).

**Таблица 5.** Относительные коэффициенты масс внутренних органов белых крыс при внутрижелудочном введении гербицида на основе прохлораза, Ме [25%; 75% квантили]

**Table 5.** Relative mass coefficients of the internal organs of white rats after intragastric administration of the herbicide based on prochloraz, Me (25%; 75% quartile)

| Исследуемые показатели, кг <sup>-3</sup> /кг | Группы животных           |                                  |
|--|---------------------------|----------------------------------|
|  | Контроль                  | Препарат                         |
| ОКМ печени                                   | 34,91±0,94 (32,65; 42,71) | 35,13±0,43 (32,67; 37,05) p=0,19 |
| ОКМ почек                                    | 6,79±0,21 (5,33; 7,76)    | 7,0±0,12 (6,4; 7,56) p=0,45      |
| ОКМ сердца                                   | 3,49±0,09 (3,11; 3,91)    | 3,7±0,11 (3,08; 4,29) p=0,15     |
| ОКМ селезенки                                | 3,93±0,21 (3,06; 5,33)    | 4,4±0,28 (2,89; 5,58) p=0,21     |
| ОКМ надпочечников                            | 0,18±0,008 (0,14; 0,22)   | 0,22±0,014 (0,17; 0,33) p=0,02*  |

\*Статистически достоверные отличия от контроля при  $p < 0,05$

В ходе эксперимента отмечено повышенное содержание общего белка в крови экспериментальной группы животных. Активность аланинаминотрансферазы (АлаТ) и аспартатаминотрансферазы (АсаТ), содержание глюкозы, мочевины, креатинина в сыворотке крови опытной группы не отличались от значений контрольной группы (табл. 6).

**Таблица 6.** Биохимические показатели крови белых крыс при внутрижелудочном поступлении гербицида на основе прохлораза, Ме (25 %; 75 % квантили).

**Table 6.** Biochemical parameters of the blood of white rats with intragastric intake of the herbicide based on prochloraz, Me (25%; 75% of the quartile).

| Биохимический состав сыворотки | Вариант                    |                                   |
|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
|                                | Контроль                   | Препарат                          |
| Глюкоза, мМоль/л               | 6,16±0,46 (4,08; 9,0)      | 7,46±0,57 (4,7; 10,4) p=0,1       |
| Мочевина, мМоль/л              | 39,7±2,07 (33,65; 53,65)   | 42,99±2,08 (34,35; 57,95) p=0,19  |
| Общий белок, г/л               | 54,66±1,54 (49,6; 65,4)    | 61,41±1,26 (52,1; 64,9) p=0,013*  |
| Креатинин, мкМоль/л            | 20,28±0,46 (18,42; 21,77)  | 18,91±0,45 (16,74; 21,77) p=0,06  |
| АлаТ, Ед/л                     | 89,02±5,44 (66,3; 125,6)   | 72,97±4,82 (47,1; 94,2) p=0,06    |
| АсаТ, Ед/л                     | 176,52±4,93 (156,1; 198,5) | 157,98±7,67 (108,2; 191,9) p=0,06 |

\*Статистически достоверные отличия от контроля при  $p < 0,05$

Количество форменных элементов в периферической крови и уровень гемоглобина в опыте не отличались от контрольной группы.

При воздействии препарата со стороны показателей функционального состояния почек у подопытных животных отмечено повышенное содержание общего белка, снижение уровня мочевины. Достоверных отличий остальных показателей по сравнению с контрольной группой не выявлено (табл. 7).

**Таблица 7.** Показатели функционального состояния почек белых крыс при внутрижелудочном введении гербицида на основе прохлораза, Me (25 %; 75 % квантили)

**Table 7.** Indicators of the functional state of the kidneys of white rats after intragastric administration of the herbicide based on prochloraz, Me (25%; 75% of the quartile)

| Показатель          | Вариант                        |  |
|---------------------|--------------------------------|--|
|                     | Контроль                       | Препарат                               |
| Суточный диурез, мл | 8,04±0,8 (5,2; 12,35)          | 6,04±0,57 (4,55; 9,75) P=0,07          |
| pH, ед.pH           | 5,97±0,03 (5,8; 6,0)           | 5,95±0,03 (5,8; 6,0) P=0,69            |
| Удельный вес        | 0,995±0,003 (0,98; 1,0)        | 0,997±0,002 (0,99; 1,0) P=0,87         |
| Мочевина, мМоль/л   | 304,06±37,53 (133; 477,4)      | 180,6±7,88 (155,4; 216,3) P=0,01*      |
| Общий белок, г/л    | 1,63±0,21 (0,85; 2,56)         | 2,55±0,14 (2; 2,94) P=0,01*            |
| Креатинин, мкмоль/л | 852,44±94,64 (376,87; 1174,27) | 1048,65±46,97 (874,33; 1239,27) P=0,21 |

\*Статистически достоверные отличия от контроля при  $p < 0,05$

При введении препарата отмечено снижение массы тела и снижение прироста массы тела, увеличение относительного коэффициента массы надпочечников, повышенное содержание белка в сыворотке крови, повышенное содержание общего белка, снижение уровня мочевины в моче. Препарат оказывает общетоксическое действие. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод о том, что дозозависимое внутрижелудочное введение препарата в течение двух месяцев (5 раз в неделю) в дозе, кратной 1/10 ЛД<sub>50</sub>, не приводило к гибели животных, коэффициент кумуляции > 5,1. Следовательно, препарат не обладает кумулятивными свойствами на уровне проявления смертельных эффектов.

### **Классификация опасностей для здоровья пропизохлора и препаративной формы гербицида на основе пропизохлора**

На основании полученных результатов экспериментальных исследований и по данным научной литературы согласно разделу 15 (Требования к пестицидам и агрохимикатам) Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [15] и ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [14] по опасным свойствам для здоровья пропизохлора установлены классы опасности, указанные в таблице 8.

**Таблица 8.** Классы опасности технического продукта пропизохлора  
**Table 8.** Hazard classes of the technical product propisochlor

| Показатели                                       | ГОСТ 12.1.007-76 | Раздел 15 ЕСТ |
|--|------------------|---------------|
| Острая токсичность при пероральном поступлении   | 4                | 4             |
| Острая токсичность при кожном поступлении        | 4                | 4             |
| Острая токсичность при ингаляционном поступлении | 2                | 3             |
| ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>    | 2                | не применимо  |
| Раздражающее действие на кожные покровы          | не применимо     | 4             |
| Раздражающее действие на слизистые оболочки      | не применимо     | 4             |
| Сенсибилизирующее действие на кожные покровы     | не применимо     | 3А            |
| Кумулятивность                                   | не применимо     | 4             |
| Тератогенность                                   | не применимо     | 4             |
| Эмбриотоксичность                                | не применимо     | 3             |
| Репродуктивная токсичность                       | не применимо     | 3             |
| Мутагенность                                     | не применимо     | 4             |
| Канцерогенность                                  | не применимо     | 4             |

Классы опасностей для здоровья препаративной формы гербицида на основе пропизохлора приведены в таблице 9.

**Таблица 9.** Классы опасности препаративной формы гербицида на основе пропизохлора  
**Table 9.** Hazard classes of the herbicide formulation based on propisochlor

| Показатели                                       | ГОСТ 12.1.007-76 | Раздел 15 ЕСТ |
|--|------------------|---------------|
| острая токсичность при пероральном поступлении   | 4                | 4             |
| острая токсичность при кожном поступлении        | 4                | 4             |
| острая токсичность при ингаляционном поступлении | 2                | 3             |
| раздражающее действие на кожные покровы          | не применимо     | 3В            |
| раздражающее действие на слизистые оболочки      | не применимо     | 3А            |
| сенсибилизирующее действие на кожные покровы     | не применимо     | 4             |
| кумулятивность                                   | не применимо     | 4             |

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пропизохлор по параметрам острой токсичности относится:

- при пероральном поступлении к 4 классу опасности,
- при нанесении на кожу к 4 классу опасности,
- по ингаляционной токсичности к 3 классу опасности,
- по раздражающему действию на кожные покровы к 4 классу опасности,
- по раздражающему действию слизистых оболочках глаз кроликов к 4 классу опасности,
- по сенсibiliзирующему действию к 3А классу,
- по тератогенному действию к 4 классу опасности,
- по эмбриотоксическому действию к 3 классу,
- по репродуктивной токсичности к 3 классу,
- по канцерогенному действию к 4 классу опасности;
- по мутагенному действию к 4 классу.

в соответствии с критериями раздела 15 (Требования к пестицидам и агрохимикатам) Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требований к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [15].

В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности пропизохлор относится ко 2 классу опасности (высокоопасное вещество) [14]. Лимитирующий показатель вредного действия на организм пропизохлора – общетоксическое действие.

Гербицид на основе пропизохлора, согласно полученным результатам, отнесен к 4 классу опасности по острой токсичности при внутрижелудочном пути поступления и нанесении на кожу, по ингаляционной токсичности отнесен к 3 классу опасности. Установлено, что препарат обладает слабым раздражающим действием на кожные покровы крыс (3В класс), оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз кроликов (3А класс), не оказывает сенсibiliзирующего действия (4 класс), по кумулятивному действию отнесен к 4 классу.

Для обращения гербицид на основе пропизохлора по результатам комплексной токсиколого-гигиенической оценки препаративной формы и действующего вещества в соответствии с Едиными санитарно-эпидемиологическими и гигиеническими требованиями к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (Глава II; Раздел 15. Требования к пестицидам и агрохимикатам) отнесен к умеренно опасным веществам (3 класс опасности) [15]. Для производственного процесса препарат по ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ отнесен к высокоопасным веществам (2 класс опасности) [14].

На тарную этикетку препарата рекомендовано нанести следующую маркировку опасностей для здоровья: пиктограмму: восклицательный знак, сигнальное слово: «Осторожно!», краткую характеристику опасности: Н332:Вредно при вдыхании; Н316:При попадании на кожу вызывает слабое

раздражение; H320: При попадании в глаза вызывает раздражение [16].

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

### Список литературы:

1. Оценка избирательности действия пестицидов на растения (электрофизиологический метод) <https://core.ac.uk/download/pdf/290222865.pdf> (дата обращения 27.03.2024.) .
2. Государственный реестр средств защиты растений и удобрений, разрешенных к применению на территории Республики Беларусь. <https://ggiskzr.by/reestr/> (дата обращения 27.03.2024.).
3. Требования к применению, условиям перевозки и хранения пестицидов (средства защиты растений), агрохимикатов и минеральных удобрений [http://www.pravo.by/upload/docs/op/W21226455p\\_1352235600.pdf](http://www.pravo.by/upload/docs/op/W21226455p_1352235600.pdf). (дата обращения 27.03.2024).
4. Инструкция 2.2.3.10–24–81–2006. Требования к проведению государственной санитарно-гигиенической экспертизы средств защиты растений (утв. Министерством здравоохранения Республики Беларусь 24.12.2006). Минск: Министерство здравоохранения, 2006. 17 с.
5. Пропизохлор. База данных – PUBCHEM. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/167454>. (дата обращения 27.03.2024.).
6. Пропизохлор. Каталог пестицидов – PPDB. [https://www.pesticidy.ru/active\\_substance/propisochlor](https://www.pesticidy.ru/active_substance/propisochlor). (дата обращения 27.03.2024.).
7. Заключение по экспертной оценке пестицидного риска активного вещества пропизохлор <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2010.1769>. (дата обращения 27.03.2024.).
8. ГОСТ 32644-2014 Межгосударственный стандарт. Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293767/4293767037.pdf>. (дата обращения 27.03.2024.).
9. Инструкция 1.1.11-12-35-2004. Требования к постановке экспериментальных исследований для первичной токсикологической оценки и гигиенической регламентации веществ (утв. Министерством здравоохранения Республики Беларусь 14.12.2004). Минск: Министерство здравоохранения, 2004. 43 с.
10. Кост Е. А. (1975). *Справочник по клиническим лабораторным исследованиям*. М.: Медицина.
11. Камышников В. С. *Справочник по клинико-биохимической лабораторной диагностике*. [https://balka-book.com/files/2017/09\\_05/12\\_38/u\\_files\\_store\\_3\\_413182.pdf](https://balka-book.com/files/2017/09_05/12_38/u_files_store_3_413182.pdf). (дата обращения 27.03.2024).
12. ТКП 125-2008. Надлежащая лабораторная практика. (утв. Постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь 28.03.2008 № 56). Минск, 2008. 35 с.
13. Рокицкий П.Ф. (1964). *Биологическая статистика*. Минск: Высшая школа, 328 с.
14. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
15. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (утв. Решением Комиссии тамож. союза от 28 мая 2010 г. № 29).

[http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txnnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2\\_299.aspx](http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txnnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2_299.aspx).

(дата обращения 30.03.2023).

16. ГОСТ 31340-2022 «Предупредительная маркировка химической продукции. Общие требования». <https://docs.cntd.ru/document/1200192188>. (дата обращения 27.03.2024.).

References:

1. Assessment of the selectivity of the action of pesticides on plants (electrophysiological method). <https://core.ac.uk/download/pdf/290222865.pdf>. (accessed 27.03.2024). (in Russ).
2. State register of plant protection products and fertilizers permitted for use on the territory of the Republic of Belarus. <https://ggiskzr.by/reestr/> (accessed 27.03.2024). (in Russ).
3. Requirements for the use, conditions of transportation and storage of pesticides (plant protection products), agrochemicals and mineral fertilizers. (in Russ). [http://www.pravo.by/upload/docs/op/W21226455p\\_1352235600.pdf](http://www.pravo.by/upload/docs/op/W21226455p_1352235600.pdf).(accessed 27.03.2024).
4. Instruction 2.2.3.10–24–81–2006. Requirements for the state sanitary and hygienic examination of plant protection products (approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus on December 24, 2006). Minsk: Ministry of Health, 2006. 17 p (in Russ).
5. Propisochlor. Database – PUBCHEM. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/167454> (accessed 27.03.2024)..
6. Propisochlor. Pesticide catalog – PPDB. [https://www.pesticity.ru/active\\_substance/propisochlor](https://www.pesticity.ru/active_substance/propisochlor). (accessed 27.03.2024). (in Russ).
7. Conclusion on the expert assessment of the pesticide risk of the active substance <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2010.1769>. (accessed 27.03.2024).
8. GOST 32644-2014. Interstate standard. Test methods for the effects of chemical products on the human body. <https://docs.cntd.ru/document/1200115815> (accessed: 27.03.2024). (in Russ).
9. Instruction 1.1.11-12-35-2004. Requirements for the organization of experimental studies for the primary toxicological assessment and hygienic regulation of substances (approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus on 14.12.2004). Minsk: Ministry of Health, 2004. 43 p (in Russ).
10. Coast, E. A. (1975). *Handbook of Clinical Laboratory Research*. M.: Medicine. (in Russ).
11. Kamyshnikov, V. S. *Handbook of clinical and biochemical laboratory diagnostics*. [https://balka-book.com/files/2017/09\\_05/12\\_38/u\\_files\\_store\\_3\\_413182.pdf](https://balka-book.com/files/2017/09_05/12_38/u_files_store_3_413182.pdf). (accessed 27.03.2024). (in Russ).
12. TCP (Technical Code of Practice) 125-2008. Good laboratory practice. (approved by the Decree of the Ministry of Health of the Republic of Belarus on March 28, 2008 No. 56). Minsk, 2008. 35 p. (in Russ).
13. Rokitsky P.F. (1964). *Biological statistics*. Minsk: Higher School, 328 p (in Russ).
14. GOST (State Standart) 12.1.007-76 SSBT. Harmful substances. Classification and general safety requirements (in Russ).
15. Uniform sanitary and epidemiological and hygienic requirements for products (goods) subject to sanitary and epidemiological supervision (control) (approved by the Decision of the Customs Union Commission dated May 28, 2010 No. 29). [http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txnnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2\\_299.aspx](http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txnnreg/depsanmer/sanmeri/Pages/P2_299.aspx). (accessed: 27.03.2024).
16. GOST 31340-2022 “Warning labeling of chemical products. General requirements”. <https://docs.cntd.ru/document/1200192188>. (accessed 27.03.2024). (in Russ).



## Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 57.042

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26009

**Влияние физико-химических и химических характеристик почвы на асимметрию листьев *Betula pendula* Roth****А. С. Олькова<sup>1</sup>✉, А. М. Шеромов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Вятский государственный университет, г. Киров, Россия, e-mail: [usr08617@vyatsu.ru](mailto:usr08617@vyatsu.ru)

Поступила в редакцию: 22.02.2024 г.; после доработки: 18.03.2024 г.; принята в печать: 25.03.2024 г.

**Аннотация** – Асимметрию морфологических частей растений обычно связывают с загрязнением воздуха, однако, очевидно, что вносить вклад в результаты биоиндикации могут различные характеристики почвы. Участки исследования располагались в северо-таёжной природной зоне (г. Ухта, Россия) в разных направлениях света от условного центра. На каждом участке были проведены биоиндикация по флуктуирующей асимметрии (ФА) листьев *B. pendula* (10 деревьев, по 10 листьев с каждого), а также химические и физико-химические анализы почвы. Коэффициенты ФА изменялись от 0,064 до 0,076 при показателе для незагрязненных территорий менее 0,04. Корреляционный анализ Пирсона показал, что снижение содержания органического вещества в почве и уменьшение уровня рН (солевая вытяжка) увеличивает ФА у березы:  $r = -0,49$  и  $r = -0,42$  соответственно. Нормативы содержания металлов в почве не были превышены, однако связь ФА с содержанием их подвижных форм наблюдалась для Pb, Mn, Cu:  $r$  равны 0,6, 0,36, 0,35 соответственно. Комплексный анализ результатов показывает, что результаты биоиндикации по ФА листьев *B. pendula* необходимо объяснять не только состоянием воздушной среды, но и почвенной.

**Ключевые слова:** Биоиндикация, *Betula pendula*, флуктуирующая асимметрия, почва, металлы в почве, органическое вещество почвы

## Monitoring soil, air, water status

UDC 57.042

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26009

**The influence of physico-chemical and chemical characteristics of the soil on the asymmetry of *betula pendula* roth leaves****Anna S. Olkova<sup>1</sup>✉, and Anton M. Sheromov**Vyatka State University, Kirov, Russia, e-mail: [usr08617@vyatsu.ru](mailto:usr08617@vyatsu.ru)

Received: February 22, 2024; Revised: March 18, 2024; Accepted: March 25, 2024

**Abstract** – The asymmetry of the morphological parts of plants is usually associated with air pollution. Obviously, different soil characteristics can influence the results of bioindication. The study sites were located in the north taiga natural zone (Ukhta, Russia) in different directions of the

world from the conditional center. Bioindication of the fluctuating asymmetry (FA) of *B. pendula* leaves (10 trees, 10 leaves each), as well as chemical and physico-chemical analyses of the soil were carried out at each site. FA coefficients ranged from 0.064 to 0.076 with an indicator for uncontaminated areas of less than 0.04. Pearson's correlation analysis showed that a decrease in the content of organic matter in the soil and a decrease in the pH level (salt extract) increases FA in birch:  $r = -0.49$  and  $r = -0.42$ , respectively. The standards for the content of metals in the soil were not exceeded, however, the relationship of FA with the content of their mobile forms was observed for Pb, Mn, Cu:  $r$  equal to 0.6, 0.36, 0.35, respectively. A comprehensive analysis of the results shows that the results of bioindication by FA of *B. pendula* leaves must be explained not only by the state of the air environment, but also by soil indicators.

*Keywords:* Bioindication, *Betula pendula*, fluctuating asymmetry, soil, metals in soil, soil organic matter.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Неблагоприятные факторы окружающей среды влияют на показатели жизнедеятельности и морфологические характеристики живых организмов. На этом основаны многочисленные методы биоиндикации загрязнения окружающей среды. Флуктуирующая асимметрия (ФА) органов растений, реже животных, эффективно используется для оценки экологической ситуации и уровня антропогенного воздействия [1, 2].

Этика экологических исследований ограничивает использование животных для обнаружения их морфологической асимметрии. Для этого подходят только массовые виды. Например, в работе [3] показано, что 10 морфологических признаков лягушек *Pelophylax ridibundus* становятся асимметричными в ответ на антропогенное загрязнение и могут быть использованы в качестве надежных биомаркеров.

Растения предпочтительнее для подобной биоиндикации, чем животные, не только с этической точки зрения. В многолетнем режиме они воспринимают антропогенное воздействие на строго определённой территории. Для оценки показателей ФА достаточно части растения, которое остается жизнеспособным после отбора биопроб. На следующий год можно наблюдать эти же растения, что повышает достоверность получаемых научных данных.

Чаще всего увеличение ФА ученые связывают с загрязнением воздушной среды. Например, наиболее высокие значения ФА при сильном пылевом загрязнении воздуха были у растений *Cecropia pachystachya* Trécul, а наименьшие – у растений контрольного участка [4]. В работах [5, 6] отмечается статистически значимая зависимость ФА *Betula pendula* Roth и *Aser pseudoplatanus* L. от транспортной нагрузки в городах.

Однако, зависимость ФА растений от характеристик почвы, в том числе уровня её загрязнения, в научных работах не раскрыта. Поэтому целью нашего исследования стало определение взаимосвязи асимметрии листьев березы *B. pendula* от таких показателей почвы как уровень pH, содержание органического вещества, концентрация подвижных форм тяжелых металлов (ТМ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводилось в городской агломерации г. Ухта (Россия), широта 63°34'01" с.ш., долгота 53°41'00" в.д. Климат территории исследования умеренно континентальный. Зима продолжительная, холодная: средняя температура января  $-18^{\circ}\text{C}$ . Лето короткое, прохладное: средняя температура июля  $+14,6^{\circ}\text{C}$ .

Были заложены 10 участков, на которых произрастала береза *Betula pendula* Roth. Участки располагались по разным направлениям света от условного центра района исследования.

На каждом участке исследования были выбраны 10 деревьев *B. pendula*. С каждого дерева мы собирали по 10 листьев, у которых определяли коэффициент ФА по 5 параметрам [7, 8]. Далее экологическое состояние на участках ранжировали согласно шкале А.Б. Стрельцова [9]: ФА  $< 0,055$  – среда чистая; ФА  $0,056-0,6$  – среда относительно чистая; ФА  $0,06-0,065$  – среда загрязненная; ФА  $0,065-0,07$  – среда грязная; ФА  $> 0,070$  – среда очень грязная.

На каждом участке исследования были отобраны пробы почвы с глубины 0–20 см и проанализированы. Определение рН водной и солевой вытяжек из почвы проводили потенциометрическим методом [10], содержание органического вещества анализировали спектрофотометрическим методом по Тюрину [11]. Определение содержания подвижной формы тяжелых металлов в пробах почвы проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии [12].

Определение всех химических и физико-химических показателей почвы проводилось в трех повторностях. Значения биоиндикационных, химических и физико-химических показателей представляли в виде средних значений (М) и их стандартных отклонений ( $\delta$ ). Влияние химических и физико-химических характеристик почвы на ФА листьев *B. pendula* оценивали корреляционным анализом по Пирсону [13].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

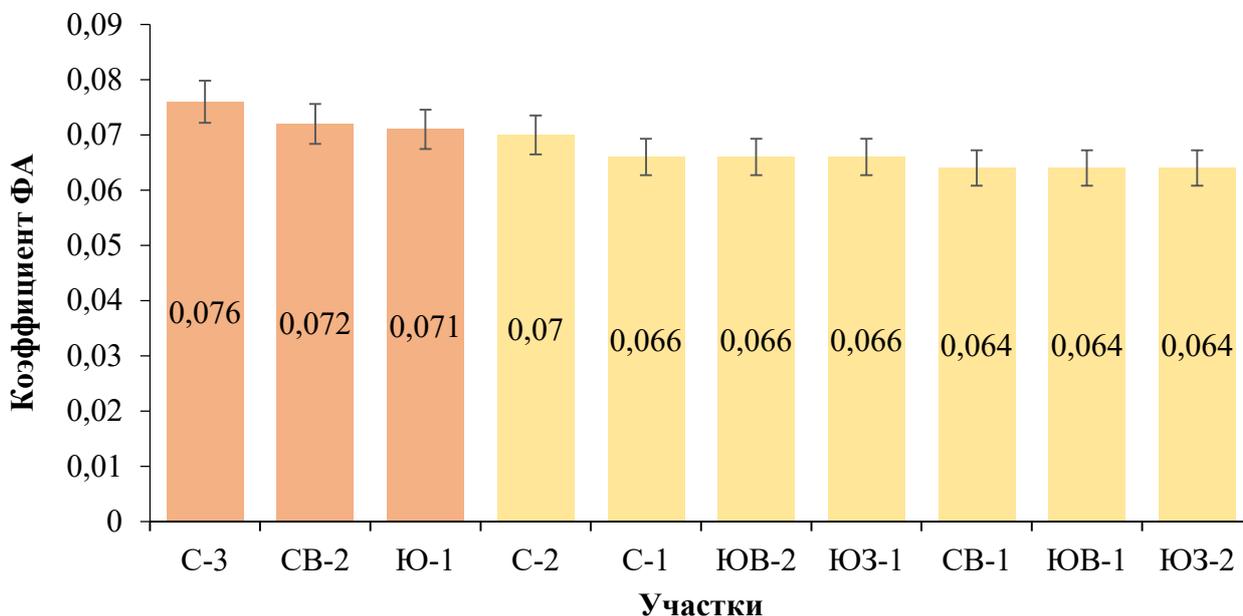
#### Биоиндикация

Коэффициенты ФА на исследуемых участках изменялись в пределах от 0,064 до 0,076. Согласно шкале Стрельцова [9] большинство участков характеризуются загрязненной окружающей средой (желтые столбцы), 30% участков относятся к очень грязным (оранжевые столбцы) (Рис. 1).

Природно-климатические условия г. Ухта не являются оптимальными для произрастания *B. pendula*, однако она успешно произрастает вплоть до зоны тундры. Мы не установили влияния стороны света на ФА березы. На рисунке 1 видно, что максимальные коэффициенты асимметрии установлены как для северного, так и для южного участка. Литературные данные подтверждают, что климатические факторы не оказывают существенного влияния на устойчивость развития *B. pendula* в городских условиях [6].

Антропогенная нагрузка на исследованные территории обусловлена транспортной сетью, а также действующими шахтами по добыче угля и нефти. Известно, что ФА листьев березы растет в зависимости от уровня антропогенной нагрузки. Так, вблизи фармацевтического предприятия ФА

березы достигал 0,053 [14]. В промышленных зонах городов ФА березы может достигать 0,061 – 0,667 [15]. Напротив, в относительно чистых районах ФА листьев березы невелика. Например, в Западной Якутии, близкой по природно-климатическим условиям к территории исследования, на фоновых территориях ранее ученые определяли ФА березы на уровне 0,04 [16].



**Рис. 1.** Флуктуирующая асимметрия листьев березы на участках вблизи г. Ухта. Обозначения участков соответствуют сторонам света относительно условного центра района исследований.

**Fig. 1.** Fluctuating asymmetry of birch leaves in areas near Ukhta. The site designations correspond to the cardinal directions relative to the conditional center of the research area.

Уровень загрязнения атмосферы в г. Ухта в 2022 г. был низкий. Средние за год концентрации всех загрязняющих веществ в атмосферном воздухе города были ниже санитарных норм. Случаев высокого и экстремально высокого уровня загрязнения атмосферного воздуха не отмечалось [17]. Следовательно, необходимо вести поиск других антропогенных факторов, вызвавших значительную асимметрию листьев березы в окрестностях г. Ухта.

#### ***Физико-химические и химические характеристики почвы***

Рост и развитие деревьев сильно зависят от состава почвы, в том числе и от степени её загрязнения. В таблице представлены некоторые характеристики почвы, которые могли потенциально повлиять на результаты биоиндикации по ФА листьев березы.

Реакция почвенной среды на большинстве участков является слабокислой: 60% проб по анализу водной вытяжки и 80% проб по анализу солевой вытяжки. Почвы не богаты органическим веществом: 70% исследованных участков относятся к бедным органическим веществам по шкале, приведенной в работе [18]. Анализ содержания подвижных форм ТМ в почвах показал, что на всех участках исследования их концентрация значительно ниже установленных нормативов [19]. Максимальные

концентрации отмечены для железа, марганца и цинка, что типично для северных почв [20].

**Таблица.** Физико-химические и химические характеристики почвы

**Table.** Physico-chemical and chemical characteristics of the soil

| Участок отбора проб | pH <sub>H2O</sub> | pH <sub>KCl</sub> | Содержание в почве       |           |      |      |      |      |      |
|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|-----------|------|------|------|------|------|
|                     |                   |                   | Органическое вещество, % | ТМ, мг/кг |      |      |      |      |      |
|                     |                   |                   |                          | Cd        | Pb   | Fe   | Zn   | Cu   | Mn   |
| С-1                 | 6,8               | 6,3               | 0,26                     | 0,001     | 0,55 | 0,72 | 0,59 | 0,28 | 1,63 |
| С-2                 | 6,7               | 5,0               | 0,26                     | 0,007     | 0,74 | 3,0  | 0,22 | 0,01 | 0,87 |
| С-3                 | 6,8               | 6,0               | 0,22                     | 0,009     | 0,27 | 1,56 | 0,24 | 0,17 | 1,25 |
| СВ-1                | 6,9               | 5,8               | 0,27                     | 0,53      | 0,05 | 0,59 | 0,32 | 0,16 | 1,46 |
| СВ-2                | 6,8               | 6,0               | 0,22                     | нпо       | 0,22 | 0,98 | 0,35 | 0,18 | 1,52 |
| ЮВ-1                | 5,5               | 5,5               | 0,37                     | 0,022     | 0,52 | 0,81 | 0,43 | 0,30 | 1,57 |
| ЮВ-2                | 5,1               | 5,1               | 0,34                     | 0,007     | 2,68 | 0,73 | 0,34 | 0,27 | 1,73 |
| Ю-1                 | 6,0               | 6,0               | 0,38                     | 0,062     | 0,55 | 0,68 | 0,61 | 0,25 | 1,66 |
| ЮЗ-1                | 5,7               | 5,7               | 0,50                     | 0,067     | 0,22 | 1,10 | 0,37 | 0,21 | 1,64 |
| ЮЗ-2                | 5,6               | 5,6               | 0,45                     | 0,005     | 0,27 | 1,23 | 0,29 | 0,14 | 1,32 |

Примечание: отклонения от среднего при измерении рН составляли не более 5%, при определении концентрации органического вещества не более 2%, при определении ТМ не более 20%; нпо – ниже предела обнаружения.

*B. pendula* относится к неприхотливым древесным культурам, однако сочетание кислой почвы и низкого содержания органического вещества в ней приводят к повышению биодоступности ТМ [21]. Также известно негативное действие ТМ в низких концентрациях при их сочетании [22].

#### **Взаимосвязь результатов биоиндикации и характеристик почвы**

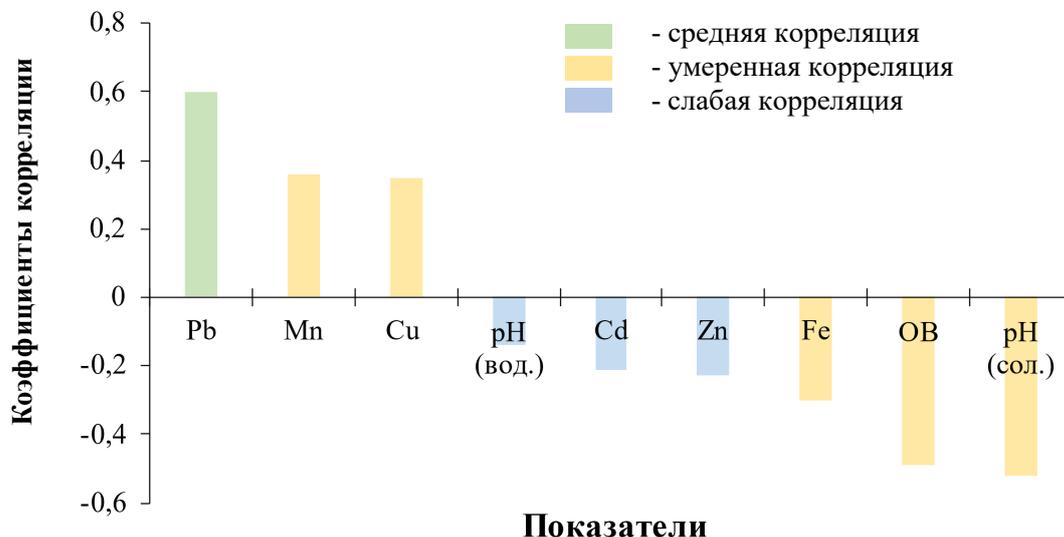
Результаты определения зависимости ФА березы от различных показателей почвы показаны на рисунке 2.

Максимальная положительная связь асимметрии листьев березы установлена с содержанием подвижной формы свинца в почве ( $r = 0,6$ ). Наличие этого металла в почве обусловлено в большей степени антропогенной деятельностью [23], в нашем случае, вероятно, добычей угля и нефти, а также транспортной нагрузкой.

Также положительные связи умеренной степени наблюдались между ФА и содержанием подвижного марганца ( $r = 0,36$ ), ФА и содержанием подвижной меди ( $r = 0,35$ ). Медь, марганец и цинк могут усиливать действие друг друга [24], поэтому относительно низкое содержание этих металлов в почве влияет на состояние *B. pendula*.

Умеренная отрицательная связь наблюдалась между ФА и рН почвы по солевой вытяжке ( $r = -0,52$ ), а также ФА и содержанием органического вещества в почве ( $r = -0,49$ ). Это вполне закономерно. Чем ниже уровень рН почвы и меньше органического вещества, тем экстремальнее почвенные условия для растения. Другие показатели почвы (рН водной почвенной вытяжки, содержание подвижных форм меди, цинка и железа) имели слабую

корреляционную связь с ФА листьев березы. Вероятно, это связано с более объективным отражением уровня рН в почве при использовании солевой вытяжки, поскольку в естественной почве в раствор переходят природные соли. Отсутствие значимой связи ФА с содержанием Cu, Zn, Fe в почве объясняется толерантностью *B. pendula* к этим металлам в обнаруженных концентрациях.



**Рис. 2.** Коэффициенты корреляции Пирсона (r) между ФА листьев березы и характеристиками почвы на соответствующих участках.

**Fig. 2.** Pearson correlation coefficients (r) between the FA of birch leaves and soil characteristics at the respective sites

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Береза *B. pendula*, безусловно, является ценным биоиндикатором, поскольку она часто используется для городского озеленения Европы, Азии, Северной и Южной Америки, в северных частях Африки. На примере северо-таежной зоны показано, что асимметрия листьев *B. pendula* зависит не только от качества воздушной среды, но и от характеристик почвы. С понижением содержания органического вещества в почве и снижением уровня рН асимметрия листьев увеличивается. При этом климатические условия в пределах северо-таежной зоны не влияли на асимметрию листьев *B. pendula*.

Загрязнения почвы тяжелыми металлами на участках исследования выявлено не было. Однако степень влияния подвижных форм обнаруженных ТМ на ФА можно разделить на две группы:

1. Увеличение содержания трех металлов приводило к повышению уровня ФА листьев:  $Pb > Mn = Cu$ .
2. Металлы Cd, Zn, Fe не влияли на показатель ФА листьев ( $r < 0,35$ ).

Высокие показатели ФА в окрестностях г. Ухта (0,064 – 0,076) могут свидетельствовать как о совместном действии ТМ, так и о влиянии тех загрязняющих веществ, которые не были определены в ходе проведенных работ. Расширение базы данных о взаимосвязи асимметрии листьев *B. pendula* с характеристиками почвы и её загрязнением составит основу наших дальнейших исследований.

**КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ**

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

**CONFLICT OF INTERESTS:**

*The authors declare no conflict of interests.*

## Список литературы:

1. Barišić Klisarić, N., & Miljković, D., Avramov, S., Živković, U., Tarasjev, A. (2019). Radial and bilateral fluctuating asymmetry of *Iris pumila* flowers as indicators of environmental stress. *Symmetry*, 11(6), 818. <https://doi.org/10.3390/sym11060818>.
2. Kozlov, G., & Pushkarev, M. (2020). Sample size for bioindication of pollution level by the method of fluctuating asymmetry. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 1001 (1), 012104. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1001/1/012104>.
3. Zhelev, Z. M., Tsonev, S.V., & Angelov, M.V. (2019). Fluctuating asymmetry in *Pelophylax ridibundus* meristic morphological traits and their importance in assessing environmental health. *Ecological Indicators*, 107, 105589. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105589>.
4. Mendes, G., Boaventura, M.G., Cornelissen, T. (2018). Fluctuating asymmetry as a bioindicator of environmental stress caused by pollution in a pioneer plant species. *Environmental entomology*, 47(6), 1479–1484. <https://doi.org/10.1093/ee/nvy147>.
5. Prihod'ko, S.A., & Shtirc, Y.A. (2018). Application of the morphometric method for determining the indicators of fluctuating asymmetry leaf plate *Acer pseudoplatanus* L. *Ukrainian Journal of Ecology*, 8(1), 194–210. [https://doi.org/10.15421/2018\\_204](https://doi.org/10.15421/2018_204).
6. Shadrina, E., Turmukhametova, N., Soldatova, V., Vol'pert, Y., Korotchenko, I., & Pervyshina, G. (2020). Fluctuating asymmetry in morphological characteristics of *Betula pendula* Roth leaf under conditions of urban ecosystems: evaluation of the multi-factor negative impact. *Symmetry*, 12(8), <https://doi.org/10.3390/sym12081317>.
7. Palmer, A.R. (1994). Fluctuating asymmetry analyses: A primer. In: Markow, T.A. Ed., *Developmental Instability: Its Origins and Evolutionary Implications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 335–364. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-0830-0\\_26](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0830-0_26).
8. Методические рекомендации по выполнению оценки качества среды по состоянию живых существ (оценка стабильности развития живых организмов по уровню асимметрии морфологических структур). (2003). Распоряжение МПР № 460-р от 16.10.2003. М.: МПР, 24 с.
9. Стрельцов А.Б. *Региональная система биологического мониторинга*. (2003). Калуга: Изд-во Калуж. ЦНТИ, 150 с.
10. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки (2011). М.: Издательство стандартов, 8 с.
11. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества. (2011). М.: Издательство стандартов, 6 с.
12. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (1992). Подготовлено Кузнецов А.В. и др. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ЦИНАО, 61 с.
13. Чернова Н.И. *Математическая статистика: Учеб. пособие* (2007). Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 148 с.
14. Turmukhametova, N.V., Shadrina, E.G., Soldatova, V.Y., & Ivantsova, E.N. (2021). Fluctuating asymmetry of the lamina of *Betula pendula* Roth in the context of different cities and industrial load. *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 839(5), 052011. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/839/5/052011>
15. Губашева Б.Е., Идрисова Г.З., Туменов А.Н., Мифтахов Р.Р. (2022). Оценка степени загрязнения воздушной среды по флуктуирующей асимметрии листьев различных

древесных пород. *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности*. 30(3), 417–427. <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2022-30-3-417-427>.

16. Shadrina, E.G., & Vol'pert, Y.L. (2018). Bioindication Assessment of Environmental Quality in Vicinity of Underground Nuclear Explosion Sites on the Territory of the West Yakutia Using the Level of Fluctuating Asymmetry in Plants and Animals. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 10(6S), 2950–2961. <https://doi.org/10.4314/jfas.v10i6s.223>.
17. Государственный доклад «О состоянии окружающей среды Республики Коми в 2022 году». (2023). Сыктывкар: Минприроды Республики Коми, 164 с.
18. Тюрин И.В. *Органическое вещество почвы и его роль в плодородии* (1965). М.: Наука. 320 с.
19. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы (2006). М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 15 с.
20. Opekunova, M.G., Opekunov, A.Y., Kukushkin, S.Y., & Ganul, A.G. (2019). Background contents of heavy metals in soils and bottom sediments in the north of Western Siberia. *Eurasian Soil Science*, 52, 380–395.
21. Dalcorsio, G., Fasani, E., Manara, A., Visioli, G., & Furini, A. (2019). Heavy metal pollutions: state of the art and innovation in phytoremediation. *International journal of molecular sciences*, 20(14), 3412. <https://doi.org/10.3390/ijms20143412>.
22. Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*: Fourth edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, London. 505 p. <https://doi.org/10.1201/b10158>.
23. Karande, U.B., Kadam, A., Umrikar, B.N., Wagh, V., Sankhua, R.N., & Pawar, N.J. (2020). Environmental modelling of soil quality, heavy-metal enrichment and human health risk in suburbanized semiarid watershed of western India. *Modeling Earth Systems and Environment*, 6, 545-556.
24. Piper, C.S. (2019). *Soil and plant analysis*. Jodhpur (India): Scientific Publishers.

#### References:

1. Barišić Klisarić, N., & Miljković, D., Avramov, S., Živković, U., & Tarasjev, A. (2019). Radial and bilateral fluctuating asymmetry of *Iris pumila* flowers as indicators of environmental stress. *Symmetry*, 11(6), 818. <https://doi.org/10.3390/sym11060818>.
2. Kozlov, G., & Pushkarev, M. (2020). Sample size for bioindication of pollution level by the method of fluctuating asymmetry. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 1001(1), 012104. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1001/1/012104>.
3. Zhelev, Z.M., Tsonev, S.V., & Angelov, M. V. (2019). Fluctuating asymmetry in *Pelophylax ridibundus* meristic morphological traits and their importance in assessing environmental health. *Ecological Indicators*, 107, 105589. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105589>.
4. Mendes, G., Boaventura, M.G., & Cornelissen, T. (2018). Fluctuating asymmetry as a bioindicator of environmental stress caused by pollution in a pioneer plant species. *Environmental entomology*, 47(6), 1479–1484. <https://doi.org/10.1093/ee/nvy147>.
5. Prihod'ko, S.A., & Shtirc, Y.A. (2018). Application of the morphometric method for determining the indicators of fluctuating asymmetry leaf plate *Acer pseudoplatanus* L. *Ukrainian Journal of Ecology*, 8(1), 194-210. [https://doi.org/10.15421/2018\\_204](https://doi.org/10.15421/2018_204).
6. Shadrina, E., & Turmukhametova, N., Soldatova, V., Vol'pert, Y., Korotchenko, I., & Pervyshina, G. (2020). Fluctuating asymmetry in morphological characteristics of *Betula pendula* Roth leaf under conditions of urban ecosystems: evaluation of the multi-factor negative impact. *Symmetry*, 12(8), <https://doi.org/10.3390/sym12081317>.
7. Palmer, A. R. (1994). Fluctuating asymmetry analyses: A primer. In: Markow, T.A. Ed., *Developmental Instability: Its Origins and Evolutionary Implications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 335–364. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-0830-0\\_26](https://doi.org/10.1007/978-94-011-0830-0_26).

8. Methodological recommendations for assessing the quality of the environment according to the state of living beings (assessment of the stability of the development of living organisms by the level of asymmetry of morphological structures). (2003). Order Ministry of Natural Resources No. 460-r dated 16.10.2003. Moscow: MNR, 24 p. (in Russ.).
9. Streltsov, A.B. (2003). *Regional system of biological monitoring*. Kaluga: Publishing house of the Kaluga Central Scientific and Technical Institute. 431 p. (in Russ.).
10. GOST 26423-85. Soils. Methods for determining the specific electrical conductivity, pH and dense residue of aqueous extract. (2011). Moscow: Publishing House of Standards, 8 p. (in Russ.).
11. GOST 26213-91. Soils. Methods for the determination of organic matter. (2011). Moscow: Publishing House of Standards, 6 p. (in Russ.).
12. Methodological guidelines for the determination of heavy metals in soils of farmland and crop production (1992). Prepared by A. V. Kuznetsov et al. 2nd ed., reprint. and additional. M.: TSINAO, 61 p. (in Russ.).
13. Chernova, N.I. *Mathematical statistics: Textbook* (2007). Novosibirsk: Novosibirsk State University, 148 p. (in Russ.).
14. Turmukhametova, N.V., Shadrina, E.G., Soldatova, V.Y., & Ivantsova, E.N. (2021). Fluctuating asymmetry of the lamina of *Betula pendula* Roth in the context of different cities and industrial load. *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 839(5), 052011. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/839/5/052011>.
15. Gubasheva, B.E., Idrissova, G. Z., & Tumenov, A.N. (2022). Assessment of the degree of air pollution by fluctuating asymmetry of leaves of various tree species. *Rudn journal of ecology and life safety*. 30(3), 417–427. <https://doi.org/10.22363/2313-2310-2022-30-3-417-427> (in Russ.).
16. Shadrina, E.G., & Vol'pert, Y.L. (2018). Bioindication Assessment of Environmental Quality in Vicinity of Underground Nuclear Explosion Sites on the Territory of the West Yakutia Using the Level of Fluctuating Asymmetry in Plants and Animals. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 10(6S), 2950–2961. <https://doi.org/10.4314/jfas.v10i6s.223>.
17. *The State report "On the state of the environment of the Komi Republic in 2022"*. (2023). Syktyvkar: Ministry of Natural Resources of the Komi Republic, 164 p. (in Russ.).
18. Tyurin, I.V. *Soil organic matter and its role in fertility* (1965). Moscow: Nauka. 320 p. (in Russ.).
19. Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in soil: Hygienic standards (2006). Moscow: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 15 p. (in Russ.).
20. Opekunova, M.G., Opekunov, A.Y., Kukushkin, S.Y., & Ganul, A.G. (2019). Background contents of heavy metals in soils and bottom sediments in the north of Western Siberia. *Eurasian Soil Science*, 52, 380–395.
21. Dalcorsio, G., Fasani, E., Manara, A., Visioli, G., & Furini, A. (2019). Heavy metal pollutions: state of the art and innovation in phytoremediation. *International journal of molecular sciences*, 20(14), 3412. <https://doi.org/10.3390/ijms20143412>.
22. Kabata-Pendias, A. (2010). *Trace elements in soils and plants*: Fourth edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, London. 505 p. <https://doi.org/10.1201/b10158>
23. Karande, U. B., & Kadam, A., Umrikar, B. N., Wagh, V., Sankhua, R. N., & Pawar, N. J. (2020). Environmental modelling of soil quality, heavy-metal enrichment and human health risk in sub-urbanized semiarid watershed of western India. *Modeling Earth Systems and Environment*, 6, 545–556.
24. Piper, C.S. (2019). *Soil and plant analysis*. Jodhpur (India): Scientific Publishers.



Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 504.054

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26010

**Загрязнение овощей и бахчевых культур пестицидами в условиях юга Кыргызстана**

***Р. М. Тойчув<sup>1</sup>***✉, ***К. Т. Турдубаев<sup>2</sup>***, ***М. И. Аширбекова<sup>2</sup>***, ***Л. В. Жилова<sup>1</sup>***, ***Д. С. Мирзакулов<sup>1</sup>***, ***З. М. Паизова<sup>1</sup>***, ***А. У. Тойчуева<sup>1</sup>***, ***Т. Р. Паизилдаев<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Институт медико-биологических проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Ош, Кыргызская Республика, e-mail: [impnankr@gmail.com](mailto:impnankr@gmail.com)

<sup>2</sup>Медицинский факультет Ошского государственного университета, Ош, Кыргызская Республика

Поступила в редакцию: 04.04.2024 г.; после доработки: 11.06.2024 г.; принята в печать: 13.06.2024 г.

**Аннотация** – В статье приведены полученные в ходе исследований результаты по загрязнению овощей и бахчевых культур пестицидами в условиях юга Кыргызстана в динамике в период интенсивного применения пестицидов и после (1978-2023 гг.). Проведены исследования по определению видов выявленных пестицидов. Показано, что содержание пестицидов в овощах и бахчевых культурах на юге Кыргызстана, начиная с 1997 года, резко снижается. С 2008 года остаточные количества фосфорорганических пестицидов в овощах и бахчевых культурах уже не выявляются, так как они быстро разлагаются в окружающей среде. Содержание пестицидов выше ПДК в овощах и бахчевых культурах с 2014 г. не обнаружено.

**Ключевые слова:** хлорорганические, фосфорорганические, пестициды, овощи, бахчевые, культуры, загрязнение.

Monitoring soil, air, and water status

UDC 504.054

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26010

**Pesticide pollution of vegetables, melons and gourds in southern Kyrgyzstan**

***Rakhmanbek M. Toichuev<sup>1</sup>***✉, ***Kursanbek T. Turdubaev<sup>2</sup>***, ***Meerim I. Ashirbekova<sup>2</sup>***, ***Liudmila V. Zhilova<sup>1</sup>***, ***Dilshad S. Mirzakulov<sup>1</sup>***, ***Zaripakhan M. Paizova<sup>1</sup>***, ***Asel U. Toichueva<sup>1</sup>***, and ***Timur R. Paizildaev<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Institute of Biomedical Problems, South Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Osh, Kyrgyz Republic, e-mail: [impnankr@gmail.com](mailto:impnankr@gmail.com)

<sup>2</sup>Medical Faculty of the Osh State University, Osh, Kyrgyz Republic

Received: April 4, 2024; Revised: June 11, 2024; Accepted: June 13, 2024

**Abstract** – The article presents the results of research on the contamination of vegetables and melons with pesticides in southern Kyrgyzstan over a 35-year period in dynamics, during the period of intensive use of pesticides and their residues. It has been shown that the content of pesticides in vegetables and melons in southern Kyrgyzstan has been trending downward in recent years, but the percentage of detection of organochlorine pesticides remains high due to their slow decay in the environment. Residual amounts of organophosphorus pesticides have not been detected in vegetables and melons in recent years, since they quickly decompose in the environment. Concentration levels of pesticides in various vegetables, melons and gourds are also discussed.

*Keywords:* organochlorine, organophosphorus, pesticides, vegetables, melons, gourds, pollution.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Проблемы влияния на здоровье человека стойких органических загрязнителей (СОЗ), в том числе хлорорганических пестицидов (ХОП) и фосфорорганических (ФОС), занимают особое место [1, 2]. В течение десятилетий Кыргызстан отличался развитым сельскохозяйственным производством с интенсивным применением широкого спектра средств защиты растений, в том числе ХОП [3, 4]. В целях повышения урожайности таких монокультур, как хлопок и табак, а также для защиты растений от различных болезней на полях республики в 1970–1980 годах интенсивно использовались пестициды, вошедшие в список СОЗ – ДДТ, алдрин, токсафен, гептахлор, а также гексахлорциклогексан (линдан). Несмотря на прекращение их применения, наличие остаточного количества СОЗ в объектах окружающей среды по-прежнему представляет опасность для здоровья населения [5, 6]. Анализ данных по Украинской, Белорусской, Молдавской, Литовской и Киргизской Республикам о фактическом загрязнении пищевых продуктов пестицидами показал, что до 40% пищевых продуктов загрязнены пестицидами. Выше допустимых количеств ДДТ обнаружен в 25,6%, гексахлоран – в 40% случаев [7].

Установлено, что ДДТ обнаруживается в почве через 12–15 лет после однократного его внесения; период полураспада его в почве длится до 7 лет. Гексахлоран, гептахлор, алдрин, дилдрин обычно разрушаются в почве в течение 4–5 лет, однако при определенных условиях они могут сохраняться в ней и более длительный период [6]. Исключительная устойчивость ДДТ во внешней среде и его способность к кумуляции в тканях животных и человека выдвигает в качестве первоочередной задачи изучение вопроса о потенциальной и реальной опасности ДДТ для здоровья населения [8].

Для удаления такого типа загрязнителей и самостоятельного восстановления почвенных процессов все чаще применяется метод фиторемедиации. Установлено, что в системе почва–растение повышается эффективность процесса фитоэкстракции пестицидов [9, 10].

В Кыргызстане зоной с наиболее интенсивным использованием таких СОЗ, как ДДТ, гексахлорциклогексан (ГХЦГ), алдрин и гептахлор является Ошская область. На ее территорию приходится наибольший процент

обнаружения ДДТ и продуктов его распада, а также алдрин и гептахлора [5], поэтому изучение данной проблемы актуально.

Исходя из вышеизложенного и с учетом того, что интенсивное использование пестицидов приходится на 1980-е годы, было решено изучить загрязнение овощей и бахчевых культур пестицидами с 1978 до 2023 гг. в динамике, т.е. после прекращения применения пестицидов для определения периода полураспада.

Цель работы: изучить загрязнение овощей и бахчевых культур пестицидами в условиях юга Кыргызстана за 13-летний период интенсивного применения (1978–1991 гг.), т.е. до запрета применения высокотоксичных хлор- и фосфорорганических пестицидов и в период после прекращения применения пестицидов с 1992 по 2023 годы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и методы.** Материалом служили архивные данные и результаты собственных исследований авторов. Определение пестицидов в овощах и бахчевых культурах проводили на газожидкостном хроматографе (Цвет-100М, позднее Цвет-500М).

В работе по проведению испытаний на содержание пестицидов использовался метод газовой хроматографии, замеры на хлорорганические соединения, ФОС и другие пестициды проводились на детекторе ДПР «Цвет-164» в соответствии с методикой, изложенной в рекомендациях [11].

Проводились исследования продуктов растительного происхождения, выращенных на юге Кыргызстана, где при СССР (1978–1991 гг.) против вредителей хлопка и табака было использовано более 30 видов ядохимикатов, из них наиболее часто используемые (табл. 1) [12]:

*Таблица 1.* Наиболее часто используемые ядохимикаты в 1978–1991 гг.

*Table 1.* The most commonly used pesticides in 1978–1991.

| Ядохимикаты               |                |                  |                    |
|---------------------------|----------------|------------------|--------------------|
| 2,4-д диметиламинная соль | Гранозан       | Метилмеркаптофос | Тиодон             |
| Акрекс                    | ГХЦГ (12%-ный) | Нитрофен         | Фазолан            |
| Алдрин                    | ДДТ (30%-ный)  | Препарат-30      | Фентиурам          |
| Антио                     | Дендробацелин  | Прометрин        | Формалин           |
| Бутиловый эфир            | Кельтан        | Рогор (би-58)    | Хлорат магния      |
| Бутифос                   | Которан        | Ромрод           | Хлорофос (80%-ный) |
| Вофтокс                   | Метафос        | Сера молотая     | Энтобактерин       |

В тот период ядохимикаты одновременно применялись на земле и распылялись с воздуха. Для этого были построены 45 аэропортов постоянного пользования, и были еще аэропорты временного пользования, в результате чего происходило загрязнение больших площадей.

Для проведения анализа на содержание пестицидов с 1978 года по 1991 годы брались овощи и бахчевые культуры, выращенные на частных огородах, которые располагались вблизи хлопковых полей. После распада СССР, когда общественные хлопковые и табачные поля были розданы в частную собственность, овощи и бахчевые культуры стали выращиваться на бывших хлопковых и табачных полях, загрязненных пестицидами, в том числе ХОП.

Овощи и бахчевые культуры, выращенные вблизи бывших ядохимикатных складов, могильников и агроаэроплощадок на исследование ХОП не брали.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

До 1987 года применялись ПДК, указанные в [13], после 1987 года по рекомендациям [12].

По выше приведенным рекомендациям, наличие алдрина и дилдрина в продуктах питания не допускается также, как и наличие протравителя семян гептахлора.

Максимально допустимые уровни (МДУ) и допустимая суточная доза (ДСД) некоторых наиболее распространенных пестицидов в пищевых продуктах более подробно представлены в таблице 2 [12]. Приведенные показатели действовали с 1987 по 1996 г. Постановлением Главного государственного санитарного врача России от 25 ноября 2020 г. N 37 настоящий документ признан не действующим на территории Российской Федерации с 25 ноября 2020 г.

Подробные данные о проведенных токсикологических исследованиях на содержание ХОП, ФОС и других пестицидов в овощах и бахчевых культурах по Ошской области с 1978 по 2023 гг. приведены в таблице 3.

В целом, анализ приведенных в таблице 3 данных свидетельствует о том, что на юге Кыргызстана наметилась тенденция к снижению загрязненности пестицидами овощей и бахчевых культур. Видно, что содержание пестицидов меняется с 9,6% в 1978 году (через максимум 13,5% в 1996 году) до 4,2% в 2019 году. С 2020 по 2022 гг. пестициды не выявлены, возможно, из-за малого количества взятых проб (период пандемии COVID-19).

Из таблицы 3 также видно, что, начиная с 2014 года, пестициды выше ПДК в пробах не были обнаружены.

**Таблица 2.** Максимально допустимые уровни содержания некоторых пестицидов в пищевых продуктах  
**Table 2.** Maximum permissible concentration levels of certain pesticides in foodstuff

| № п/п     | Наименование пестицида и производственное назначение  | Химическое название  | Пищевые продукты     | МДУ, мг/кг | ДСД мг/кг массы тела, чел./сут. |
|-----------|---|--|----------------------|------------|---------------------------------|
| 1         | 2   | 3  | 4                    |            | 5                               |
| 1         | Акрекс (изофен, динобутон)<br>Инсекто-акарицид  | 6-фтор-бутил-2,4-динитрофенил)<br>изопропилкарбонат                | огурцы               | 0,05       | 0,001                           |
|           |   |  | томаты               | 0,05       |                                 |
|           |   |  | перец                | 0,05       |                                 |
|           |   |  | яблоки               | 0,05       |                                 |
|           |   |  | груши                | 0,05       |                                 |
|           |   |  | малина               | не доп.*   |                                 |
|           |   |  | смородина            | не доп.    |                                 |
| крыжовник | не доп.   |  |                      |            |                                 |
| 2         | Алдрин<br>Инсектицид  | гексахлоргексагидроди-метанофталин                                 | все пищевые продукты | не доп.    | 0,0001                          |
| 3.        | Ацетохлор (ацетал, аценит, харнесс)<br>Гербицид   | 2-хлор-N-этоксиметил-6-этил,<br>ацетанилид                         | картофель            | не доп.    | 0,001                           |
|           |   |  | кукуруза             | 0,03       |                                 |
|           |   |  | соя                  | 0,03       |                                 |
| 4.        | Гептахлор (гептазол, гептанал, велзикол-104)<br>Протравитель семян<br>Инсектицид              | 3а,4,7,7а-тетра-гидро-4,7-метано-<br>1,4,5,6,7,8,8-гептахлорсинден | все пищевые продукты | не доп.    | 0,0005                          |
| 5.        | Гамма-изомер ГХЦГ<br>(линдан, гексалин, гексаталп, дымовые шашки, Г-17, ТАП-85)<br>Инсектицид | 1,2,3,4,5,6-гекса-хлороциклогексана<br>гамма-изомер                | картофель            | 0,1        | 0,01                            |
|           |   |  | сах. свекла          | 0,1        |                                 |
|           |   |  | капуста              | 0,5        |                                 |
|           |   |  | ягоды лесные         | не доп.    |                                 |

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОВОЩЕЙ И БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР ПЕСТИЦИДАМИ

Продолжение таблицы 2.

|       |  |   |                      |         |        |
|-------|--|---|----------------------|---------|--------|
| 6.    | 2,4-Д аминная соль<br>(2,4-Д ДМА, 2,4-ДА)<br>Гербицид                    | 2,4-дихлорофенокси-уксусной кислоты<br>диметиламмониевая соль | все пищевые продукты | не доп. | 0,001* |
| 7.    | 2,4-Д бутиловый эфир<br>(бутапон)<br>Гербицид                            | 2,4-дихлорофенокси-уксусной кислоты<br>бутиловый эфир         | все пищевые продукты | не доп. |        |
| 8.    | ДДТ и его метаболиты<br>(фольбекс,<br>термические полоски)<br>Инсектицид | 1,1-ди(4-хлорфенил) 2,2,2-трихлорэтан                         | картофель            | 0,1     | 0,005  |
|       |  |   | овощи, фрукты        | 0,1     |        |
|       |  |   | сах. свекла          | 0,1     |        |
|       |  |   | зерно хлебных злаков | 0,02    |        |
|       |  |   | молоко               | 0,05    |        |
|       |  |   | яйца, мясо           | 0,1     |        |
|       |  |   | ягоды °              | 0,005   |        |
| сахар | 0,005  |   |                      |         |        |
| 9.    | Карбафос (мелатион,<br>ветиол, сумитокс,<br>фостион) Инсектицид          | 0,0-диметил-S-/1,2-<br>ди(этоксикарбонил)этил/дитио-фосфат    | капуста              | 0,5     | 0,02   |
|       |  |   | сахарная свекла      | 0,5     |        |
|       |  |   | столовая свекла      | 0,5     |        |
|       |  |   | огурцы, томаты       | 0,5     |        |
|       |  |   | бахчевые             | 0,5     |        |
|       |  |   | яблоки, айва         | 1,0     |        |
|       |  |   | груши                | 0,5     |        |
|       |  |   | хлеб                 | 1,0     |        |
| 10.   | Кельтан (дикофол,<br>хлорэтанол)<br>Инсектицид Акарицид                  | 1,1-бис(4-хлорофенил)-2,2,2-<br>трихлорэтанол                 | огурцы               | 1,0     | 0,025  |
|       |  |   | томаты 0             | 1,0     |        |
|       |  |   | баклажаны            | 1,0     |        |
|       |  |   | бахчевые             | 1,0     |        |
|       |  |   | яблоки               | 1,0     |        |
|       |  |   | земляника            | не доп. |        |

Продолжение таблицы 2.

|     |   |  |   |         |       |
|-----|---|--|---|---------|-------|
| 11. | Которан (флуометурон коттонекс) Гербицид                              | N,N-диметил-N-(3-трифторометил-фенил) мочевины   | семена хлопчатника                        | 0,1     | 0,03  |
|     |   |  | хлопковое масло                           | 0,1     |       |
|     |   |  | ячмень                                    | 0,5     |       |
| 12. | Метилмеркаптофос (диметон-метил, метасистокс) Инсектицид              | 0,0-диметил-0-(2-этилтиоатил)тиофосфат(271а) и 0,0-диметил-S(2-этиотиозил)тиофосфат (271б) | все пищевые продукты                      | не доп. | 0,005 |
| 13. | Метоксихлор (мезокс, марлат) Инсектицид                               | 1,1-ди(4-метоксифенил)-2-2,2-трихлорэтан   | картофель                                 | 0,3     | 0,1   |
| 14. | Метафос (вофатокс, паратион-метил, метацид, фолидол) Инсекто-акарицид | 0,0-диметил-0-(4-нитрофенил) тиофосфат   | все пищевые продукты                      | не доп. | 0,001 |
| 15. | Нитрофен (нитрохлор НИФ, ТОК) Гербицид                                | 4-нитро-2,4-дихлордифениловый эфир   | все пищевые продукты                      | не доп. | 0,006 |
| 16. | Прометрин (гезагард-50, капарол, селектин) Гербицид                   | 2-метилтио-4,6-бис-(изопропиламино)-симтриазин   | картофель                                 | 0,1     | 0,001 |
|     |   |  | морковь<br>сельдерей<br>петрушка<br>укроп | не доп. |       |
| 17. | Рамрод (нитицид, пропахлор, ацилид) Гербицид                          | N-(изопропил)-хлорацетанилид   | капуста                                   | 0,2     | 0,01  |
|     |   |  | лук                                       | 0,2     |       |
|     |   |  | чеснок                                    | 0,2     |       |
|     |   |  | зерно хлебных злаков и бобовых            | 0,3     |       |
|     |   |  | кукуруза                                  | 0,3     |       |
|     |   |  | соя                                       | не доп. |       |

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОВОЩЕЙ И БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР ПЕСТИЦИДАМИ

Продолжение таблицы 2.

|           |   |   |                    |         |       |
|-----------|---|---|--------------------|---------|-------|
| 18.       | Тиодан (эндосульфан, циклодан) Инсекто-акарицид   | 1,2,3,4,7,7-гексахлоробисцикло/2,2,1/гептан-2-диил-5,6-ди-(метилен) сульфат | огурцы             | не доп. | 0,002 |
|           |   |   | томаты             | не доп. |       |
|           |   |   | семена хлопч.      | 0,1     |       |
|           |   |   | хлопковое масло    | 0,05    |       |
| 19.       | Фосфамид (би-58, диметоат, рогор, перфектион) Инсекто-акарицид                                      | 0,0-диметил-S-(N-метилкарбамоилметил) дитиофосфат                           | капуста            | не доп. | 0,01  |
|           |   |   | свекла стол.       | 0,15    |       |
|           |   |   | огурцы             | 0,4     |       |
|           |   |   | томаты             | 0,4     |       |
| 20.       | Хлорат магния (магний хлорат) Дефолиант Десикант  | Хлорат магния   | картофель          | 0,4     | 0,05  |
|           |   |   | семена хлопч.      | 0,5     |       |
|           |   |   | хлопк. масло       | 0,5     |       |
|           |   |   | зерно хл. злаков   | 0,4     |       |
|           |   |   | рис                | 0,4     |       |
|           |   |   | соя                | 0,5     |       |
|           |   |   | соевое масло       | 0,5     |       |
|           |   |   | виноград           | 0,4     |       |
| 21.       | Хлорофос (трихлорофон, дилокс, диптерекс, негувон, рицифон, тугон, псороптол, диоксафос) Инсектицид | (1-гидрокси-2,2,2-трихлорэтил)-0,0-диметилфосфонат                          | зел. овощи         | 0,1     | 0,005 |
|           |   |   | перец сладкий      | 0,1     |       |
|           |   |   | капуста            | 0,1     |       |
|           |   |   | лук                | 0,05    |       |
|           |   |   | огурцы             | 0,1     |       |
|           |   |   | томаты             | 0,1     |       |
|           |   |   | морковь            | 0,05    |       |
|           |   |   | баклажаны, кабачки | 0,05    |       |
|           |   |   | бахчевые           | 0,1     |       |
| картофель | 0,1   |   |                    |         |       |

\*Наличие не допускается.

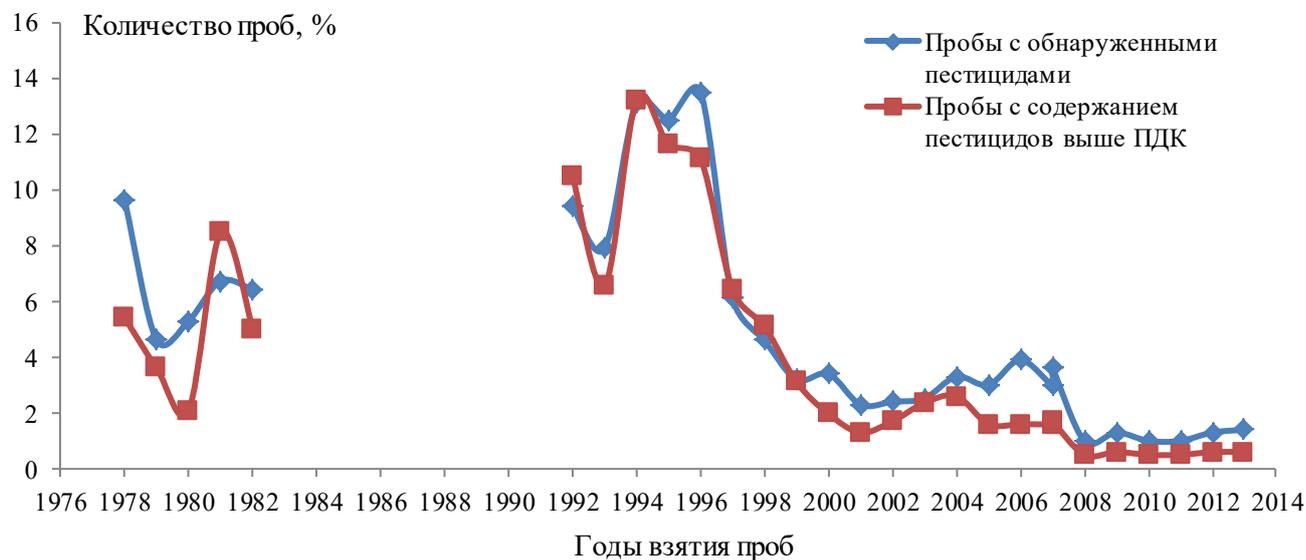
**Таблица 3.** Показатели проведенных исследований овощей и бахчевых культур на содержание пестицидов по Ошской области с 1978 по 2023 гг.**Table 3.** Indicators of studies of vegetables, melons and gourds for pesticides in the Osh region during the period 1978-2023.

| Годы | Количество проб и проведенных анализов |                             |      |                            |          |      |
|------|--|-----------------------------|------|----------------------------|----------|------|
|      | Всего проб                             | С обнаруженными пестицидами | В %  | Всего выполненных анализов | Выше ПДК | В %  |
| 1978 | 766                                    | 74                          | 9,6  | 1472                       | 79       | 5,4  |
| 1979 | 1093                                   | 50                          | 4,6  | 2480                       | 90       | 3,6  |
| 1980 | 302                                    | 16                          | 5,3  | 757                        | 16       | 2,1  |
| 1981 | 906                                    | 61                          | 6,73 | 1324                       | 112      | 8,46 |
| 1982 | 313                                    | 20                          | 6,4  | 676                        | 34       | 5,02 |
| 1992 | 414                                    | 39                          | 9,4  | 619                        | 65       | 10,5 |
| 1993 | 201                                    | 16                          | 7,9  | 339                        | 22       | 6,54 |
| 1994 | 571                                    | 75                          | 13,1 | 623                        | 81       | 13,2 |
| 1995 | 136                                    | 17                          | 12,5 | 189                        | 22       | 11,6 |
| 1996 | 96                                     | 13                          | 13,5 | 146                        | 17       | 11,1 |
| 1997 | 262                                    | 16                          | 6,11 | 280                        | 18       | 6,42 |
| 1998 | 302                                    | 14                          | 4,6  | 328                        | 17       | 5,1  |
| 1999 | 375                                    | 12                          | 3,2  | 386                        | 12       | 3,11 |
| 2000 | 204                                    | 7                           | 3,4  | 355                        | 7        | 1,97 |
| 2001 | 212                                    | 5                           | 2,3  | 383                        | 5        | 1,3  |
| 2002 | 184                                    | 4                           | 2,4  | 236                        | 4        | 1,7  |
| 2003 | 198                                    | 5                           | 2,52 | 254                        | 6        | 2,36 |
| 2004 | 214                                    | 7                           | 3,3  | 267                        | 7        | 2,6  |
| 2005 | 168                                    | 5                           | 3,0  | 430                        | 7        | 1,6  |
| 2006 | 231                                    | 9                           | 3,9  | 566                        | 9        | 1,6  |
| 2007 | 168                                    | 5                           | 3,0  | 430                        | 7        | 1,6  |
| 2007 | 383                                    | 14                          | 3,6  | 828                        | 14       | 1,7  |
| 2008 | 402                                    | 4                           | 1,0  | 822                        | 4        | 0,5  |
| 2009 | 310                                    | 4                           | 1,3  | 670                        | 4        | 0,6  |
| 2010 | 204                                    | 2                           | 1,0  | 422                        | 2        | 0,5  |
| 2011 | 188                                    | 2                           | 1,0  | 400                        | 2        | 0,5  |
| 2012 | 149                                    | 2                           | 1,3  | 330                        | 2        | 0,6  |
| 2013 | 146                                    | 2                           | 1,4  | 307                        | 2        | 0,6  |
| 2014 | 102                                    | 0                           | 0    | 174                        | 0        | 0    |
| 2015 | 98                                     | 5                           | 5,0  | 156                        | 0        | 0    |
| 2016 | 76                                     | 4                           | 5,3  | 102                        | 0        | 0    |
| 2017 | 61                                     | 4                           | 5,56 | 78                         | 0        | 0    |
| 2018 | 56                                     | 4                           | 7,14 | 74                         | 0        | 0    |
| 2019 | 47                                     | 2                           | 4,2  | 56                         | 0        | 0    |
| 2020 | 12                                     | 0                           | 0    | 15                         | 0        | 0    |
| 2020 | 13                                     | 0                           | 0    | 16                         | 0        | 0    |
| 2021 | 16                                     | 0                           | 0    | 21                         | 0        | 0    |
| 2022 | 21                                     | 0                           | 0    | 24                         | 0        | 0    |
| 2023 | 31                                     | 1                           | 3,22 | 43                         | 0        | 0    |

Примечание: с 1983 по 1991 взятие проб не проводилось.

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОВОЩЕЙ И БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР ПЕСТИЦИДАМИ

На рисунке 1 наглядно показана динамика выявленного содержания пестицидов выше ПДК по Ошской области с 1978 по 2013 гг. Видно, что наибольшее содержание пестицидов выше ПДК приходится на 1992–1998 гг., затем наблюдается его постепенное снижение.



**Рис 1.** Динамика содержания пестицидов (ХОП, ФОС и др.) выше ПДК по Ошской области с 1978 по 2013 гг.

**Fig. 1.** Dynamics of pesticide concentrations (OCPs, organophosphates, etc.) above the MPC in the Osh region from 1978 to 2013. Note: No sampling was carried out during the period 1983–1991.

Наблюдаемое увеличение содержания пестицидов выше ПДК с 1992 по 1997 годы, по-видимому, связано с тем, что после распада СССР население на территориях, где ранее выращивались хлопок и табак, т.е. в интенсивно загрязненных пестицидами местах, стало выращивать овощи и бахчевые культуры. С другой стороны, для сохранения урожая частными фермерами были использованы остатки ранее завезенных пестицидов против вредителей овощей и бахчевых культур.

Подробные данные по видам обнаруженных ядохимикатов в овощах и бахчевых культурах в период с 1978 по 2023 годы приведены в таблице 4.

Одновременно выше ПДК обнаруживались два, иногда три пестицида. Из таблицы 4 видно, что за исследуемый период наиболее высокий процент превышения ПДК составил: ХОП – 40,65% (1994 г.), ФОС - 18% (1995 г.), другие ядохимикаты – 11,32% (1995 г.). Процент обнаружения ФОС, включая положительные анализы, с 1999 года составляет единичные случаи, а с 2008 по 2023 гг. ФОС в овощах не выявлены. Это свидетельствует о быстром полураспаде ФОС в окружающей среде.

В то же время, по данным [3], обнаружение ХОП, не превышающее ПДК, достигает 87% случаев среди культур, выращенных на местах бывших хлопковых полей, ядохимикатных складов и агроаэроплощадок. В 1981 г. в овощах суммарная концентрация ХОП (т.е. положительные показатели и показатели, превышающие ПДК) составила 32,2% случаев [3].

**Таблица 4.** Видовая дифференциация пестицидов, выявленных с превышением ПДК в овощах и бахчевых культурах по Ошской области с 1978 по 2023 годы.**Table 4.** Differentiation of the types of pesticides detected at concentrations above MPC in vegetables, melons and gourds in the Osh region during the period 1978-2023.

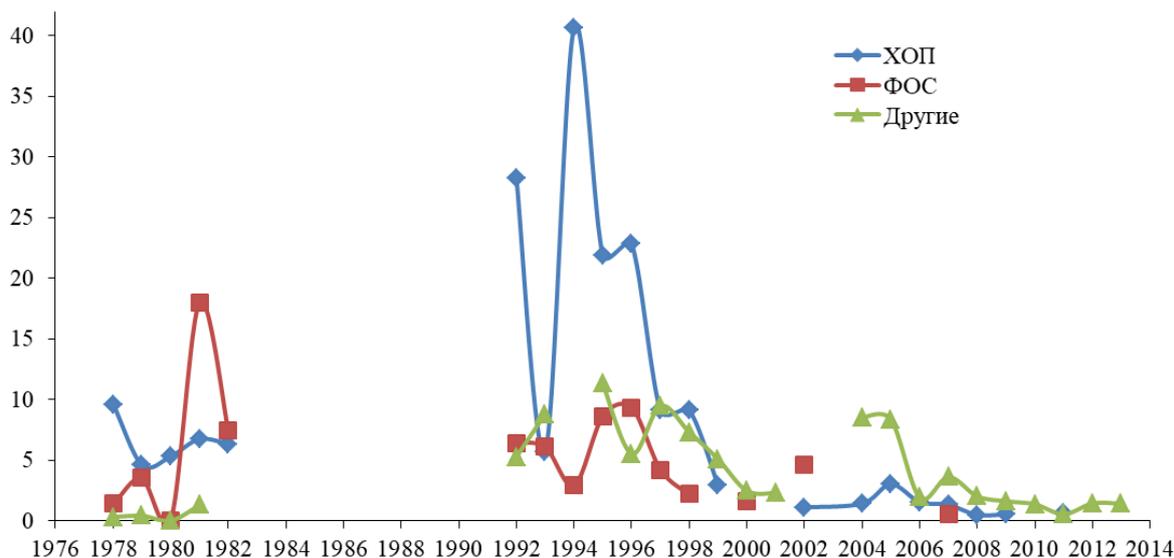
| Годы | ХОП                 |          |       | ФОС                 |          |      | Другие              |          |       |
|------|---------------------|----------|-------|---------------------|----------|------|---------------------|----------|-------|
|      | Анализы, количество | Выше ПДК | В %   | Анализы, количество | Выше ПДК | В %  | Анализы, количество | Выше ПДК | В %   |
| 1978 | 766                 | 74       | 9,6   | 205                 | 3        | 1,4  | 501                 | 2        | 0,3   |
| 1979 | 1093                | 50       | 4,6   | 937                 | 33       | 3,5  | 458                 | 2        | 0,4   |
| 1980 | 302                 | 16       | 5,3   | 188                 | 0        | 0    | 267                 | 0        | 0     |
| 1981 | 906                 | 61       | 6,73  | 270                 | 49       | 18   | 148                 | 2        | 1,3   |
| 1982 | 313                 | 20       | 6,3   | 189                 | 14       | 7,4  | 174                 | 0        | 0     |
| 1992 | 117                 | 33       | 28,2  | 436                 | 28       | 6,4  | 76                  | 4        | 5,26  |
| 1993 | 35                  | 2        | 5,7   | 247                 | 15       | 6,07 | 57                  | 5        | 8,8   |
| 1994 | 64                  | 26       | 40,65 | 311                 | 9        | 2,9  | 54                  | 5        | 9,2   |
| 1995 | 32                  | 7        | 21,9  | 104                 | 9        | 8,62 | 53                  | 6        | 11,32 |
| 1996 | 35                  | 8        | 22,8  | 43                  | 4        | 9,3  | 18                  | 1        | 5,5   |
| 1997 | 34                  | 3        | 9,1   | 119                 | 5        | 4,2  | 127                 | 12       | 9,45  |
| 1998 | 34                  | 3        | 9,1   | 138                 | 3        | 2,17 | 156                 | 14       | 7,3   |
| 1999 | 68                  | 2        | 2,9   | 121                 | 0        | 0    | 197                 | 10       | 5,07  |
| 2000 | 29                  | 0        | 0     | 122                 | 2        | 1,6  | 204                 | 5        | 2,45  |
| 2001 | 38                  | 0        | 0     | 115                 | 0        | 0    | 230                 | 5        | 2,3   |
| 2002 | 184                 | 2        | 1,1   | 44                  | 2        | 4,6  | 24                  | 0        | 0     |
| 2004 | 214                 | 3        | 1,4   | 6                   | 0        | 0    | 47                  | 4        | 8,5   |
| 2005 | 101                 | 3        | 3,0   | 43                  | 0        | 0    | 24                  | 2        | 8,33  |
| 2006 | 389                 | 6        | 1,54  | 168                 | 0        | 0    | 157                 | 3        | 1,91  |
| 2007 | 448                 | 6        | 1,3   | 187                 | 1        | 0,53 | 193                 | 7        | 3,6   |
| 2008 | 421                 | 2        | 0,47  | 201                 | 0        | 0    | 200                 | 2        | 2,0   |
| 2009 | 378                 | 2        | 0,53  | 165                 | 0        | 0    | 127                 | 2        | 1,6   |
| 2010 | 187                 | 0        | 0     | 87                  | 0        | 0    | 148                 | 2        | 1,35  |
| 2011 | 167                 | 1        | 0,6   | 45                  | 0        | 0    | 188                 | 1        | 0,53  |
| 2012 | 156                 | 0        | 0     | 34                  | 0        | 0    | 140                 | 2        | 1,42  |
| 2013 | 132                 | 0        | 0     | 36                  | 0        | 0    | 139                 | 2        | 1,4   |
| 2014 | 102                 | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 89                  | 0        | 0     |
| 2015 | 98                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 76                  | 0        | 0     |
| 2016 | 76                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 0                   | 0        | 0     |
| 2017 | 61                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 0                   | 0        | 0     |
| 2018 | 56                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 0                   | 0        | 0     |
| 2019 | 47                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 0                   | 0        | 0     |
| 2020 | 12                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 0                   | 0        | 0     |
| 2020 | 13                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 0                   | 0        | 0     |
| 2021 | 16                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 0                   | 0        | 0     |
| 2022 | 21                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 0                   | 0        | 0     |
| 2023 | 31                  | 0        | 0     | 0                   | 0        | 0    | 0                   | 0        | 0     |

Примечание: При превышении одного из показателей содержания пестицидов выше приведенных нормативных ПДК превышение считали выше ПДК. С 1983 по 1991 взятие проб не проводилось.

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОВОЩЕЙ И БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР ПЕСТИЦИДАМИ

В связи с тем, что ФОС в период с 2008 года по 2013 гг., не были выявлены, начиная с 2014 года, исследования овощей и бахчевых на ФОС не проводились, аналогичные исследования овощей и бахчевых на другие виды пестицидов не стали проводиться с 2016 года. В то же время исследования на выявление ХОП продолжались. ХОП обнаруживались в пробах, но в минимальных количествах (0,0001 мг/кг и следы), превышение ПДК обнаружено не было.

На рисунке 2 представлена динамика выявленного содержания различных видов пестицидов выше ПДК по Ошской области с 1978 по 2013 гг.



**Рис. 2.** Динамика выявленного содержания в овощах различных видов пестицидов выше ПДК по Ошской области с 1978 по 2013 гг. С 1983 по 1991 гг.

**Fig. 2.** Dynamics of the detected concentration levels (above MPC) of various types of pesticides in vegetables in the Osh region from 1978 to 2013.

Из рисунка 2 видно, что, начиная с 1992 по 1998 гг. в овощах из пестицидов значительно преобладали ХОП. С течением времени содержание ХОП и ФОС значительно снизилось, при этом преобладающими стали пестициды других видов вплоть до 2013 года.

В таблице 5 представлены результаты исследований на содержание пестицидов в различных овощах и бахчевых культурах в период с 1978 по 1981 гг. Как видно из таблицы 5, в условиях юга Кыргызстана наиболее высокий процент обнаружения пестицидов выше ПДК был в луке (44,3%), а в картофеле самый низкий – 4,92%. Во всех случаях были обнаружены пестициды, при этом превышение ПДК выявлено у 9 видов овощей из 13, т.е. почти у 70%.

В эти же годы для выращивания овощей и бахчевых культур выделялись поля, где не использовались ядохимикаты, организовывались специальные плодоовощные совхозы, поэтому процент обнаружения ХОП выше ПДК не был выявлен (табл. 5, чистая зона). Все продукты, подлежащие реализации, включая овощи, бахчевые и фрукты, проверялись на содержание ядохимикатов и нитратов и, в случае превышения ПДК, уничтожались на месте.

**Таблица 5.** Процент обнаружения пестицидов в разных овощах и бахчевых культурах в период с 1978 по 1981 гг.**Table 5.** Pesticide detection rate (%) in various vegetables, melons and gourds during the period 1978-1981.

| Название овощей    | В загрязненной пестицидами зоне |          | В чистой зоне |          |
|--------------------|---------------------------------|----------|---------------|----------|
|                    | % обнаружения                   | Выше ПДК | % обнаружения | Выше ПДК |
| В моркови          | 100                             | 32,1     | 23,1          | 0        |
| В луке             | 82,5                            | 44,3     | 25,3          | 0        |
| В картофеле        | 67,2                            | 4,92     | 5,1           | 0        |
| В болгарском перце | 55,5                            | 33,3     | 13,1          | 0        |
| В помидорах        | 36,6                            | 27,3     | 1,2           | 0        |
| В огурцах          | 33                              | 22       | 1,2           | 0        |
| В чесноке          | 35,7                            | 14,3     | 0             | 0        |
| В капусте          | 44,0                            | 11,1     | 0             | 0        |
| В редьке           | 31,2                            | 6,25     | 0             | 0        |
| В репе             | 66,7                            | 0        | 0             | 0        |
| В укропе           | 33,3                            | 0        | 0             | 0        |
| В тыкве            | 12,0                            | 0        | 0             | 0        |
| В редисе           | 9,1                             | 0        | 0             | 0        |

Данные по проценту обнаружения пестицидов по видам в овощах и их сравнение с литературными данными в эти же годы представлены в таблице 6.

**Таблица 6.** Доля пестицидов, обнаруженных в разных овощах в 1978–1981 гг.**Table 6.** The percentage of pesticides detected in different vegetables in 1978–1981.

| № | Виды пестицидов | Частота обнаружения, % из [5]* | Частота обнаружения, % | Частота обнаружения выше ПДК, % |
|---|-----------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------------|
|   | В моркови       |                                |                        |                                 |
|   | ДДТ             | <b>69,9</b>                    | 21,9                   | 21,9                            |
|   | ГХЦГ            | <b>60</b>                      | 46,3                   | 9,4                             |
|   | ФОП             | -**                            | 44,4                   | 0                               |
|   | Другие          | -                              | 0                      | 0                               |
|   | В луке          |                                |                        |                                 |
|   | ДДТ             | <b>34,8</b>                    | 22,7                   | 10,3                            |
|   | ГХЦГ            | <b>39,1</b>                    | 22,7                   | 0                               |
|   | ФОП             | -                              | 61,02                  | 0                               |
|   | Другие          | -                              | 0                      | 0                               |
|   | В картофеле     |                                |                        |                                 |
|   | ДДТ             | <b>24,0</b>                    | 0                      | 0                               |
|   | ГХЦГ            | <b>52,0</b>                    | 82,3                   | 0                               |
|   | ФОП             | -                              | 6,8                    | 0                               |
|   | Другие          | -                              | 0                      | 0                               |
|   | В помидорах     |                                |                        |                                 |

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОВОЩЕЙ И БАХЧЕВЫХ КУЛЬТУР ПЕСТИЦИДАМИ

|  |                    |   |      |   |
|--|--------------------|---|------|---|
|  | ДДТ                | - | 0    | 0 |
|  | ГХЦГ               | - | 27,3 | 0 |
|  | ФОП                | - | 0    | 0 |
|  | Другие             | - | 0    | 0 |
|  | В огурцах          |   |      |   |
|  | ХОП и другие       | - | 0    | 0 |
|  | В капусте          |   |      |   |
|  | ГХЦГ               | - | 5,55 | 0 |
|  | ФОП                | - | 14,3 | 0 |
|  | В репе             |   |      |   |
|  | ГХЦГ               | - | 40,0 | 0 |
|  | ФОП                | - | 40,0 | 0 |
|  | В болгарском перце |   |      |   |
|  | ГХЦГ               | - | 22,2 | 0 |
|  | В баклажане        |   |      |   |
|  | ГХЦГ               | - | 50,0 | 0 |
|  | В чесноке          |   |      |   |
|  | ГХЦГ               | - | 8,2  | 0 |
|  | В редьке           |   |      |   |
|  | ГХЦГ               | - | 25,0 | 0 |

\* Данные исследований, проведенных в 2004 году в Ошской области [5].

\*\* Нет данных.

Как видно из таблицы 6, содержание ДДТ и ГХЦГ выше ПДК выявлены только в моркови и луке. В остальных овощах превышение ПДК не наблюдалось. Содержание пестицидов в тех же овощах в 1990-х годах было аналогично вышеуказанным показателям в предыдущие годы.

Для сравнения в таблице 6 представлены результаты исследований, проведенных в 2004 году в рамках Национального плана выполнения Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях [4]. Видно, что данные 2004 года довольно значительно превышают аналогичные показатели в период 1978–1981 гг. Это требует уточнения и проведения дополнительных исследований.

Результаты исследований, проведенных в период 2010–2013 гг. показывают, что частота обнаружения пестицидов с содержанием их выше ПДК встречается только для других видов пестицидов.

Возможно, такая разница выявления пестицидов в некоторых видах овощей связана с особенностями почвенного слоя, гумуса и видами произрастающих растений. Например, на юге Кыргызстана преобладает выращивание желтой моркови, которая менее богата каротином, относящимся к липотропным соединениям в отношении ХОП.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, содержание пестицидов в овощах и бахчевых культурах в условиях юга Кыргызстана в последние годы значительно снизилось, причем с 2008 г. не обнаруживаются ФОС, что, по-видимому, связано с коротким периодом их разложения в окружающей среде.

Содержание пестицидов выше ПДК в овощах и бахчевых культурах не выявлено (ХОП с 2012 г., других видов пестицидов с 2014 г.).

Наиболее высокий процент обнаружения пестицидов выше ПДК в условиях юга Кыргызстана обнаружен в луке, моркови и наиболее низкий - в картофеле, что противоречит другим полученным данным, приведенным в литературе, и требует дальнейшего детального исследования.

### *КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### *CONFLICT OF INTERESTS:*

*The authors declare no conflict of interests.*

Список литературы:

1. Studying the impact of POPs on human health and the environment. National Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Bishkek. 2007. P. 57-63. (in Kyrg.).
2. Zhizhun Guo, Huiling Qiu, Lingling Wang, Lijun Wang, Chonggang Wang, Meng Chen, Zhenghong Zuo. (2017). Association of serum organochlorine pesticides concentrations with reproductive hormone levels and polycystic ovary syndrome in a Chinese population *Chemosphere*. 171, 595–600. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.127>.
3. Тойчуев Р.М., Сайтов Ж.К., Токторалиев Б.А. и соавт. (1996). *Содержание пестицидов в окружающей среде, продуктах питания и в биосредах*. Сборник научных трудов ОШГУ. Естественные науки. Выпуск 1. Ош. С.172–174.
4. Тойчуев Р.М., Паизова З.М., Тойчуева Г.Р. (2007). Загрязнение продуктов питания растительного происхождения ядохимикатами в условиях юга Кыргызстана. Международная научно-практическая конференция «Адышевские чтения. Современные проблемы разрушения озонового слоя и изменения климата». Известия ОшТУ. №1. С.45-50.
5. Национальный план выполнения Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях. Бишкек, 2006. 82 с.
6. Тойчуева, А.У., Сакибаев, К.Ш., Пайзилдаев, Т.Р., Жилова, Л.В., Тойчуев, Р.М. (2021). Грудное молоко как биологический маркер для определения загрязнения окружающей среды хлорорганическими пестицидами в условиях юга Кыргызстана. *Химическая безопасность*, 5(1), 215–236. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19014>.
7. Спыну И., Антонович Е.А., Врочинский К.К. и др. (1970). *Накопление и циркуляция пестицидов в объектах внешней среды. Гигиеническое значение накопления и циркуляции стойких пестицидов. Вопросы гигиены и токсикологии пестицидов. Труды Научной сессии Академии Медицинских Наук СССР (24-26 августа 1967 г., Кишинев). Под редакцией академика АМН СССР Г.В. Выгодчикова и академика АМН СССР Л.И. Медведя*. М.: Медицина. - С. 212-217.
8. Медведь Л.И., Фудель-Осипова С.И., Хайкина Б.И. и др. (1970). Современное представление о потенциальной и реальной опасности ДДТ. *Вопросы гигиены и токсикологии пестицидов. Труды научной сессии Академии Медицинских Наук СССР (24-26 августа 1967 г., Кишинев.) Под ред. академика АМН СССР Г.В. Выгодчикова и академика АМН СССР Л.И. Медведя*. М.: Медицина. С.75–79.
9. Doolotkeldieva, T., Konurbaeva, M., Bobusheva, S. (2023). In situ implementation of trials on microbiological remediation of POPs contaminated soils in Kyrgyzstan (SUMB). 14<sup>th</sup> *International HCH and pesticides forum book 2023*. Zaragoza, Spain. P. 69.

[https://www.hchforum.com/wp-content/uploads/2023/03/14-Foro-HCH-and-Pesticides-indices\\_1.pdf](https://www.hchforum.com/wp-content/uploads/2023/03/14-Foro-HCH-and-Pesticides-indices_1.pdf).

10. Doolotkeldieva, T., Konurbaeva, M., Bobusheva, S. (2023). Application of the method of phytoremediation of pesticide contaminated soils in a field experimental plot in Chim-Korgon village. *14<sup>th</sup> International HCH and pesticides forum book 2023*. Zaragoza, Spain. P. 40. [https://www.hchforum.com/wp-content/uploads/2023/03/14-Foro-HCH-and-Pesticides-indices\\_1.pdf](https://www.hchforum.com/wp-content/uploads/2023/03/14-Foro-HCH-and-Pesticides-indices_1.pdf).
11. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде» (Москва, 1977), дополненных инструкцией №1112-73, с 1993 года по Методическим указаниям по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде». М.: Колос. 1992.
12. Максимально допустимые уровни содержания пестицидов в пищевых продуктах и методы их определения (утв. заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 30 декабря 1987 г. N 4540-87) (с изменениями и дополнениями). Москва, 1987.
13. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах, внешней среде, Госкомиссия, М., 1977, сб. VIII, с.192.

#### References:

1. Studying the impact of POPs on human health and the environment. National Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Bishkek. 2007. P. 57-63. (in Kyrg.).
2. Zhizhun Guo, Huiling Qiu, Lingling Wang , Lijun Wang , Chonggang Wang, Meng Chen , Zhenghong Zuo. (2017). Association of serum organochlorine pesticides concentrations with reproductive hormone levels and polycystic ovary syndrome in a Chinese population *Chemosphere*. 171, 595–600. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.127>.
3. Toichuev, R.M., Saitov, Zh.K., Toktoraliev, B.A. et al. (1996). *Pesticide concentration levels in the environment, foodstuff and biological media*. Collection of scientific papers of the Osh State University. Natural Sciences. Issue 1. Osh. (pp. 172–174) (in Russ.).
4. Toichuev, R.M., Paizova, Z.M., Toichueva, G.R. (2007). Contamination of food products of plant origin with pesticides in southern Kyrgyzstan. *International scientific and practical conference “Adyshev Readings. Modern problems of ozone layer depletion and climate change.”* News of the OshTU. No. 1. P. 45-50 (in Russ.).
5. National plan for the implementation of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Bishkek, 2006. 82 p. (in Russ.).
6. Toichueva, A.U., Sakibaev, K.S., Paizildaev, T.R., Zhilova, L.V., & Toichuev, R.M. (2021). Breast milk as a biological marker for determining the pollution of the environment with organochlorine pesticides in southern Kyrgyzstan. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 5(1), 215–236. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19014>. (in Russ.).
7. Spinu, I., Antonovich, E.A., Vrochinsky, K.K. et al. (1970). *Accumulation and circulation of pesticides in environmental objects. Hygienic importance of accumulation and circulation of persistent pesticides. Issues of hygiene and toxicology of pesticides. Proceedings of the Scientific Session of the USSR Academy of Medical Sciences (August 24-26, 1967, Chisinau)*. Ed. by G.V. Vygodchikov, Academician of the USSR Academy of Medical Sciences and L.I. Medved, Academician of the USSR Academy of Medical Sciences. M.: Medicine. – (pp. 212-217) (in Russ.).
8. Medved, L.I., Fudel-Osipova, S.I., Khaikina, B.I. et al. (1970). Modern understanding of the potential and real dangers of DDT. *Issues of hygiene and toxicology of pesticides. Proceedings of the scientific session of the Academy of Medical Sciences of the USSR (August 24-26, 1967, Chisinau)* Ed. by G.V. Vygodchikov, Academician of the USSR Academy of Medical Sciences and L.I. Medved, Academician of the USSR Academy of Medical Sciences. M.: Medicine. (pp.75–79) (in Russ.).

9. Doolotkeldieva, T., Konurbaeva, M., Bobusheva, S. (2023). In situ implementation of trials on microbiological remediation of POPs contaminated soils in Kyrgyzstan (SUMB). 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL HCH AND PESTICIDES FORUM BOOK 2023. p.69.  
[https://www.hchforum.com/wp-content/uploads/2023/03/14-Foro-HCH-and-Pesticides-indices\\_1.pdf](https://www.hchforum.com/wp-content/uploads/2023/03/14-Foro-HCH-and-Pesticides-indices_1.pdf).
10. Doolotkeldieva, T., Konurbaeva, M., Bobusheva, S. (2023). Application of the method of phytoremediation of pesticide contaminated soils in a field experimental plot in Chim-Korgon village. 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL HCH AND PESTICIDES FORUM BOOK 2023. p.40.  
[https://www.hchforum.com/wp-content/uploads/2023/03/14-Foro-HCH-and-Pesticides-indices\\_1.pdf](https://www.hchforum.com/wp-content/uploads/2023/03/14-Foro-HCH-and-Pesticides-indices_1.pdf).
11. Methods for detecting micro quantities of pesticides in food, feed and the external environment" (Moscow, 1977), supplemented by instruction No. 1112-73, since 1993, on Methodological guidelines for detecting micro quantities of pesticides in food, feed and the external environment."M.: Kolos. 1992. (in Russ.).
12. Maximum permissible concentration levels of pesticides in food products and methods for their detection" (approved by the Deputy Chief State Sanitary Inspector of the USSR on December 30, 1987 N 4540-87) (with amendments and additions). Moscow, 1987. (in Russ.).
13. Guidelines for detecting micro quantities of pesticides in food, feed, and the external environment, State Commission, M., 1977, collection VIII, p. 192. (in Russ.).



## Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 544.473:547.322

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26011

**Диоксид углерода в атмосфере. Пути снижения его концентрации**

*П. С. Хомякова<sup>1,2</sup>✉, У. С. Глебездина<sup>1,2</sup>, Д. Р. Нигматуллин<sup>1</sup>, О. С. Морозова<sup>1</sup>,  
Е. С. Васильев<sup>1</sup>, И. И. Морозов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: [khomiakova.polina@yandex.ru](mailto:khomiakova.polina@yandex.ru)

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 05.04.2024 г.; после доработки: 20.05.2024 г.; принята в печать: 28.05.2024 г.

**Аннотация** – Ежегодное увеличение выбросов CO<sub>2</sub> продолжает прогрессировать и приводит к изменению климата. Для достижения целей, поставленных в Парижском климатическом соглашении, необходимы меры по улавливанию CO<sub>2</sub> в дополнение к сокращению выбросов углекислого газа. В статье описываются и обсуждаются современные методы улавливания CO<sub>2</sub>. Уделено внимание проблемам естественных путей поглощения CO<sub>2</sub> морской водой и в процессе фотосинтеза. Подробно рассмотрены технологии улавливания двуокиси углерода на промышленных предприятиях, основанные на абсорбции CO<sub>2</sub> водными растворами различных аминов. Представлен раздел по токсичности аминов и продуктов их трансформации в атмосфере. Проведена оценка времени жизни аминов в атмосфере. Приведены схемы атмосферных реакций метиламинов, диметиламинов и триметиламинов.

*Ключевые слова:* углекислый газ, парниковый эффект, аминное улавливание CO<sub>2</sub>, время жизни токсичных аминов в воздухе.

## Monitoring soil, air, water status

UDC 544.473:547.322

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26011

**Carbon dioxide in the atmosphere, problems of reducing its concentration**

*Polina S. Khomiakova<sup>1,2</sup>✉, Ulyana S. Glebezina<sup>1,2</sup>, Danil R. Nigmatullin<sup>1</sup>,  
Olga S. Morozova<sup>1</sup>, Evgeniy S. Vasilev<sup>1</sup>, and Igor I. Morozov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: [khomiakova.polina@yandex.ru](mailto:khomiakova.polina@yandex.ru)

<sup>2</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Received: April 5, 2024; Revised: May 20, 2024; Accepted: May 31, 2024

**Abstract** – The annual increase in CO<sub>2</sub> emissions continues to progress and leads to climate change. To achieve the goals set in the Paris Climate Agreement, measures to capture CO<sub>2</sub> are needed in addition to reducing carbon dioxide emissions. This article describes and discusses

modern CO<sub>2</sub> capture methods. Attention is paid to the problems of natural ways of CO<sub>2</sub> absorption by sea water and in the process of photosynthesis. The technologies for capturing carbon dioxide in industrial enterprises, based on the absorption of CO<sub>2</sub> by aqueous solutions of various amines, are considered in detail. A section on the toxicity of amines and their transformation products in the atmosphere is presented. The lifetime of amines in the atmosphere was assessed. Schemes of atmospheric reactions of methylamines, dimethylamines and trimethylamines are given.

*Keywords:* carbon dioxide, greenhouse effect, amine capture of CO<sub>2</sub>, lifetime of toxic amines in the air.

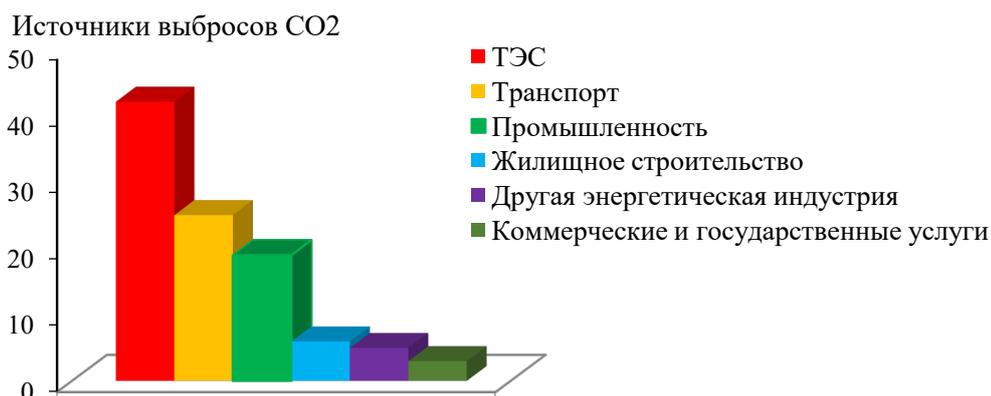
## ВВЕДЕНИЕ

Основываясь на последних данных, полученных в обсерватории Мауна Лоа [1], концентрация CO<sub>2</sub> в воздухе в последнее время стремительно увеличивается, достигнув 421 ppm в 2024 году.

Углекислый газ играет важную роль в регуляции теплового баланса Земли, задерживая часть теплового излучения от ее поверхности. Увеличение содержания углекислого газа в атмосфере приводит к ряду негативных последствий, включая повышение средней температуры планеты, изменение климатических условий, подъем уровня океана и другие экологические и социально-экономические проблемы.

Со времени промышленной революции XIX века уровень антропогенных выбросов парниковых газов в атмосферу непрерывно возрастал и, чтобы предотвратить дальнейшее усиление глобального потепления, необходимо принять меры по снижению концентрации углекислого газа в атмосфере. Этого можно добиться за счет целенаправленного сокращения выбросов CO<sub>2</sub>. [2]

На рисунке 1 представлены данные по распределению выбросов CO<sub>2</sub> в мире в 2018 году, приведенные Международным энергетическим агентством (International Energy Agency).



*Рис. 1.* Доля выбросов CO<sub>2</sub> от различных источников в 2018 году [3].

*Fig.1.* Share of CO<sub>2</sub> emissions from various sources worldwide in 2018 [3].

Из этой диаграммы видно, что основными источниками углекислого газа являются теплоэлектростанции (ТЭС) (42%), затем идет транспорт (25%) и промышленность (19%), на остальные источники в сумме приходится 14%.

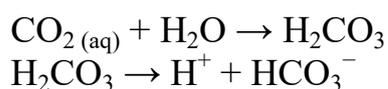
В настоящее время научные исследования направлены на разработку и усовершенствование технологий, позволяющих улавливать, использовать и хранить двуокись углерода (технологии Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS)) для снижения суммарного антропогенного вклада в его выбросы. В ближайшие годы можно ожидать кратного роста CCUS-проектов во всем мире. [4]

В данной работе рассмотрены естественные пути поглощения диоксида углерода из атмосферы, такие как: растворение газа в морской воде и фотосинтез, а также эффективные абсорбционные системы с абсорбентами на основе аминов, которые интенсивно используются в последнее десятилетие во многих странах.

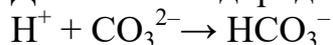
Целью работы является обсуждение проблем, связанных со снижением концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере, с акцентом на токсичность аминов и продуктов их трансформации в атмосфере.

### Естественные пути поглощения углекислого газа

**Океаны** играют важную роль в поглощении углекислого газа, благодаря его растворимости в воде. Растворение углекислого газа в водной среде происходит инертно и, поэтому медленно. С ростом концентрации  $\text{CO}_2$  в океане образуется угольная кислота:



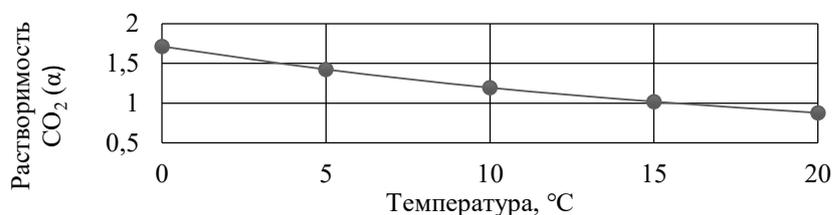
Далее ион водорода вступает в реакцию с карбонат-ионом:



Наблюдения за средним уровнем рН воды в океанах с 1950 по 2020 год показали, что он снизился с 8,15 до 8,05 [5, 6].

Процесс растворения  $\text{CO}_2$  обратим, и зависит от давления, температуры и концентрации газа. При стандартных условиях ( $25^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм) диоксид углерода растворяется в воде примерно до 1,7 грамм на литр.

На рисунке 2 представлена зависимость растворимости  $\text{CO}_2$  в воде от температуры. Видно, что понижение температуры способствует увеличению растворимости. Увеличение давления также приводит к увеличению растворимости.



**Рис. 2.** Зависимость растворимости  $\text{CO}_2$  в воде от температуры ( $\alpha$  – коэффициент абсорбции, равный приведенному к нормальным условиям объему газа ( $\text{m}^3$ ), поглощенному  $1 \text{ m}^3$  воды. [7].

**Fig. 2.** Dependence of  $\text{CO}_2$  solubility in water on temperature ( $\alpha$  – absorption coefficient equal to the volume of gas reduced to normal conditions ( $\text{m}^3$ ) absorbed by  $1 \text{ m}^3$  of water [7].

Несмотря на длительность процессов исследований растворимости  $\text{CO}_2$  в морской воде было проведено лишь несколько таких измерений при

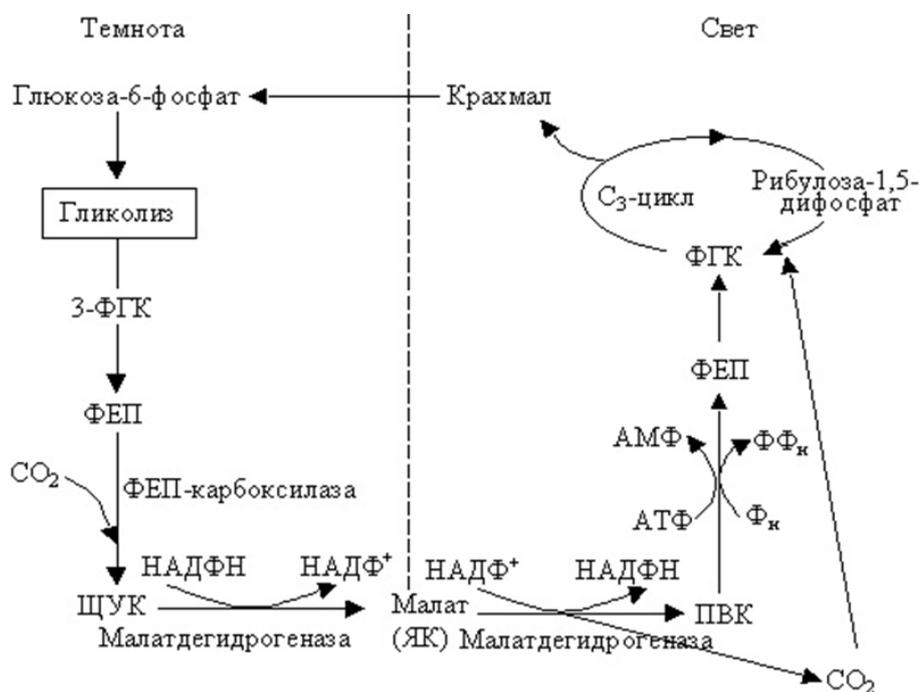
парциальном давлении газа 101,3 кПа. С момента первых измерений большинство авторов предпочитали экстраполировать данные, основанные на растворимости диоксида углерода в водных растворах хлорида натрия. В работе [8] проанализированы составы равновесных растворов с помощью инфракрасной спектроскопии, а авторы исследования [9] использовали гравиметрическое определение. Данные этих работ расходятся на целых 3,8% при более высоких температурах и солености.

Главная проблема в таких измерениях заключается в том, что для углекислого газа отклонение от приближения идеального газа намного превышает точность, с которой можно измерить его растворимость. Измерения проведенные авторами работ [9] и [10] показали, что значения растворимости в искусственной морской воде обычно занижены и составляют в среднем 6%.

**В процессе фотосинтеза** диоксид углерода трансформируется, преобразуя световую энергию в химическую энергию, запасая её в виде образования глюкозы.

В цикле Кальвина [11] углекислый газ из атмосферы преобразуется в органические молекулы. Этот процесс не требует света и происходит в строме хлоропластов. Кислород, образующийся в результате фотолиза воды, выделяется в атмосферу.

Общую схему фотосинтеза можно представить следующим образом:



**Рис 3.** Фотосинтез в темновую и световую фазы [11].

**Fig 3.** Photosynthesis in the dark and light phases [11].

Поглощение углекислого газа листьями и его преобразование в сахара посредством фотосинтеза является основой жизни. Примерно 25% выбросов диоксида углерода ассимилируется наземными экосистемами, что способствует понижению концентрации парниковых газов в атмосфере [12].

Уменьшение концентрации  $\text{CO}_2$  в результате поглощения лесной растительностью является очень важным. Но в перспективе этот вклад скорее всего будет понижаться в связи с уменьшением площадей лесных массивов.

Для контроля изменений климата необходимы детальные знания процессов улавливания  $\text{CO}_2$  в атмосфере в результате фотосинтеза.

Современное производство и использование энергии приводит к значительным выбросам углекислого газа, что увеличивает его концентрацию в атмосфере, которая превышает естественное поглощение  $\text{CO}_2$  морской водой и в процессах фотосинтеза.

### Способы и технологии улавливания $\text{CO}_2$

Углекислый газ может быть выделен с помощью различных методов или процессов [13, 14]:

- **Кислородное сжигание.** Топливо сжигается в среде кислорода и рециркулируемого  $\text{CO}_2$ . После исключения  $\text{NO}_x$  получение  $\text{CO}_2$  сводится к относительно простому процессу конденсации воды из дымовых газов, состоящих в основном из  $\text{CO}_2$  и водяного пара.
- **Улавливание перед сжиганием.** Используется на электростанции с комбинированным циклом с интегрированной (внутрицикловой) газификацией. Диоксид углерода улавливается из потока топливного газа под давлением.
- **Улавливание в химическом цикле.** Использование кальциевых или высокотемпературных химических циклов с оксидами металлов в качестве носителя кислорода.
- **Улавливание после сжигания.** Является наиболее широко применяемым подходом. Большинство таких технологий улавливания, представляют собой абсорбционные системы с абсорбентами на основе аминов. Дополнительные технологии, относящиеся к категории улавливания после сжигания, включают адсорбцию на твердом сорбенте (цеолиты, активированный уголь и др.), топливные элементы, способные концентрировать  $\text{CO}_2$ , включая топливные элементы с расплавленным карбонатом натрия и калия и мембранное разделение.

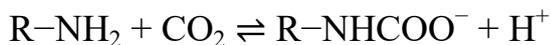
Цель состоит в том, чтобы максимально избирательно удалить нужный компонент из газовой фазы через процесс сорбции. При адсорбции компонент газовой фазы поглощается жидким или твердым сорбентом.

Поглощение может происходить в результате физической или химической абсорбции [15]. Для отделения  $\text{CO}_2$  наиболее часто используемыми методами являются методы химической абсорбции. Основным преимуществом химического поглощения является высокая чистота потока продукта, содержащего диоксид углерода (более 99%  $\text{CO}_2$ ).

### Абсорбция $\text{CO}_2$ аминами

Очистка аминами – это традиционный промышленный метод отделения  $\text{CO}_2$ . Для этой процедуры обычно используется моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА). В этом процессе

очищаемый газ поступает в контейнер при повышенном давлении. В него распыляются мелкодисперсные капли аминового поглотителя. Диоксид углерода сначала растворяется в воде, а затем в результате химической реакции связывается, например, с МЭА. Таким образом, оставшийся газ очищается от  $\text{CO}_2$  [15].



После улавливания  $\text{CO}_2$  аминовыми растворами происходит отделение аминов от диоксида углерода и возвращение их в технологический цикл.

Непрерывная система очистки отходящих газов, используемая для удаления  $\text{CO}_2$  из потока дымовых газов, приведена на рисунке 4.

Отходящий газ от угольной электростанции поступает в абсорбционную колонну-абсорбер (1). На рис. 3  $\text{CO}_2$  представлен черными частицами, а другие компоненты в дымовом газе, главным образом азот и водяной пар, представлены зелеными частицами. Смесь воды и амина (синие частицы) входит в верхнюю часть абсорбера (2), и амин реагирует с  $\text{CO}_2$  внутри абсорбера с образованием карбонатной соли (3). Очищенный газ покидает верх абсорбера (4), а карбонатная соль выходит из абсорбера (5) и переносится в стриппер (6). Горячий амин из ребойлера (7) поступает в стриппер, заставляя карбонатную соль нагреваться. В результате карбонатная соль реагирует с чистым  $\text{CO}_2$  и чистым амином (8). Амин, образовавшийся в десорбере, переносится в ребойлер, где он нагревается и переносится в стриппер (8) или рециркулируется в абсорбер (9). Чистый  $\text{CO}_2$ , образовавшийся в абсорбере (10), сжимается и транспортируется (11) к месту хранения.

Технология с использованием аминов представляет собой перспективное решение для снижения уровня  $\text{CO}_2$  в атмосфере, что в свою очередь способствует смягчению климатических изменений и достижению глобальных целей по сокращению выбросов парниковых газов.

Во всем мире проводятся исследования по оптимизации и усовершенствованию аминовых технологий и снижению энергозатрат при их использовании. [16–17]

**Соли аминокислот** являются хорошей альтернативой аминам. Для повышения растворимости аминокислоты нейтрализуют сильным основанием, например, гидроксидом натрия или калия. В качестве сорбента можно использовать непосредственно соль аминокислоты [4]. Преимущество использования аминокислот в том, что они устойчивы к окислительному и термическому разложению. Кроме того, они обладают низкой токсичностью [13].

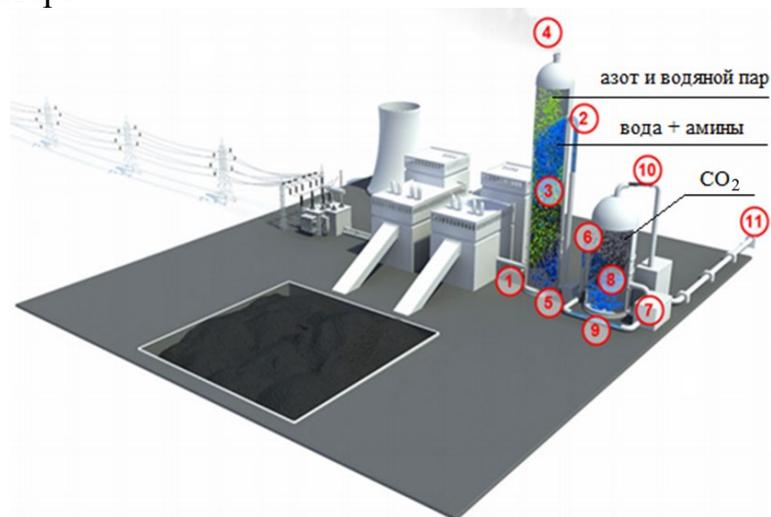
В работе [18] соли N-замещенных аминокислот в полиэтиленгликоле обратимо поглощают углекислый газ в соотношении 1:1. Считается, что карбаминовая кислота является абсорбированной формой  $\text{CO}_2$ , что было подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопии *in situ*, а также расчетами DFT. Захваченный  $\text{CO}_2$  может быть преобразован непосредственно в оксазолидиноны и, таким образом, можно избежать десорбции  $\text{CO}_2$ .

**Карбонаты** представляют еще одну возможность химического поглощения. Скорость реакции поглощения диоксида углерода ограничена

скоростью образования гидрокарбоната [4]. Реакции, происходящие в водных растворах карбонатов:



Щелочные растворы солей, такие как раствор карбоната калия и раствор карбоната натрия, в основном используются для отделения  $\text{CO}_2$  из-за их основного характера.



**Рис 4.** Технологическая схема улавливания образующегося при сжигании  $\text{CO}_2$  методом аминовой очистки.

**Fig. 4.** Scheme for capturing  $\text{CO}_2$  generated during fuel combustion based on amine technologies.

### **Токсичность аминов и продуктов их трансформации в атмосфере**

При использовании аминовой очистки от  $\text{CO}_2$  незначительная часть аминов будет попадать в атмосферу. При деградации аминов в результате атмосферных процессов образуется множество продуктов, значительная часть которых может быть еще более токсичной, чем сам амин. Поэтому важно определить опасность применения этой технологии для окружающей среды.

Экологические проблемы, возникающие при аварийной ситуации, связаны с выбросом аминов в атмосферу. Первичные алифатические амины оказывают разъедающее действие на кожу и раздражают слизистые оболочки. Алифатические амины поражают нервную систему, вызывают нарушения проницаемости стенок кровеносных сосудов и клеточных мембран, функций печени и развитие дистрофии [19, 20].

Поэтому очень важно оценить время жизни аминов в атмосфере. Как известно, основным окислителем органических соединений в атмосфере служит гидроксильный радикал  $\text{OH}\cdot$  и атомарный хлор  $\text{Cl}$  [21–23].

Доминирующая роль гидроксильного радикала в фотохимии тропосферы сделала необходимым уточнение его содержания в атмосфере. В [21] проведена критическая оценка методов измерений и рассмотрены зарегистрированные концентрации  $\cdot\text{OH}$  в окружающем воздухе. Обсуждены фотохимические модели, используемые для прогнозирования концентраций  $\cdot\text{OH}$ , и проводится сравнение измеренных и смоделированных концентраций. Тропосферные концентрации в диапазонах  $(0,5-5) \cdot 10^6$   $[\text{OH}] \text{ см}^{-3}$  среднее дневное значение

(измерения) и в расчетах предполагается, что суточные концентрации равны  $(0,3-3) \cdot 10^6 \cdot [\text{OH}] \text{ см}^{-3}$ . Модельные исследования показывают, что сезонные колебания концентрации  $\text{OH}$  меняются примерно в 3 раза. Средняя концентрация  $\cdot\text{OH}$  в тропосфере в Северном полушарии [22], составляющая около  $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ , что не противоречит имеющейся фотокинетической информации.

В исследовании [23] оценены атмосферные концентрации атома хлора  $\text{Cl}$ , радикала монооксида хлора  $\text{ClO}\cdot$  и гидроксильного радикала  $\cdot\text{OH}$  в прибрежно-морском пограничном слое. Используется стационарный подход к их концентрациям в равновесии с другими химическими веществами атмосферы. Весной 1999 года на четырех объектах на Тайване были проведены измерения микроэлементов в атмосфере -  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_3$ . Результаты показывают, что концентрации атома  $\text{Cl}$  и радикалов  $\text{ClO}\cdot$  и  $\cdot\text{OH}$  значительно снижаются с увеличением облачности. Рассчитанные средние дневные концентрации  $\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}\cdot$  и  $\cdot\text{OH}$  составляют  $3 \cdot 10^5$ ,  $1 \cdot 10^7$  и  $6 \cdot 10^5$  молекул/ $\text{см}^3$  соответственно. Из-за высокой реакционной способности  $\text{Cl}$  по отношению к углеводородам и уровня его концентрации, конкурирующего с уровнем  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$  в этих случаях должен быть значительным поглотителем углеводородов.

### Время жизни аминов в атмосфере

Зная усредненные концентрации гидроксильных радикалов [24–33], атомов хлора [30] и соответствующие константы скорости их реакций с аминами, можно оценить время жизни аминов, попавших в атмосферу.

**Таблица 2.** Оценка времени жизни аминов в атмосфере в реакции с гидроксильными радикалами.  
Расчетная дневная концентрация гидроксильных радикалов  $\text{OH} \sim 6 \cdot 10^5$  молекул/ $\text{см}^3$

**Table 2.** Estimation of the lifetime of amines in the atmosphere in reaction with hydroxyl radicals.  
Estimated daily concentration of hydroxyl radicals  $\text{OH} \sim 6 \cdot 10^5$  molecules/ $\text{cm}^3$

| Реакция аминов с радикалами $\text{OH}$   | Константа скорости $\text{см}^3/\text{molecule s}$ | Температура $T, \text{K}$ | Время жизни $t, \text{сек.}$ | Ссылка |
|---|--|---------------------------|------------------------------|--------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                                 | 6,39E-11   | 298                       | 2,6E4                        | 34     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                                 | 6,62E-11   | 298                       | 2,5E4                        | 35     |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                          | 2,54E-11   | 298                       | 6,6E4                        | 34     |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                          | 2,77E-11   | 298                       | 6,0E4                        | 35     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CNH}_2$ | 4,40E-11   | 298                       | 3,8E4                        | 36     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                                  | 5,73E-11   | 298                       | 2,9E4                        | 34     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                                  | 3,59E-11   | 298                       | 4,6E4                        | 37     |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                                  | 6,11E-11   | 298                       | 2,7E4                        | 35     |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                          | 2,54E-11   | 298                       | 6,5E4                        | 34     |
| $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты} + \text{H}_2\text{O}$              | 2,00E-11   | 298                       | 8,3E4                        | 36     |
| $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                                   | 2,19E-11   | 299                       | 7,6E4                        | 38     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты} + \text{H}_2\text{O}$            | 5,20E-11   | 298                       | 3,2E4                        | 36     |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$                        | 1,19E-10   | 298                       | 1,4E4                        | 39     |
| $\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$              | 1,66E-11   | 298                       | 1E5                          | 40     |
| $\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Продукты}$              | 1,20E-11   | 298                       | 1,4E5                        | 41     |

**Таблица 3.** Оценка времени жизни аминов в атмосфере с атомами хлора. Расчетная дневная концентрация атомов хлора  $\text{Cl} \sim 3 \cdot 10^5$  молекул/см<sup>3</sup> [42]

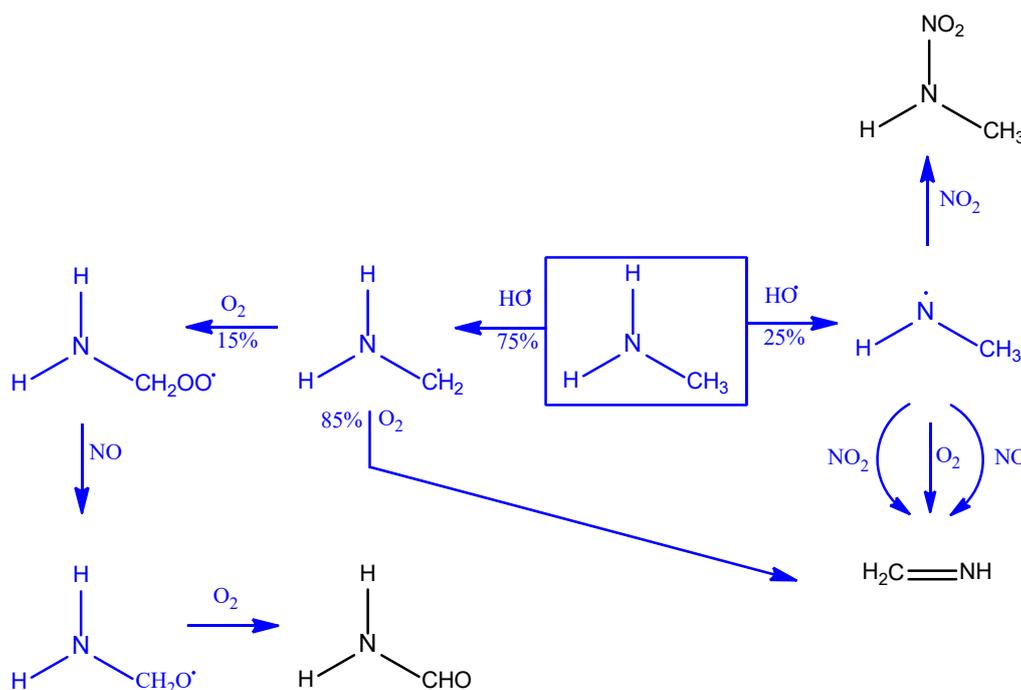
**Table 3.** Estimation of the lifetime of amines in an atmosphere with chlorine atoms. Estimated daily concentration of chlorine atoms  $\text{Cl} \sim 3 \cdot 10^5$ , [42] molecules/cm<sup>3</sup>

| Реакция аминов с атомами хлора  | Константа скорости, см <sup>3</sup> /молекул·с | Температура, Т, К | Время жизни t, час |
|---|--|-------------------|--------------------|
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Products}$                                 | 3,69E-10                                       | 300               | 9,0E3              |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Products}$                                 | 5,73E-11                                       | 300               | 5,8E4              |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Products}$                                 | 3,89E-10                                       | 300               | 8,6E3              |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 4,83E-10                                       | 300               | 6,9E3              |
| $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$                             | 2,94E-10                                       | 300               | 1,1E4              |
| $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$                             | 2,90E-10                                       | 298               | 1,1E4              |
| $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$                           | 3,79E-10                                       | 300               | 8,8E3              |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$                                 | 3,68E-10                                       | 300               | 9E3                |
| $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl} \rightarrow \text{Продукты}$                                 | 3,89E-10                                       | 300               | 8,5E3              |

### Продукты деградации аминов в атмосфере

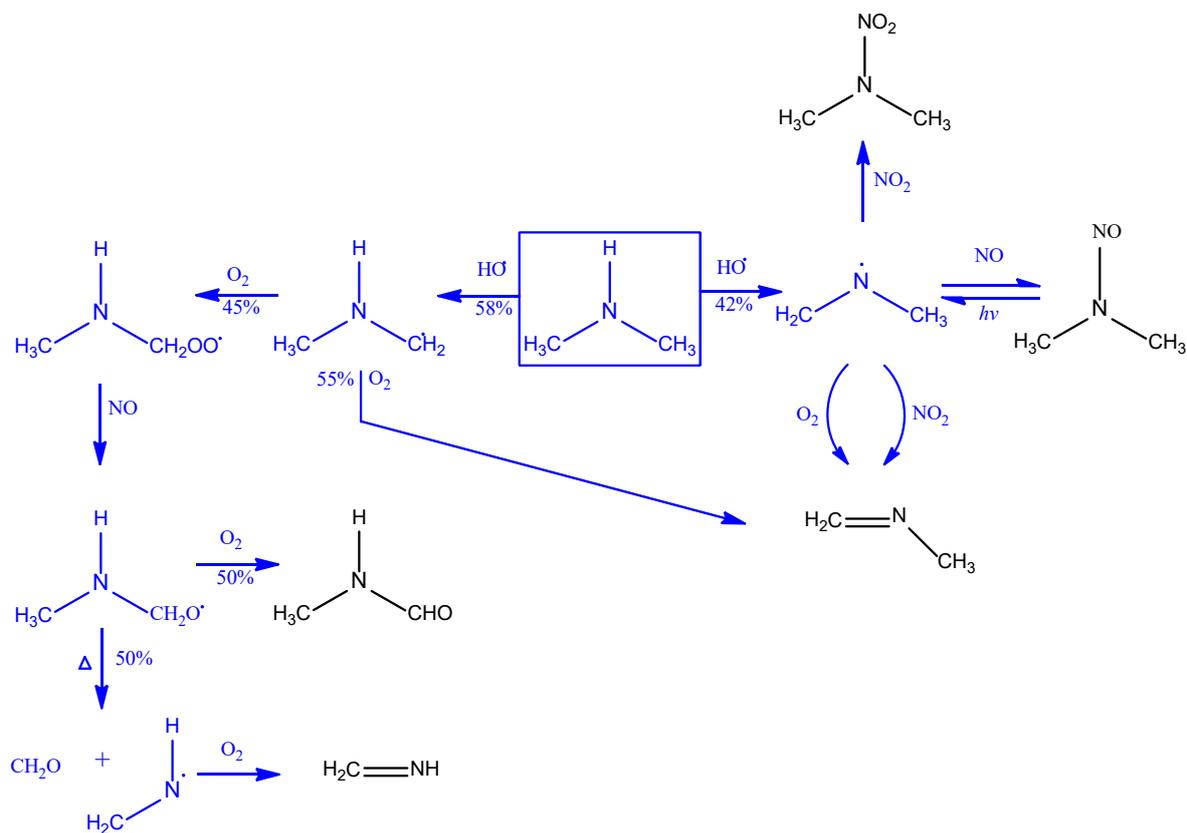
Основными продуктами атмосферного фотоокисления метиламина являются метанимин и формамид. Нитрометиламин является лишь второстепенным продуктом; выход этого соединения будет зависеть от локальной пропорции смешивания реакции  $\text{NO}-\text{NO}_2$ . На рисунке 5 приведена схема основных путей атмосферного фотоокисления метиламина [43].

На рисунке 6 приведена схема основных путей атмосферного фотоокисления диметиламина. Основными продуктами атмосферного фотоокисления диметиламина являются метилметанимин, метилформамид, формальдегид и метанимин, н-нитрозодиметиламин (НДМА) и н-нитродиметиламин [43]. Следует отметить, что в значительной степени ряд из этих продуктов являются токсичными веществами.



**Рис. 5** Основные пути атмосферного фотоокисления метиламина

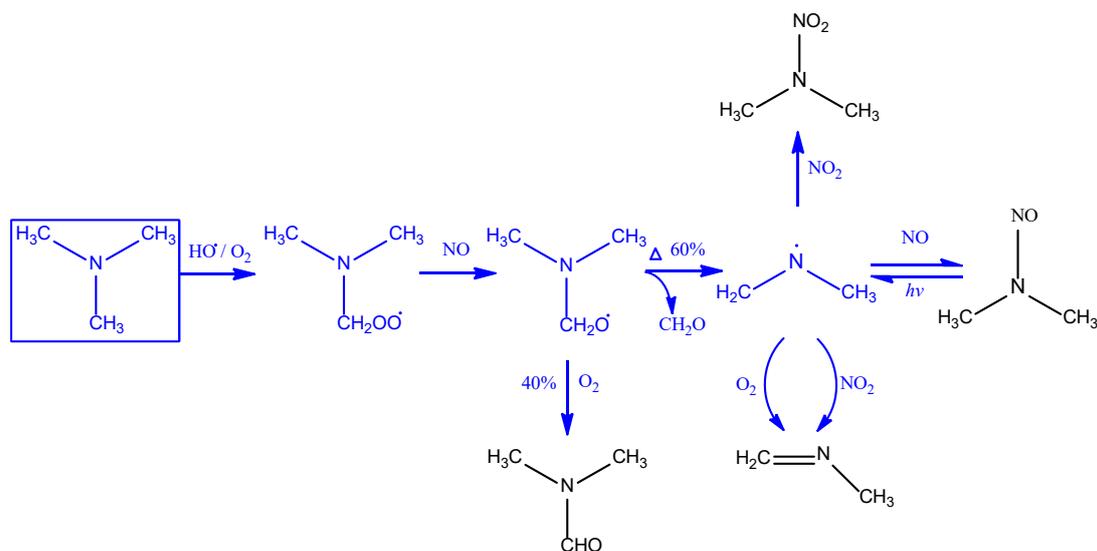
**Fig. 5** Main pathways of atmospheric photooxidation of methylamine



**Рис. 6.** Основные пути атмосферного фотоокисления диметиламина.

**Fig. 6.** Main pathways of atmospheric photooxidation of dimethylamine.

На рисунке 7 представлена схема основных путей атмосферного фотоокисления триметиламина. В третичных аминах первоначальное отщепление водорода может происходить только от алкильной цепи, а последующее образование нитрозаминов и нитраминов требует разрыва связи C–N [43]. Основными продуктами атмосферного фотоокисления триметиламина являются формальдегид, метилметанимин и диметилформамид, являющиеся такими же токсичными веществами, как и триметиламин.



**Рис. 7.** Основные пути атмосферного фотоокисления триметиламина.

**Fig. 7.** Main pathways of atmospheric photooxidation of trimethylamine.

### **Проблемы улавливания диоксида углерода с использованием аминов.**

Ниже приведены основные проблемы, возникающие в процессе улавливания углекислого газа:

- Низкое давление отходящих газов из источников создает сложности при переносе  $\text{CO}_2$  из газа в аминовый раствор.
- Содержание кислорода в отходящих газах приводит к деградации аминов и образованию кислот, приводящих к коррозии трубопроводов и установок.
- Высокое потребление энергии на очистку аминовой смеси, возврат амина в технологический цикл, сжатие углекислого газа и транспортировку его к месту «захоронения».
- Сложность технологических установок требует квалифицированного персонала.
- Определение наиболее подходящих мест для консервации, «захоронения» и возможного использования  $\text{CO}_2$  в химической технологии для производства полезных веществ.

Одним из основных факторов, сдерживающих применение технологий улавливания диоксида углерода из отходящих газов, является высокая стоимость установок. По примерным оценкам цена установки составляет ~75% от общих затрат на улавливание, транспорт и утилизацию диоксида углерода [44].

### **Захоронение $\text{CO}_2$ на шельфе океана**

Углекислый газ улавливается из отходящих газов предприятий и транспортируется по трубопроводам в места хранения, в качестве которых можно использовать истощенные нефтяные и газовые месторождения. Но особую эффективность как резервуара для хранения  $\text{CO}_2$  выполняет океанический шельф в специально выбранных областях на морском дне, где безопасно удерживается в течение длительного времени. Шельфы океана представляют собой потенциально подходящие места для такого захоронения из-за их относительной близости к континентам и глубоким водам, которые могут обеспечить стабильные условия для долгосрочного хранения.

На рисунке 8 изображен пример фиксации  $\text{CO}_2$  от аминного технологического комплекса путем перегонки сжиженного диоксида углерода по трубопроводу.

При повышении давления и охлаждении диоксид углерода легко сжижается и находится в жидком состоянии при температурах до  $-57^\circ\text{C}$ . Газообразный  $\text{CO}_2$  обычно сжимают до давления более 8 Мпа [45], с тем чтобы предотвратить двухфазовые режимы потока и повысить плотность  $\text{CO}_2$ , благодаря чему снижается стоимость его транспортировки.

Транспортировка к месту захоронения очищенного углекислого газа осуществляется с помощью системы трубопроводов или танкеров. Перед транспортировкой  $\text{CO}_2$  на хранение может потребоваться дополнительная обработка дымового газа для удаления загрязнителей воздуха и не сжиженных газов (например, азот). Захоронение и закачивание под землю жидкого диоксида углерода осуществляется с помощью газового насосного агрегата при

различном давлении  $\sim (10 - 100 \text{ Мпа})$ . При этих давлениях труба диаметром 1 м способна транспортировать до 70000 тонн  $\text{CO}_2$  в сутки.



**Рис. 8.** Схема захоронения  $\text{CO}_2$ . 1 – абсорбционная колонна, 2 – трубопровод, 3 – место захоронения.

**Fig.8.**  $\text{CO}_2$  disposal scheme. 1 – absorption column, 2 – pipeline, 3 – disposal site.

Систему трубопровода необходимо изготавливать из коррозионностойкого сплава или использовать полимерное покрытие, поскольку насыщенный влагой диоксид углерода является коррозионно-агрессивным.

Плотность  $\text{CO}_2$  составляет  $\sim 50-80\%$  от плотности воды [8–10]. Это близко к плотности некоторых видов сырой нефти. При закачивании в шельф возникают выталкивающие силы, стремящиеся направить диоксид углерода в верх, поэтому для обеспечения закрепления  $\text{CO}_2$  важно наличие хорошо герметизирующей перекрывающей породы над выбранным резервуаром.

Увеличение сохраняемой доли  $\text{CO}_2$ , включает: образование твердых гидратов  $\text{CO}_2$  и/или жидких озер на морском дне. Растворение природных карбонатов может увеличить сроки хранения приблизительно до 10 000 лет.

Технология захоронения углекислого газа имеет как экономическую, так и экологическую перспективу использования, так как с ее помощью  $\text{CO}_2$  возвращается в естественную среду, образуя антропогенный цикл диоксида углерода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образующийся при сжигании органического топлива диоксид углерода играет главную роль в возникновении парникового эффекта. Методы уменьшения выбросов  $\text{CO}_2$  и возможные пути их сокращения являются одной из глобальных проблем, связанных с изменениями климата.

Океаны, являются одним из важных стоков  $\text{CO}_2$  из атмосферы. Однако в перспективе может наблюдаться тенденция к сокращению поглощения  $\text{CO}_2$ ,

связанное с повышением температуры и уменьшением его растворимости. Рассмотрены проблемы, возникающие при оценке поглощения CO<sub>2</sub> морской водой. Естественное поглощение двуокиси углерода океанами и в процессе фотосинтеза уже не справляется с поддержанием равновесия в природе. Необходимо увеличение площадей лесов молодого возраста, которые смогут эффективно поглощать двуокись углерода в ходе фотосинтеза. Возможно это станет одним из доступных и эффективных путей снижения содержания CO<sub>2</sub> в атмосфере.

Производство электроэнергии, тепла, промышленность и транспорт на 80–90% ответственны за выбросы CO<sub>2</sub>.

Показано, что применение технологии улавливания CO<sub>2</sub> с помощью аминов перспективное решение для снижения уровня CO<sub>2</sub> в атмосфере, способствующее смягчению климатических изменений и достижению глобальных целей по сокращению выбросов парниковых газов. В то же время использование этой технологии требует решения многих вышеуказанных технических, экономических и экологических проблем.

Проведена оценка времени жизни аминов в атмосфере, что является важным показателем степени токсичности попадающих в атмосферу аминов.

Приведены схемы атмосферных реакций метиламинов, диметиламинов и триметиламинов.

Таким образом, улавливание, последующее использование или захоронение диоксида углерода являются эффективным способом снижения эмиссии CO<sub>2</sub> в атмосферу.

*Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования (регистрационные номера тем №122040500060-4 и АААА-А21-121011990019-4) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-05-50076 (МИКРОМИР).*

#### ACKNOWLEDGEMENT

*The work was supported by the grant of Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-05-50076 (МИКРОМИР) and within the framework of the state task of Russia (№122040500060-4 and АААА-А21-121011990019-4).*

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

#### CONFLICT OF INTERESTS:

*The authors declare no conflict of interests.*

#### Список литературы:

1. Agusti-Panareda, Anna, Jerome Barre, Sebastien Massart, et al (2023). Technical Note: The CAMS Greenhouse Gas Reanalysis From 2003 To 2020. *Atmospheric chemistry and physics*, 23(6), ACP, 23, 3829–3859. <https://doi.org/10.5194/acp-23-3829-2023>.

2. Kammerer S., Borho I., Jung J., & Schmidt M.S. (2023). Review: CO<sub>2</sub> capturing methods of the last two decades, *Int. J. Env. Sc. Tech.* 20, 8087–8104. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04680-0>
3. IEA.CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion 2018. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167957/umfrage/verteilung-der-co-emissionen-weltweit-nach-bereich/>. (accessed 20.05.2024).
4. Fishedick, M., Görner, K., & Thomeczek, M. (2015). *CO<sub>2</sub>: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. SpringerLink. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19528-0>
5. Иванов В.П. (2016). *Химические процессы в океане и улавливание углекислого газа*. Санкт-Петербург: Гидрометеиздат.
6. Горбунов Д.С. (2015). *Моделирование улавливания углекислого газа океаном и его влияние на климат*. Москва: Издательство РАН. С. 56–58.
7. *Краткий справочник физико-химических величин*. (2003). Изд. десятое, ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. СПб.: Иван Федоров. С. 240.
8. Yuan-Hui, Li, & Tien-Fung, Tsui. (1971). The Solubility of CO<sub>2</sub> in Water and Sea Water, *J. Geophys. Res.*, 76(18), 4203–4207. <https://doi.org/10.1029/JC076i018p04203>.
9. Murray, Charles Nicholas & Joseph P. Riley. (1971). The solubility of gases in distilled water and sea water—II. Oxygen. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 18(5), 533–541. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(71\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0011-7471(71)90077-5).
10. Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2(3). 203–215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)
11. Campbell, Neil A.; B. Williamson; & R. J. Heyden (2006). *Biology: Exploring Life*. Boston, Massachusetts: Pearson Prentice Hall. P. 203–209.
12. Huntingford, C., Atkin, O.K., Martinez-de la Torre, A. et al. (2017). Implications of improved representations of plant respiration in a changing climate. *Nat. Commun.*, 8, 1602. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01774-z>.
13. Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N., Kus T. (2022) Methods and Techniques for CO<sub>2</sub> Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies. *Energies*, 15(3). 887. <https://doi.org/10.3390/en15030887>.
14. Fagerlund, J., Zevenhoven, R., Thomassen, J., Tednes, M., Abdollahi, F., Thomas, L., Nielsen, C. J., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Zhu, L., Biliyok, C., & Zhurkin, A. (2021). Performance of an amine-based CO<sub>2</sub> capture pilot plant at the Forum Oslo Varme Waste to Energy plant in Oslo, Norway. *International J. Greenhouse Gas Control*, 106, 103242 <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103242>
15. Schwister, K., & Leven, V. (2020), *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Ein Lehr- und Übungsbuch (mit umfangreichem Zusatzmaterial)*, 4, aktualisierte und, erweiterte. Hanser, Carl scinexx, Das Wissensmagazin, P. 34. ISBN: 9783446461369.
16. Ишутина Е.О., Ишутина Е.О., Кустикова М.А. (2022). *Анализ жидких растворителей для улавливания диоксида углерода*. *Endless light in science*, С. 221–225.
17. Vega, F, Sanna, A, Navarrete, B, Maroto-Valer, MM & Cortés, VJ (2014). Degradation of amine-based solvents in CO<sub>2</sub> capture process by chemical absorption. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 4(6), 707–733. <https://doi.org/10.1002/ghg.1446>.
18. Liu, A.-H.; Ma, R.; Song, C.; Yang, Z.-Z.; Yu, A.; Cai, Y.; He, L.-N.; Zhao, Y.-N.; Yu, B.; & Song, Q.-W. (2012). Equimolar CO<sub>2</sub> capture by N-substituted amino acid salts and subsequent conversion. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(45), 11306–11310. <https://doi.org/10.1002/anie.201205362>.
19. Салов Б.В. *Амины*. Химическая энциклопедия в 5 т. Гл. ред. Кнунянц И.Л.. М.: Советская энциклопедия, 1988. ISBN 5-85270-008-8.
20. Greim, H., Bury, D., Klimisch, H. J., Oeben-Negele, M., & Ziegler-Skylakakis, K. (1998). Toxicity of aliphatic amines: structure-activity relationship. *Chemosphere*, 36(2), 271–295. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00365-2).

21. Hewitt, C.N., & Roy, M. (1967). Harrison, Tropospheric concentrations of the hydroxyl radical—a review. *Atmospheric Environment*. 19(4). 545–554. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90033-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90033-2)
22. Tan, W., Zhu, L., Mikoviny, T., Nielsen, C.J., et al. (2018). Theoretical and Experimental Study on the Reaction of tert-Butylamine with OH Radicals in the Atmosphere. *J. Phys Chem A*. 122(18), 4470–4480. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01862>.
23. Chang, C.T., Liu, T.H., & Jeng, F.T. (2004). Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer. *Environ Res*. 94(1), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2003.07.008>.
24. Kit M. Williams (2002). *Climate Change Information*. Published by UNEP and UNFCCC. P. 55.
25. Mikoviny, T.; Nielsen, Claus J.; Tan, Wen; et al, Ambient Measurements of Amines by PTR-QiTOF: Instrument Performance Assessment and Results from Field Measurements in the Vicinity of TCM. Mongstad. *Energy Procedia*. 114, 1017–1021 <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1246>.
26. Zhu, Liang, Mikoviny, T., Wisthaler, A., & Nielsen, C. (2017). A Sampling Line Artifact in Stack Emission Measurement of Alkanolamine-enabled Carbon Capture Facility: Surface Reaction of Amines with Formaldehyde. *Energy Procedia*. 114, 1022–1025. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1247>.
27. Antonsen, Simen Gjølseth; Bunkan, Arne Joakim Coldevin; et al (2017). Atmospheric Chemistry of tert-butylamine and AMP. *Energy Procedia*, 114, 1026–1032. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1248>.
28. Bunkan, Arne Joakim Coldevin; Mikoviny, Tomas; Nielsen, Claus Jørgen; et al, (2016). Experimental and Theoretical Study of the OH-Initiated Photo-oxidation of Formamide. *J. Phys. Chem. A*, 120(8), 1222–1230. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b00032>.
29. Bunkan, A.J., Hetzler, J., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Nielsen, C.J., & Olzmann M. (2015) The reactions of N-methylformamide and N,N-dimethylformamide with OH and their photo-oxidation under atmospheric conditions: experimental and theoretical studies. *Phys Chem Chem Phys*, (10), 59. <https://doi.org/10.1039/C4CP05805D>.
30. Zhu, L., Schade, G.W., & Nielsen, C.J. (2013) Real-time monitoring of emissions from monoethanolamine-based industrial scale carbon capture facilities. *Environ Sci Technol*. 47(24), 14306–14314. <https://doi.org/10.1021/es4035045>.
31. Tang, Yizhen & Nielsen, Claus Jørgen (2013). Theoretical Study on the Formation and Photolysis of Nitrosamines (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NHNO and (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NNO) under Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem. A*. 117(1). 126–132. <https://doi.org/10.1021/jp307812m>.
32. Rozenberg, Mark; Loewenschuss, Aharon & Nielsen, Claus Jørgen (2012). H-Bonded Clusters in the Trimethylamine/Water System: A Matrix Isolation and Computational Study. *J. Phys. Chem. A*, 116(16), 4089–4096. <https://doi.org/10.1021/jp3020035>.
33. Crutzen, P., & Fishman, J. (1977). Average concentrations of OH in the troposphere, and the budgets of CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>. *Geophys. Res.*, 4(8) 321–324. <https://doi.org/10.1029/GL004i008p00321>.
34. Onel, L.; Thonger, L.; Blitz, M.A.; Seakins, P.W.; Bunkan, Arne Joakim Coldevin & Solimannejad, Mohammad (2013). Gas-Phase Reactions of OH with Methyl Amines in the Presence or Absence of Molecular Oxygen. An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A*, 117(41), 10736–10745. <https://doi.org/10.1021/jp406522z>.
35. Atkinson, R.; Perry, R.A.; & Pitts, J.N., Jr. (1978). Rate Constants for the Reactions of the OH Radical with (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> over the Temperature Range 298–426°K. *J. Chem. Phys.* 68, 1850–1853, <https://doi.org/10.1063/1.435906>.
36. Butkovskaya, N.I.; & Setser, D.W. (2016). Branching Ratios and Vibrational Distributions in Water-Forming Reactions of OH and OD Radicals with Methylamines. *J. Phys. Chem. A*. 120(34), 6698–6711. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b06411>.

37. Carl, S.A.; & Crowley, J.N.(1998). Sequential two (blue) photon absorption by NO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub> as a source of OH in pulsed photolysis kinetic studies: rate constants for reaction of OH with CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> at 295 K. *J. Phys. Chem. A.*, 102(42), 8131–8141. <https://doi.org/10.1021/jp9821937>.
38. Atkinson, R.; Perry, R.A.; & Pitts, J.N., Jr. (1977). Rate Constants for the Reaction of the OH Radical with CH<sub>3</sub>SH and CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> over the Temperature Range 299-426K. *J. Chem. Phys.* 66, 1578–1581. <https://doi.org/10.1063/1.434076>.
39. Tuazon, E.C.; Martin, P.; Aschmann, S.M.; Arey, J.; & Atkinson, R. (2011). Kinetics of the Reactions of OH Radicals with 2-Methoxy-6-(trifluoromethyl)pyridine, Diethylamine, and 1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxan-1-ol at 298 +/- 2 K. *Intern. J. Chem. Kin.*, 43(11), 631–638. <https://doi.org/10.1002/kin.20594>.
40. Speak, T.H.; Medeiros, D.J.; Blitz, M.A.; & Seakins, P.W. (2021). OH Kinetics with a Range of Nitrogen-Containing Compounds: N-Methylformamide, t-Butylamine, and N-Methyl-propane Diamine. *J. Phys. Chem. A.*, 125(48), 10439–10450. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c08104>.
41. Koch, R.; Kruger, H-U.; Elend, M.; Palm, W-U.; & Zetzsch, C. (1996). Rate constants for the gas-phase reaction of OH with amines: tert-butyl amine, 2,2,2-trifluoroethyl amine, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. *Intern. J. Chem. Kin.*, (2), 807–815. <https://doi.org/10.1039/C4CP03801K>.
42. Nicovich, J. M.; Mazumder, S.; Laine, P. L.; et al. (2015). An experimental and theoretical study of the gas phase kinetics of atomic chlorine reactions with CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, and (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2), 911–917. <https://doi.org/10.1039/C4CP03801K>.
43. Nielsen, C.J.; Herrmann, H., Weller, Ch. (2012). Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS). *Chem. Soc. Rev.*, 41(19), 6684–6704. <https://doi.org/10.1039/c2cs35059a>.
44. Ахметова В.Р., Смирнов О.В. (2020). Улавливание и хранение диоксида углерода – проблемы и перспективы. *Башкирский химический журнал*, 27(3), 103–115.
45. Чернова Е.В., Кузнецова Л. В. (2019). *Углекислый газ и его воздействие на экосистемы океана*. М.: Издательство МГУ. С. 31–32.

#### References:

1. Agusti-Panareda, Anna, Jerome Barre, Sebastien Massart, et al (2023). Technical Note: The CAMS Greenhouse Gas Reanalysis From 2003 To 2020. *Atmospheric chemistry and physics*, 23(6), ACP, 23, 3829–3859. <https://doi.org/10.5194/acp-23-3829-2023>.
2. Kammerer S., Borho I., Jung J., & Schmidt M.S. (2023). Review: CO<sub>2</sub> capturing methods of the last two decades, *Int. J. Env. Sc. Tech.* 20, 8087–8104. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04680-0>
3. IEA.CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion 2018. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167957/umfrage/verteilung-der-co-emissionen-weltweit-nach-bereich/>. (accessed 20.05.2024).
4. Fishedick, M., Görner, K., & Thomeczek, M. (2015). *CO<sub>2</sub>: Abtrennung, Speicherung, Nutzung: Ganzheitliche Bewertung im Bereich von Energiewirtschaft und Industrie*. SpringerLink. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19528-0>
5. Ivanov, P.S. et al. (2015). Analysis of the effects of coal combustion on the subsurface and the atmosphere. *Journal of Engineering Research*, (6), 20–30. (in Russ.).
6. Gorbunov, D.S. et al. (2015). *Modeling of carbon dioxide capture by the ocean and its impact on climate*. Moscow: Publishing House of the Russian Academy of Sciences. P. 56–58. (in Russ.).
7. *A short reference book of physico-chemical quantities*. (2003). Tenth edition. Edited by Ravdel A.A. & A.M. Ponomareva. St. Petersburg: Ivan Fedorov. P. 240 (in Russ.).
8. Yuan-Hui, Li, & Tien-Fung, Tsui. (1971). The Solubility of CO<sub>2</sub> in Water and Sea Water, *J. Geophys. Res.*, 76(18), 4203–4207. <https://doi.org/10.1029/JC076i018p04203>.

9. Murray, Charles Nicholas & Joseph P. Riley. (1971). The solubility of gases in distilled water and sea water—II. Oxygen. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 18(5), 533–541. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(71\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0011-7471(71)90077-5).
10. Weiss, R.F. (1974). Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2(3). 203–215. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(74\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(74)90015-2)
11. Campbell, Neil A.; B. Williamson; & R. J. Heyden (2006). *Biology: Exploring Life*. Boston, Massachusetts: Pearson Prentice Hall. P. 203–209.
12. Huntingford, C., Atkin, O.K., Martinez-de la Torre, A. et al. (2017). Implications of improved representations of plant respiration in a changing climate. *Nat. Commun.*, 8, 1602. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01774-z>.
13. Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N., Kus T. (2022) Methods and Techniques for CO<sub>2</sub> Capture: Review of Potential Solutions and Applications in Modern Energy Technologies. *Energies*, 15(3). 887. <https://doi.org/10.3390/en15030887>.
14. Fagerlund, J., Zevenhoven, R., Thomassen, J., Tednes, M., Abdollahi, F., Thomas, L., Nielsen, C. J., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Zhu, L., Biliyok, C., & Zhurkin, A. (2021). Performance of an amine-based CO<sub>2</sub> capture pilot plant at the Forum Oslo Varme Waste to Energy plant in Oslo, Norway. *International J. Greenhouse Gas Control*, 106, 103242 <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103242>
15. Schwister, K., & Leven, V. (2020), *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Ein Lehr- und Übungsbuch (mit umfangreichem Zusatzmaterial)*, 4, aktualisierte und, erweiterte. Hanser, Carl scinexx, Das Wissensmagazin, P. 34. ISBN: 9783446461369.
16. Ishutina E.O., Ishutina E.O., & Kustikova M.A. (2022). Analysis of liquid solvents for carbon dioxide capture. *Endless light in science*, P. 221–225. (in Russ.).
17. Vega, F, Sanna, A, Navarrete, B, Maroto-Valer, MM & Cortés, VJ (2014). Degradation of amine-based solvents in CO<sub>2</sub> capture process by chemical absorption. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 4(6), 707–733. <https://doi.org/10.1002/ghg.1446>.
18. Liu, A.-H.; Ma, R.; Song, C.; Yang, Z.-Z.; Yu, A.; Cai, Y.; He, L.-N.; Zhao, Y.-N.; Yu, B.; & Song, Q.-W. (2012). Equimolar CO<sub>2</sub> capture by N-substituted amino acid salts and subsequent conversion. *Angewandte Chemie International Edition* , 51(45), 11306–11310. <https://doi.org/10.1002/anie.201205362>.
19. Salov, B.V. *Amines*. Chemical encyclopedia: in 5 volumes. Ch. ed. I. L. Knunyants. - M.: Soviet Encyclopedia, 1988. ISBN 5-85270-008-8.
20. Greim, H., Bury, D., Klimisch, H. J., Oeben-Negele, M., & Ziegler-Skylakakis, K. (1998). Toxicity of aliphatic amines: structure-activity relationship. *Chemosphere*, 36(2), 271–295. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00365-2).
21. Hewitt, C.N., & Roy, M. (1967). Harrison, Tropospheric concentrations of the hydroxyl radical—a review. *Atmospheric Environment*. 19(4). 545–554. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(85\)90033-2](https://doi.org/10.1016/0004-6981(85)90033-2)
22. Tan, W., Zhu, L, Mikoviny, T., Nielsen, C.J., et al. (2018). Theoretical and Experimental Study on the Reaction of tert-Butylamine with OH Radicals in the Atmosphere. *J. Phys Chem A*. 122(18), 4470–4480. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01862>.
23. Chang, C.T., Liu, T.H., & Jeng, F.T. (2004). Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer. *Environ Res*. 94(1), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2003.07.008>.
24. Kit M. Williams (2002). *Climate Change Information*. Published by UNEP and UNFCCC. P. 55.
25. Mikoviny, T.; Nielsen, Claus J.; Tan, Wen; et al, Ambient Measurements of Amines by PTR-QiTOF: Instrument Performance Assessment and Results from Field Measurements in the Vicinity of TCM. Mongstad. *Energy Procedia*. 114, 1017–1021 <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1246>.
26. Zhu, Liang, Mikoviny, T., Wisthaler, A., & Nielsen, C. (2017). A Sampling Line Artifact in Stack Emission Measurement of Alkanolamine-enabled Carbon Capture Facility: Surface

- Reaction of Amines with Formaldehyde. *Energy Procedia*. 114, 1022–1025.  
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1247>.
27. Antonsen, Simen Gjølseth; Bunkan, Arne Joakim Coldevin; et al (2017). Atmospheric Chemistry of tert-butylamine and AMP. *Energy Procedia*, 114, 1026–1032.  
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1248>.
  28. Bunkan, Arne Joakim Coldevin; Mikoviny, Tomas; Nielsen, Claus Jørgen; et al, (2016). Experimental and Theoretical Study of the OH-Initiated Photo-oxidation of Formamide. *J. Phys. Chem. A.*, 120(8), 1222–1230. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b00032>.
  29. Bunkan, A.J., Hetzler, J., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Nielsen, C.J., & Olzmann M. (2015) The reactions of N-methylformamide and N,N-dimethylformamide with OH and their photo-oxidation under atmospheric conditions: experimental and theoretical studies. *Phys Chem Chem Phys*, (10), 59. <https://doi.org/10.1039/C4CP05805D>.
  30. Zhu, L., Schade, G.W., & Nielsen, C.J. (2013) Real-time monitoring of emissions from monoethanolamine-based industrial scale carbon capture facilities. *Environ Sci Technol.* 47(24), 14306–14314. <https://doi.org/10.1021/es4035045>.
  31. Tang, Yizhen & Nielsen, Claus Jørgen (2013). Theoretical Study on the Formation and Photolysis of Nitrosamines (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NHNO and (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NNO) under Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem. A.* 117(1). 126–132. <https://doi.org/10.1021/jp307812m>.
  32. Rozenberg, Mark; Loewenschuss, Aharon & Nielsen, Claus Jørgen (2012). H-Bonded Clusters in the Trimethylamine/Water System: A Matrix Isolation and Computational Study. *J. Phys. Chem. A*, 116(16), 4089–4096. <https://doi.org/10.1021/jp3020035>.
  33. Crutzen, P., & Fishman, J. (1977). Average concentrations of OH in the troposphere, and the budgets of CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>. *Geophys. Res.*, 4(8) 321–324.  
<https://doi.org/10.1029/GL004i008p00321>.
  34. Onel, L.; Thonger, L.; Blitz, M.A.; Seakins, P.W.; Bunkan, Arne Joakim Coldevin & Solimannejad, Mohammad (2013). Gas-Phase Reactions of OH with Methyl Amines in the Presence or Absence of Molecular Oxygen. An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A.*, 117(41), 10736–10745. <https://doi.org/10.1021/jp406522z>.
  35. Atkinson, R.; Perry, R.A.; & Pitts, J.N., Jr. (1978). Rate Constants for the Reactions of the OH Radical with (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> over the Temperature Range 298–426°K. *J. Chem. Phys.* 68, 1850–1853, <https://doi.org/10.1063/1.435906>.
  36. Butkovskaya, N.I.; & Setser, D.W. (2016). Branching Ratios and Vibrational Distributions in Water-Forming Reactions of OH and OD Radicals with Methylamines. *J. Phys. Chem. A.* 120(34), 6698–6711. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b06411>.
  37. Carl, S.A.; & Crowley, J.N.(1998). Sequential two (blue) photon absorption by NO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub> as a source of OH in pulsed photolysis kinetic studies: rate constants for reaction of OH with CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> at 295 K. *J. Phys. Chem. A.*, 102(42), 8131–8141. <https://doi.org/10.1021/jp9821937>.
  38. Atkinson, R.; Perry, R.A.; & Pitts, J.N., Jr. (1977). Rate Constants for the Reaction of the OH Radical with CH<sub>3</sub>SH and CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> over the Temperature Range 299–426°K. *J. Chem. Phys.* 66, 1578–1581. <https://doi.org/10.1063/1.434076>.
  39. Tuazon, E.C.; Martin, P.; Aschmann, S.M.; Arey, J.; & Atkinson, R. (2011). Kinetics of the Reactions of OH Radicals with 2-Methoxy-6-(trifluoromethyl)pyridine, Diethylamine, and 1,1,3,3,3-Pentamethyldisiloxan-1-ol at 298 +/- 2 K. *Intern. J. Chem. Kin.*, 43(11), 631–638.  
<https://doi.org/10.1002/kin.20594>.
  40. Speak, T.H.; Medeiros, D.J.; Blitz, M.A.; & Seakins, P.W. (2021). OH Kinetics with a Range of Nitrogen-Containing Compounds: N-Methylformamide, t-Butylamine, and N-Methyl-propane Diamine. *J. Phys. Chem. A.*, 125(48), 10439–10450. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c08104>.
  41. Koch, R.; Kruger, H-U.; Elend, M.; Palm, W-U.; & Zetzsch, C. (1996). Rate constants for the gas-phase reaction of OH with amines: tert-butyl amine, 2,2,2-trifluoroethyl amine, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. *Intern. J. Chem. Kin.*, (2), 807–815.  
<https://doi.org/10.1039/C4CP03801K>.

42. Nicovich, J. M.; Mazumder, S.; Laine, P. L.; et al. (2015). An experimental and theoretical study of the gas phase kinetics of atomic chlorine reactions with  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , and  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2), 911–917. <https://doi.org/10.1039/C4CP03801K>.
43. Nielsen, C.J.; Herrmann, H., Weller, Ch. (2012). Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS). *Chem. Soc. Rev.*, 41(19), 6684–6704. <https://doi.org/10.1039/c2cs35059a>.
44. Akhmetova V.R., & Smirnov O.V. (2020). Carbon dioxide capture and storage – problems and prospects. *Bashkir Chemical Journal*, 27(3). 103–115. (in Russ.).
45. Chernova E.V., Kuznetsova L.V. (2019). *Carbon dioxide and its impact on ocean ecosystems*. Moscow: Moscow State University Publishing House. P. 31–32. (in Russ.).



## Методы экспертного анализа

УДК 66.013.8

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26012

**Экспертная оценка – основа безопасного обращения химической продукции**

*О. С. Гераскина<sup>1</sup>, А. Ф. Савина<sup>1</sup>, К. Е. Морковкина<sup>1</sup>, Ю. В. Квалунда<sup>1</sup>,  
Г. А. Балянов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик», Москва, Россия, e-mail: [o.geraskina@ciscenter.org](mailto:o.geraskina@ciscenter.org)

Поступила в редакцию: 27.02.2024 г.; после доработки: 12.04.2024 г.; принята в печать: 17.04.2024 г.

**Аннотация** – В данной статье кратко изложена история создания и внедрения согласованной на глобальном уровне системе классификаций опасности и маркировки химической продукции (далее по тексту - СГС) в разных странах, а также опыт внедрения СГС в Российской Федерации. Приведена общая информация о паспорте безопасности химической продукции, требованиях к сведениям, приводимым в паспортах безопасности, разобраны основные ошибки, которые допускают составители паспортов безопасности, а также указаны основные моменты, на которые следует обратить внимание для повышения качества документа. Проведен анализ недостоверных данных, содержащихся в паспортах безопасности как российских, так и зарубежных, по итогам которого обоснована необходимость проверки данных документов для уменьшения риска воздействия опасных химических веществ на человека и объекты окружающей среды. Статья адресована как промышленности с целью информирования о наиболее распространенных ошибках при составлении паспорта безопасности во избежание их повторения, так и регуляторам, формирующим комплексную систему управления химической продукцией, а также подчеркивает важность формирования экспертного сообщества в условиях расширяющейся номенклатуры и изменения нормативно-правового, технического регулирования и государственного управления в сфере химического комплекса.

**Ключевые слова:** Согласованная на глобальном уровне система классификаций опасности и маркировки химической продукции, паспорт безопасности, классификация, safety data sheet, паспорт химической безопасности на экспорт), рекомендации ООН, химическая продукция

## Expert analysis approach

UDC 66.013.8

DOI: 10.25514/CHS.2024.1.26012

**Expert assessment is the basis for the safe handling of chemical products**

*Olga S. Geraskina<sup>1</sup>, Anastasiya F. Savina<sup>1</sup>, Karalina E. Morkovkina<sup>1</sup>,  
Yulia V. Kialunda<sup>1</sup>, and Georgiy A. Balyanov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Association “Non-Profit Partnership Coordination and Information Center of the CIS Member States for the Convergence of Regulatory Practices”, Moscow, Russia,  
e-mail: [o.geraskina@ciscenter.org](mailto:o.geraskina@ciscenter.org)

Received: February 27, 2024; Revised: April 12, 2024; Accepted: April 17, 2024

**Abstract** – This article briefly outlines the history of the creation and implementation of the GHS in different countries, as well as the experience of implementing the GHS in the Russian Federation. The general information about the safety data sheet of chemical products, the requirements for the information given in the safety data sheets are presented, the main mistakes that the compilers of the safety data sheets make are analyzed, and the main points that should be paid attention to improve the quality of the document are indicated. An analysis of unreliable data contained in safety data sheets, both Russian and foreign, was carried out, as a result of which the need to verify these documents was justified to reduce the risk of exposure to hazardous chemicals on humans and environmental objects. The article is addressed as to the industry in order to inform about the most common mistakes in the preparation of the safety data sheet in order to avoid their repetition as well as to regulators building an integrated chemical regulation system, and also emphasizes the importance of forming an expert community in the context of an expanding range and changes in legal, technical regulation and government management in the field of the chemical complex.

*Keywords:* Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, safety data sheet, classification, UN recommendations, chemicals products

---

## ВВЕДЕНИЕ

### **Внедрение согласованной на глобальном уровне системы классификаций опасности и маркировки химической продукции (СГС).**

В 20 веке в мире интенсивно развивалась промышленность, в том числе химическая, что, в свою очередь, привело к увеличению количества перевозок химической продукции и опасных грузов, хотя на тот момент четкого понимания опасного груза ещё не было. Самой проблемной точкой стали экспортно-импортные грузоперевозки [1].

В связи с отсутствием единой системы информирования и предупреждения опасностей и рисков, при импорте зарубежной продукции компетентные органы принимающей страны могли не знать, какие опасности и риски несёт данная продукция, какие меры необходимо предпринять для уменьшения риска негативного влияния. Это вело к росту количества аварий и чрезвычайных ситуаций (ЧС), следовательно, к экономическим потерям и даже жертвам со стороны населения [1].

Ввиду вышеуказанного в ООН было принято решение создать группу экспертов для разработки международной системы информирования при перевозке опасных грузов. Так в 1953 году начал формироваться подкомитет экспертов ООН по перевозке опасных грузов. В 1956 году появляется первая

редакция документа, который в дальнейшем станет основой для регулирования перевозок опасных грузов в большинстве развитых стран мира. Данный документ получил название Рекомендации ООН по перевозке опасных грузов (Рекомендации ООН), неофициальным названием стало «Оранжевая книга» [2].

После внедрения данных рекомендаций в ряде стран стали наблюдаться положительные тенденции к уменьшению количества ЧС и их масштабов [2].

Дальнейшее развитие Рекомендаций ООН приводит к решению распространить эту практику на всю химическую продукцию [2].

Таким образом, в 2001 году был создан второй подкомитет экспертов ООН и началась работа над Согласованной на глобальном уровне системой классификации и маркировки химической продукции (СГС) с неофициальным названием «Фиолетовая книга» [3]. В 2003 году была опубликована первая редакция СГС [4].

Двумя основными элементами информирования стали паспорт безопасности химической продукции (в Российской Федерации – паспорт безопасности химической продукции Российской Федерации (ПБ РФ); за рубежом - safety data sheet, паспорт химической безопасности на экспорт (SDS) и предупредительная маркировка [5].

Фиолетовая и Оранжевая книги пересматриваются каждые 2 года. На данный момент последними редакциями являются 23 редакция Рекомендаций ООН и 10 редакция СГС [1]. СГС внедрена в 83 странах мира [6].

СГС направлена на обеспечение доступности информации о физических и химических опасностях веществ с целью усиления защиты здоровья человека и окружающей среды при обращении с химическими веществами при их транспортировке и использовании. СГС также обеспечивает основу для гармонизации правил и положений по химическим веществам на национальном, региональном и мировом уровнях, что является важным фактором для упрощения процедур торговли [1].

В 2015 г. на международном уровне было принято несколько решений высокого уровня, касающихся рационального регулирования химических веществ, например: «Повестка дня в области устойчивого развития на период до 2030 г. и ее цель по регулированию химических веществ» и «Стратегический подход к международному регулированию химических веществ (далее по тексту - СПМРХВ). Ориентация и руководство» [6].

Внедрение СГС способствует достижению цели Повестки дня на период до 2030 года. Это прямо упоминается в связи с первоначальными целями Глобального плана действий СПМРХВ (снижение риска, усиление обмена знаниями и информацией, управление: укрепление институтов, и политика: наращивание потенциала) и связанных с ними мероприятий на международном уровне. СГС рекомендована для внедрения всем странам мира Организацией Объединенных Наций [6].

Международные организации, а также программы и специализированные учреждения ООН продолжают внедрять СГС, разрабатывая, изменяя или пересматривая свои соответствующие международные документы, касающиеся химической безопасности, в частности: перевозки опасных грузов; управления

пестицидами; охраны труда; характеристик отходов; предотвращению крупных промышленных аварий.

На региональном уровне и на уровне страны внедрение СГС осуществляется с помощью стандартов, правил, законов, руководств.

Внедрение СГС было определено как один из 11 основных элементов, признанных критически важными на национальном и региональном уровнях для обеспечения безопасного обращения с химическими веществами и отходами [6].

**Источники информации по внедрению СГС.** В целях контроля за ходом внедрения СГС собирается общедоступная информация из различных источников, считающихся надежными и точными на момент публикации. Эта информация размещается на веб-сайте ООН. К надежным источникам относятся отчеты членов Подкомитета СГС, отчеты, представленные или выпущенные другими органами, программами или специализированными учреждениями Организации Объединенных Наций (ЕЭК ООН, ЮНИТАР, ИМО, ИКАО, ЮНЕП, ВОЗ, МОТ) или другими межправительственными организациями (Европейская комиссия, АТЭС) и неправительственных организаций (НПО), а также отчеты о различных семинарах, конференциях и других мероприятиях, организованных третьими сторонами по вопросам, связанным с СГС [7].

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

С целью реализации по странам и регионам, Правительствам и другим заинтересованным сторонам предлагается представлять сведения об обновлениях статуса внедрения СГС непосредственно в секретариат Подкомитета экспертов ООН по СГС через «Форму представления информации». Особый интерес представляют данные, касающиеся ссылок на правовые документы, кодексы или стандарты, которые были приняты или изменены для отражения положения СГС (в том числе: дата применения, переходные периоды, сведения о публикации, сведения об администрациях, ответственных за их внедрение, применяемые классы и категории опасности СГС и т. д.) [8].

Документ «Внедрение СГС по странам» содержит данные о статусе внедрения в странах, перечисленных в алфавитном порядке.

Ниже приведена соответствующая информация для некоторых стран.

**Китайская Народная Республика (КНР).** В марте 2011 г. были изданы «Правила безопасного обращения с опасными химическими веществами» (Указ 591). Правила вступили в силу 1 декабря 2011 г. и требуют от компаний предоставления паспортов безопасности и этикеток в соответствии с применимыми национальными стандартами, реализующими СГС [8].

В феврале 2012 года Главное управление по контролю качества, инспекции и карантину КНР (AQSIQ) выпустило объявление № 30 от 2012 года о начале проверки импорта и экспорта опасных химических продуктов. Проверяемое содержимое включает технические требования к этикеткам СГС и

паспортам безопасности химических веществ в соответствии с применимыми национальными стандартами и правилами [8].

В 2013 году КНР выпустила 28 обязательных национальных стандартов СГС (GB 30000-2013), полностью соответствующих СГС Ред.4. Эти стандарты заменили стандарты (от GB 20576-2006 до GB 20602-2006) и ввели два новых класса опасности: опасность при вдыхании и опасность для озонового слоя. Версия стандартов 2013 года была введена в действие с 1 ноября 2014 года [8].

**Соединенные Штаты Америки.** 26 марта 2012 г. Управление по охране труда (OSHA) опубликовало пересмотренный Стандарт информирования об опасностях (HCS) в Федеральном реестре [8].

Пересмотренный HCS соответствует третьему пересмотренному изданию СГС. Это стало обязательным 1 июня 2015 года после переходного периода в 3 года. OSHA проводит нормотворческую деятельность, чтобы привести HCS в соответствие с последней редакцией СГС и систематизировать ряд политик правоприменения, выпущенных после стандарта 2012 года [8].

**Европейский союз.** Регламент (ЕС) № 1272/2008 Европейского парламента и Совета от 16 декабря 2008 г. о классификации, маркировке и упаковке веществ и смесей (далее по тексту - REACH), изменяющий и отменяющий Директивы 67/548/ЕЕС и 1999/45/ЕС, а также вносящий поправки в Регламент (ЕС) № 1907/2006 Регламента REACH (ЕС) 1907/2006 (Регламент о регистрации, оценке, разрешении и ограничении использования химических веществ) [9].

Реализованная Директива 2008/68/ЕС применяется к перевозке опасных грузов автомобильным, железнодорожным или внутренним водным транспортом в пределах или между государствами-членами ЕС. В нем содержится прямая ссылка на соответствующие правовые документы, реализующие положения Типовых правил ООН по перевозке опасных грузов автомобильным, железнодорожным и внутренним водным транспортом (например, Европейское соглашение о перевозке опасных грузов автомобильным транспортом (ДОПОГ), внутренним водным транспортом (ВОПОГ) и Правила международной перевозки опасных грузов по железной дороге (МПОГ)) [10].

Введен в действие с 20 января 2009 г. Регламент (ЕС) № 1272/2008 (Регламент CLP). С момента принятия Регламент CLP был обновлен с учетом положений СГС. Обновление осуществляется посредством «Адаптации к техническому прогрессу (АТР)», ежегодно принимаемой Европейской комиссией. Другие изменения в юридический текст также могут быть внесены через Адаптацию к техническому прогрессу (далее по тексту – АТР). АТР обычно вступают в силу через 20 дней после их публикации в Официальном журнале ЕС.

12-й АТР (Регламент Комиссии (ЕС) № 2019/521) был опубликован 27 марта 2019 г. и вводит изменения, внесенные 6-м и 7-м пересмотренными изданиями СГС. Изменения применяются с 17 октября 2019 года. Были приняты дополнительные АТР для внесения поправок в таблицу 3 части 3 приложения VI к Регламенту CLP путем внесения новых и пересмотренных

позиций в список унифицированных классификаций в приложении VI к CLP. Дополнительную информацию и рекомендации можно получить в Европейском химическом агентстве (ЕCHA) [10].

**Турецкая Республика.** Положение о классификации, маркировке и упаковке веществ и смесей (далее по тексту - SEA) опубликовано 11 декабря 2013 г. (Официальный вестник № 28848) и вступило в силу со дня опубликования, за исключением статьи 41, вступившей в силу с 1 июня 2015 г. Правила установили переходный период для введения в действие, заканчивающийся 1 июня 2015 года для индивидуальных веществ и 1 июня 2016 года для смесей. Регламент SEA приведен в соответствие с Регламентом CLP ЕС, и в него регулярно вносятся поправки в соответствии с его адаптациями к техническому прогрессу (АТР) [8].

### **Имплементация СГС в Российской Федерации**

Гармонизированные элементы информирования об опасности, предусмотренные Рекомендациями ООН-СГС, имплементированы в российское законодательство следующими межгосударственными и национальными стандартами:

- ГОСТ 30333-2007 паспорт безопасности химической продукции. Общие требования;
- ГОСТ 31340-2022 Маркировка химических веществ. Общие требования;
- Р 50.1.102-2014 Составление и оформление паспорта безопасности химической продукции;
- Р 50.1.101-2014 Руководство по выбору предупредительных надписей для маркировки по ГОСТ 31340-2013.

В соответствии с ГОСТ 30333 ПБ является неотъемлемой частью технической документации на химические вещества (вещества, смеси, материалы, промышленные отходы). В частности, ПБ входит в состав документации, предусмотренной для стандартизации, сертификации веществ и материалов, государственной экологической экспертизы, лицензирования. Паспорт безопасности также важен как часть документации, необходимой для перевозки химической продукции по территории России и для экспортно-импортных операций таможенными службами [11].

Фундаментом составления как ПБ, так и предупредительной маркировки, служит классификация, проведенная для химической продукции. Классификация основывается на составе продукции, свойствах веществ и стандартизированных правилах и подходах.

Результаты классификации химической опасности должны быть представлены во втором разделе ПБ. Классификация проводится в соответствии со следующими межгосударственными стандартами, реализующими положения 7-ой редакции СГС:

- ГОСТ 32419-2022 Классификация химических веществ. Общие требования;
- ГОСТ 32423-2013 Смеси классификация опасности для здоровья;

- ГОСТ 32424-2013 Классификация химических веществ по опасности для окружающей среды. Общие требования;
- ГОСТ 32425-2013 Классификация смесей по опасности для окружающей среды;
- ГОСТ 32421-2013 Классификация химических веществ, опасность которых обусловлена физико-химическими свойствами. Методы испытаний взрывчатых веществ.

Проведение классификации и составление ПБ трудоемкий процесс, требующий наличия знаний в различных сферах: токсикология, транспортировка продукции, реагирование на ЧС, физико-химические процессы. Ввиду необходимости многосторонних знаний, риск возникновения ошибки и дальнейшего введения в заблуждение пользователя велик.

С целью недопущения поступления конечному потребителю паспортов безопасности на химическую продукцию, которые содержат в себе некорректную и неактуальную информацию, в России предусмотрена процедура верификации паспортов безопасности экспертной организацией – проведение экспертизы и регистрации ПБ. Данная мера давно хорошо зарекомендовала себя в отношении возложенных на нее обязательств. На территории Российской Федерации на протяжении уже почти 30 лет ведутся работы по верификации паспортов безопасности. Любая компания может направить свой ПБ для проверки и последующего внесения в Регистр паспортов безопасности химической продукции Российской Федерации и стран СНГ (Свидетельство о государственной регистрации базы данных №2018670022) (далее – Регистр). Процедура экспертизы и регистрации необходима для уверенности в корректности сведений, представленных в ПБ, а также подтверждения открытости перед собственными потребителями. Более 3500 компаний направляют ПБ на производимую продукцию на экспертизу и регистрацию в Ассоциацию «НП КИЦ СНГ» [11].

Помимо непосредственного повышения качества информации, содержащейся в ПБ, экспертиза и регистрация способствует развитию уровня компетентности представителей промышленности. Создание и поддержание экспертного сообщества является ключевым шагом к достоверной оценке опасности продукции.

### **Анализ качества паспортов безопасности международного образца**

Описанная в предыдущем разделе практика является спецификой внедрения СГС на территории РФ. Стоит отметить, что паспорта безопасности международного образца (SDS) могут содержать в себе некорректную информацию, так как не подлежат никакой проверке со стороны независимой организации, имеющей надлежащий уровень компетенции.

Отсутствие какой-либо оценки со стороны независимых организаций уже сейчас приводит к проблемам с информированием потребителей и организаций, касающихся условий безопасности труда и безопасной эксплуатации продукции во многих странах [12, 13].

Экспертным советом Европейского химического агентства была проведена исследовательская работа, направленная на анализ качества SDS. Результаты оценки 4500 SDS показали, что около 50% проверенных SDS содержали недостоверные данные. При этом особую трудность при составлении SDS вызвали разделы 1, 2, 3, 8 и 14 [14].

Основной проблемой раздела 1 было отсутствие подробных данных об использовании и ограничениях по применению химической продукции.

Частой ошибкой раздела 2 является неверно указанная классификация по СГС, а именно неверное применение классификационных критериев для смесей.

Другой частой ошибкой было неправильное указание диапазонов концентраций компонентов в смеси, информация о которых приводится в разделе 3, что почти всегда ведет к некорректной классификации продукции и ее последующей маркировке в разделе 2. Это связано с тем, что разработчики SDS не придают должного внимания согласованности данных по тексту документа, что ведет к полному разногласию разделов. Также в некоторых случаях классификация и вовсе отсутствовала, несмотря на ее необходимость, исходя из данных по компонентам [14].

Отсутствие данных о параметрах рабочей зоны, подлежащих обязательному контролю (предельно допустимые концентрации вредных веществ) или недостоверность информации, представленной о мерах контроля, включая технические меры контроля и сведения о средствах индивидуальной защиты, является частой ошибкой при разработке раздела 8 [14].

Также было отмечено отсутствие информации о физико-химических, токсикологических и экотоксикологических свойствах без объяснения причин отсутствия информации, как это необходимо указывать в разделе 9, 11 и 12. В тех случаях, когда информация не предоставляется вообще или в SDS имеются ошибки, это приводит к непредвиденным последствиям не только для пользователей, но и для всех участников в цепочке поставок [14].

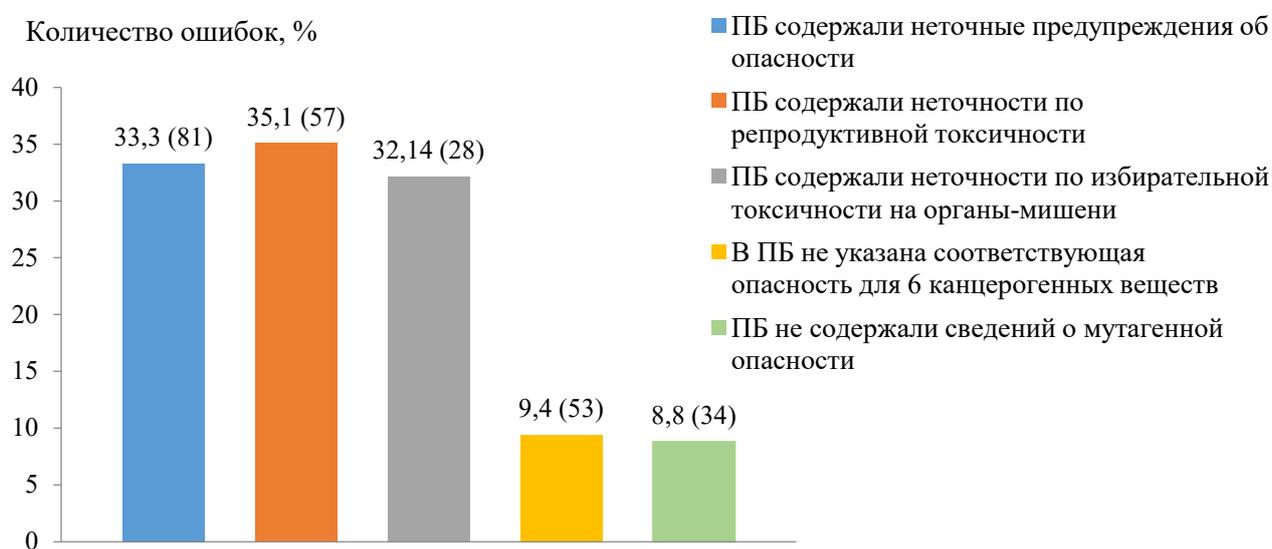
В Турции, если мы посмотрим на историю подготовки паспортов безопасности опасных химических веществ и мер предосторожности, которые необходимо принять, ситуация выглядит следующим образом:

Паспорт безопасности должен быть подготовлен специалистом по химической оценке. Специалисты, по химической оценке, прошедшие в общей сложности 64 часа обучения в соответствии с положениями Турецкого регламента регулирующий производство и оборот всех химических веществ, включая их обязательную регистрацию (KKDIK) (турецкий REACH) и заголовками, указанными в Приложении 18, должны пройти это обучение в учреждениях, утвержденных министерством. После сдачи экзаменов в учреждениях, аккредитованных TÜRKAK в соответствии со стандартом (TS EN) ISO / IEC 17024, они будут иметь право на получение Сертификата о квалификации, сдав экзамен с оценкой 70 или более. Только специалист, по химической оценке, имеет право подготавливать оценку химической безопасности и составлять паспорт безопасности, соответствующий KKDIK. С этой точки зрения, оба эти тренинга, а также экзамен и выдаваемый

сертификат, гарантируют, что отрасль достигнет компетентности и знаний, которые доступны на местном уровне, и будут соответствовать законодательству о контроле за химическими веществами во всем мире [15].

На 42 сессии заседания Подкомитета ООН по СГС в июле 2022 года, специалисты из компаний BlueGreen Alliance и Clearya True Health Hazard Project (США) предоставили документ, в котором для информирования Подкомитета были представлены результаты анализа качества SDS [16]. Обработка данных проводилась специальным программным обеспечением, разработанным компанией Clearya. Всего был обработан 81 SDS.

Полученные предварительные результаты показали, что в SDS содержится значительное количество ошибок и неточностей. На рисунке 1 представлено распределение ошибок по данным, приведенным в [16]. Значения в скобках – количество ПБ.



**Рис. 1.** Распределение ошибок и неточностей по категориям информации.

**Fig.1.** Distribution of errors and inaccuracies by categories of information.

Одним из конкретных примеров таких ошибок является паспорт безопасности для винилхлорида, известного канцерогена для человека, в котором это вещество определялось как вызывающее только раздражение кожи, глаз и дыхательных путей, без упоминания о канцерогенности.

Другим примером является паспорт безопасности бензола, который должен, но не сообщает об опасности мутагенности, канцерогенности, репродуктивной токсичности и специфической токсичности для органов-мишеней. Приводится информация только о раздражении кожи и глаз, вредном воздействии при проглатывании, контакте с кожей или при вдыхании [16].

### Экспертная оценка в РФ

Экспертная оценка паспорта безопасности является одной из важнейших процедур, которая обеспечивает полноту и достоверность информации о химической продукции, поставляемой на рынок. ПБ проходит экспертизу, в

процессе которой осуществляется верификация представленной информации, результатом которой является регистрация ПБ в Регистре с присвоением уникального идентификационного номера РПБ и QR-кода. Данная процедура помогает промышленности обращать внимание на качественные и актуальные данные о безопасности химической продукции. На сегодняшний день ежегодно более 3200 как отечественных, так и зарубежных организаций, занимающихся выпуском химической продукции на рынок РФ, на добровольной основе подают паспорта безопасности на экспертизу и регистрацию.

Экспертная оценка позволяет выявлять несоответствия в паспортах безопасности международным и национальным требованиям и обращать внимание составителей ПБ на ненадежность данных, а в некоторых случаях рекомендовать провести дополнительные лабораторные исследования. В конечном итоге экспертиза ПБ сводится к одной цели: помочь представителям промышленности составить содержательный и качественный документ, который понятен пользователям любого уровня подготовки, и обеспечивает безопасное обращение с химической продукцией на всех этапах ее жизненного цикла [16].

Немаловажное значение имеет проведение физико-химических и токсикологических испытаний для химической продукции промышленного назначения.

Однако, если у производителя отсутствуют ресурсы для проведения исследований, оценить степень опасности можно, прибегнув к информационным источникам данных, таких как: научно-исследовательские материалы, справочная литература, отечественные и международные базы данных [17–19].

В случае, когда производитель, оценивает опасность продукции согласно информационным источникам, то действие продукции следует оценивать по наиболее опасному варианту. В данной ситуации важна личная ответственность производителя и его заинтересованность в области охраны здоровья человека и объектов окружающей среды.

Большинство ответственных производителей химической продукции, в том числе средств бытовой химии, пестицидов и лакокрасочных материалов, заинтересованы в том, чтобы обеспечить безопасное обращение своего продукта в течение всего жизненного цикла (производство, транспортировка, применение, утилизация), и не хотят подвергать риску здоровье людей и окружающую среду из-за неправильного обращения или ЧС. Однако не всегда организации располагают актуальными данными об опасных свойствах химических веществ по нескольким причинам: отсутствие квалифицированных кадров, проблемы с приоритезацией больших массивов данных, языковые и технические барьеры при работе с информационными источниками.

Экспертную оценку проходит *вся* информация, которая содержится в ПБ (14 разделов). Особое внимание уделяется информации из 2, 3, 4, 5, 11 и 14 разделов, так как ее достоверность имеет наибольшее значение для благополучия человека и окружающей среды.

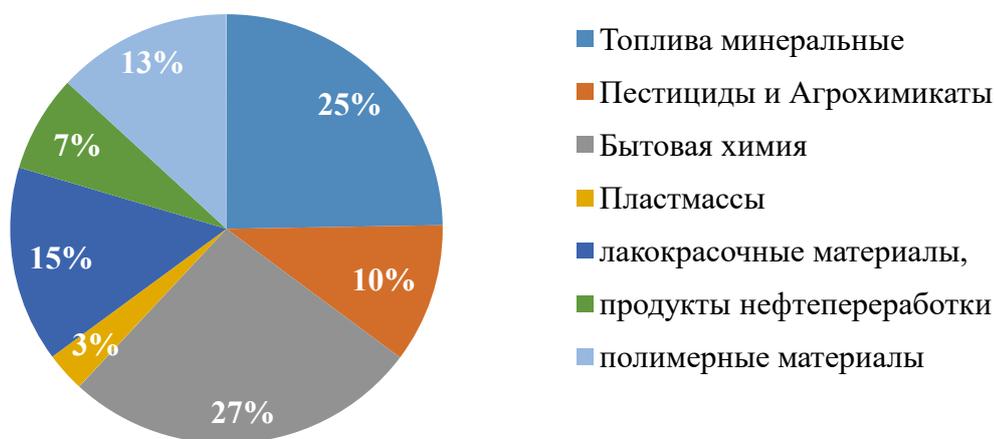
Для проведения экспертизы ПБ, а также для просмотра необходимой информации об опасных свойствах паспортизируемой продукции, была создана Информационно-аналитическая система «МАЯК» [20], которая направлена на цифровизацию и автоматизацию работ, связанных с обращением химической продукции. МАЯК – это платформа по типу «единого окна», единое цифровое пространство, созданное для того, чтобы упростить информирование целевой аудитории об опасности химической продукции. Внедрение данной платформы позволило создать единую базу данных с информацией разного уровня по химическим веществам, по продукции и их сопроводительным документам, которая упростила ряд задач для промышленности, регулятора и экспертного сообщества, открывая для них новые возможности в систематизации информации [20].

### Анализ качества паспорта безопасности химической продукции Российской Федерации (ПБ РФ)

За 2023 год в Ассоциацию «НП КИЦ СНГ» на экспертизу поступило около 7000 паспортов безопасности на различные виды продукции. Большая часть паспортов безопасности (около 70%) прошли процедуру экспертизы и регистрации с первого раза. Со второго и третьего раза – 93% от поступивших исправленных. Количество паспортов безопасности, которые не были зарегистрированы после 3-х экспертиз (окончательный отказ), составляет 7%. ПБ на продукцию, являющуюся опасным грузом при перевозке, составляет примерно 70% от общего числа поступивших ПБ [20].

Основные виды паспортизируемой продукции (рис. 2): лакокрасочные материалы, агрохимикаты и пестициды, бытовая химия, продукты нефтепереработки, минеральные топлива, пластмассы, полимерные материалы.

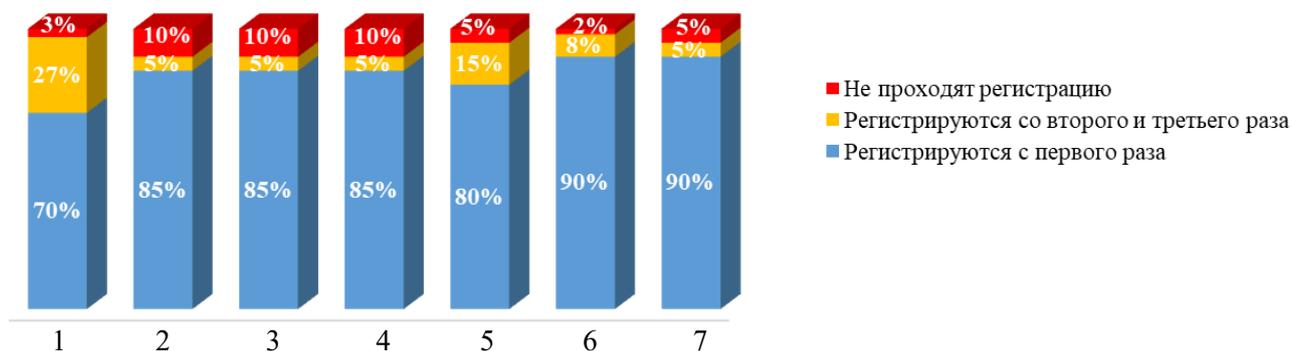
### Распределение продукции



**Рис.2.** Распределение продукции по видам.

**Fig.2.** Distribution of products by type.

Анализ качества ПБ РФ по видам продукции представлен на рисунке 3 [20].



**Рис. 3.** Анализ качества ПБ РФ по видам продукции: 1 – лакокрасочные материалы; 2 – пестициды и агрохимикаты; 3 – дезинфицирующие средства; 4 – бытовая химия; 5 – продукты нефтепереработки; 6 – топлива минеральные; 7 – пластмассы и полимерные материалы.

**Fig. 3.** Analysis of the quality of Russian SDS by type of product [14]: 1 – varnishes and paints; 2 – pesticides and agrochemicals; 3 – disinfectants; 4 – household chemicals; 5 – petroleum products; 6 – mineral fuels; 7 – plastics and polymeric materials.

### Причины основных проблем в составлении ПБ

Можно выделить две основные причины появления трудностей в составлении ПБ:

1. Незнание организацией действующих законодательных норм и правил в обращении паспортизируемой продукции (СанПин, ГОСТ, разрешительные документы на право применения продукции (СГР, экспертные заключения), в том числе отраслевых. Это особенно характерно для пестицидов, агрохимикатов и дезинфицирующих средств.
2. Незнание требований и правил в составлении паспорта безопасности.

Основные трудности при составлении паспорта безопасности возникают в разделах 2, 3, 11, 12 и 14.

При описании **раздела 2** трудности вызывает применение действующих межгосударственных стандартов ГОСТ 32419-2022, ГОСТ 31340-2022, а также ГОСТ 32423-2013 и ГОСТ 32425-2013 для смесевой продукции. Не учитывается, что информация по классификации и маркировке должна соотноситься между собой [21, 22]. Для бытовой химии и дезинфицирующих средств часто не учитывается, что раздел несет информацию о классификации и маркировке концентрированного средства, а не его рабочих растворов. Также встречаются ошибки в оценке физико-химических свойств этих видов продукции. Для пластмасс и других видов продукции в виде порошка может отсутствовать классификация и маркировка по фиброгенному воздействию [23-24].

**Раздел 3** сложен описанием конечного состава продукции, определением компонентов, представляющих основную опасность. Для лакокрасочных материалов часто состав представлен по сырьевым компонентам, не учитывается особенность описания многоупаковочных систем. Для

нефтепродуктов и минеральных топлив не приводятся идентификационные номера CAS и ЕС компонентов [23–24, 25–26].

**Раздел 11** представляет трудность в заполнении информации по отдаленным последствиям (влияние на функцию воспроизводства, канцерогенность, мутагенность). Для продуктов нефтепереработки и минеральных топлив часто отсутствует информация об их канцерогенном воздействии и репродуктивной токсичности. Для пестицидов и бытовой химии могут отсутствовать данные по раздражающему действию и репротоксичности растворителей в их составе. А также класс опасности этих воздействий может быть занижен. Для пластмасс не содержатся сведения о фиброгенном воздействии.

В **разделе 12** большая часть ошибок относится к справочным данным, а именно по гигиеническим нормативам это использование неактуальных показателей, по показателям экотоксичности – использование доз токсичности не по наиболее худшему варианту.

**Раздел 14** содержит, как правило, много неточностей. Для лакокрасочных материалов и бытовой химии неверно приводится оценка степени опасности легковоспламеняющейся жидкости (подкласс по ГОСТ 19433 и Рекомендациям ООН по перевозке опасных грузов). Для дезинфицирующих средств, вызывающих химические ожоги, часто отсутствует классификация как опасного груза класса «8», а для обладающих окислительными свойствами – класса «5». По продуктам нефтепереработки не учитывается отнесение продукции к веществам опасным для окружающей среды класса «9» [25–26].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из анализа полученных данных можно сделать следующий вывод, что в Российской Федерации наличие процедуры верификации ПБ позволяет значительно снизить количество ПБ с недостоверной или некорректной информацией об опасных свойствах продукции и, соответственно, пользователи продукции проинформированы в полном объеме о ее безопасном использовании.

Основная задача СГС – информирование о существующих опасностях и необходимых мерах по снижению рисков. Классификация и элементы информирования (маркировка и ПБ) в соответствии с СГС являются эффективным механизмом для обеспечения безопасного использования химических веществ. Слабым местом данного механизма может быть отсутствие актуальных и достоверных данных о химической продукции.

В свою очередь, проведение верификации ПБ независимой стороной является хорошо зарекомендовавшей себя на протяжении многих лет процедурой, позволяющей функционировать СГС на территории РФ более эффективно, чем в большинстве стран мира, а именно:

- избежать возможных ошибок при проведении классификации;
- получить рекомендации по улучшению элементов информирования (ПБ и предупредительная маркировка);
- сопровождать продукцию верной маркировкой и паспортом безопасности;

- обеспечивать безопасные условия труда и эксплуатации продукции.

В итоге проведение экспертной оценки приводит к:

- снижению риска негативного воздействия химической продукции на всех этапах жизненного цикла на человека и окружающую среду;
- снижению количества ЧС и их последствий;
- развитию здоровой конкуренции на равных условиях за счет гармонизации классификации для одинаковых видов продукции;
- повышению уровня прозрачности предоставляемых данных на всех уровнях;

Таким образом, крайне важно перед выпуском химической продукции на рынок составить паспорт безопасности и убедиться в корректности и достоверности представляемых сведений с помощью прохождения процедуры верификации данных посредством экспертизы и регистрации ПБ третьей стороной – экспертной организацией.

### *КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### *CONFLICT OF INTERESTS:*

*The authors declare no conflict of interests.*

Список литературы:

1. About the GHS. <https://unece.org/about-ghs> (дата обращения: 03.02.2024)
2. Historical background. <https://unece.org/transport/dangerous-goods/historical-background> (дата обращения 03.02.2024)
3. Reconfiguration of the Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods into a Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods and on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals. <https://unece.org/DAM/trans/main/dgdb/dgsubc4/ECOSOC/1999-65/1999-65e.pdf> (дата обращения 03.02.2024)
4. GHS 1st edition (2003). <https://unece.org/ghs-1st-edition-2003> (дата обращения 03.02.2024)
5. Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС) [https://unece.org/sites/default/files/2022-04/GHS\\_Rev9R.pdf](https://unece.org/sites/default/files/2022-04/GHS_Rev9R.pdf) (дата обращения 03.02.2024)
6. Strategic Approach to International Chemicals Management <http://www.saicm.org/Implementation/Towards2020/tabid/5499/language/en-US/Default.aspx> (дата обращения 22.12.2023).
7. Report on GHS implementation by country\_2021-10-19 <https://unece.org/transport/documents/2021/01/ghs-implementation-implementation-country> (дата обращения 03.02.2024).
8. GHS implementation. <https://unece.org/ghs-implementation-0> (дата обращения 03.02.2024)
9. REACH Regulation. [https://environment.ec.europa.eu/topics/chemicals/reach-regulation\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/chemicals/reach-regulation_en) (дата обращения 21.02.2024).
10. Report on Region\_EU and European Economic Area\_0 <https://unece.org/transport/documents/2021/01/ghs-implementation-eu-and-european-economic-area> (дата обращения 21.02.2024).
11. Решетарь О.А., Любинская Т.С., Зологин В.И., Гераскина О.С. (2020). Качество данных паспортов безопасности химической продукции. *Химическая промышленность сегодня* (2), 74–77.

12. Laura, H., Adrienne, E., & Herbers, R. (2019). An evaluation of engineered nanomaterial safety data sheets for safety and health information post implementation of the revised hazard communication standard. *Journal of chemical health & safety*, 26(2), 12–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchas.2018.10.002>.
13. Hidayat, D., Andella, C., & Tejamaya, M. (2021). Evaluation of the completeness and accuracy of 42 safety data sheets (SDSs) of chemical substances. *Gaceta Sanitaria*, 35, Supplement 2,  
<https://doi.org/10.1016/j.gaceta.2021.07.026>.
14. Report on Improvement of Quality of SDS (2019). <https://doi.org/10.2823/005933>.
15. Bulent Ozdemir. (2019) Safety Data Sheet Compatible with KKDİK, *Product Advertorial*, 2–6
16. Информационный документ UN-SCEGHS-42-INF21e BlueGreen Alliance and Clearya True Health Hazard Project <https://unece.org/transport/documents/2022/07/informal-documents/bluegreen-alliance-and-clearya-true-health-hazard> (дата обращения 21.02.2024).
17. Информационная база данных ЕСНА <https://echa.europa.eu/> (дата обращения 25.03.2024).
18. Информационная база данных GESTIS <https://gestis-database.dguv.de/> (дата обращения 25.03.2024).
19. Информационная база данных РПОХБВ <https://www.rpohv.ru/online/> (дата обращения 25.03.2024).
20. Информационно-аналитическая система «ИАС Маяк» <https://ias.ciscenter.org/> (дата обращения 21.02.2024).
21. Лебедев А.Д., Любинская Т.С. (2019) Повышение эффективности доступа к информации об опасности химической продукции на основе паспортов безопасности химической продукции РФ и СНГ. *Качество и жизнь*, 4(24), 88–89.
22. Виноградова Е.Н., Ляшик А.Л., Решетарь О.А. (2017) Паспорт безопасности химической продукции в России в рамках внедрения рекомендаций ООН-СГС. Отличия национальные особенности. *Химическая безопасность*, 1(1), 266–276.  
<https://doi.org/10.25514/CHS.2017.1.11450>.
23. Дружинина Н.А., Муратова Н.М. (2020) Электронная маркировка. *Химическая промышленность сегодня*, 3, 54–56.
24. Шинкевич А.И., Виноградова Е.Н., Зологин В.В., Савина А.Ф., Любинская Т.С, Лебедев А.Д. (2022). Особенности и различия системы классификации опасности и маркировки химической продукции в паспортах безопасности для различных стран. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 24(4), 97–105.
25. Скобелев, Д.О. Мирошник А.А., Дружинина Н.А (2021) Международные тенденции в области регулирования обращения химических веществ: риски и угрозы интересам отечественной промышленности. *Восточно-Европейский научный журнал*, 10(74), 22–29.
26. Скобелев Д.О., Егоров А.Ф., Макарова А.С. (2011) *Химическая и биологическая безопасность*. В кн. «Труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева» М.: Министерство образования и науки Российской Федерации, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. С. 44–64.

#### References:

1. About the GHS. <https://unece.org/about-ghs> (accessed 02.03.2024).
2. Historical background <https://unece.org/transport/dangerous-goods/historical-background> (accessed 02.03.2024).
3. Reconfiguration of the Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods into a Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods and on the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals  
<https://unece.org/DAM/trans/main/dgdb/dgsubc4/ECOSOC/1999-65/1999-65e.pdf> (accessed 02.03.2024).
4. GHS 1st edition (2003) <https://unece.org/ghs-1st-edition-2003> (accessed 03.02.2024).
5. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)  
[https://unece.org/sites/default/files/2022-04/GHS\\_Rev9R.pdf](https://unece.org/sites/default/files/2022-04/GHS_Rev9R.pdf) (accessed 03.02.2024).

6. Strategic Approach to International Chemicals Management. <http://www.saicm.org/Implementation/Towards2020/tabid/5499/language/en-US/Default.aspx> (accessed: 22.12.2023).
7. Report on the implementation of the GHS by country\_2021-10-19 <https://unece.org/transport/documents/2021/01/ghs-implementation-implementation-country> (accessed 03.02.2024).
8. GHS implementation. <https://unece.org/ghs-implementation-0> (accessed 03.02.2024)
9. REACH Regulation [https://environment.ec.europa.eu/topics/chemicals/reach-regulation\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/chemicals/reach-regulation_en) (accessed 21.02.2024).
10. Report on the EU\_European Economic Area\_0 region. <https://unece.org/transport/documents/2021/01/ghs-implementation-eu-and-european-economic-area> (accessed 21.02.2024).
11. Reshetar O.A., Lyubinskaya T.S., Zologin V.I., Geraskina O.S. (2020). Quality of safety data sheets for chemical products. *Chemical industry today* (2), 74–77.
12. Laura, H., Adrienne, E., & Gerbers, R. (2019). Evaluation of safety data sheets for engineered nanomaterials to provide safety and health information following implementation of a revised hazard communication standard. *Journal of Chemical Health and Safety*, 26(2), 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jchas.2018.10.002>.
13. Hidayat, D., Andella, C. & Tejamaya, M. (2021) Assessing the completeness and accuracy of 42 chemical safety data sheets (SDSs). *Gaceta Sanitaria*, (35), Supplement 2. <https://doi.org/10.1016/j.gaceta.2021.07.026>.
14. Report on Improvement of Quality of SDS (2019). <https://doi.org/10.2823/005933>
15. Bülent Özdemir. (2019). Safety Data Sheet Compatible with KKDİK. *Product Advertorial*, <https://www.crad.com.tr/UPLOAD/URUN/FILES/KKDIKUyumluGuvencilikBilgiFormu-03125945914.pdf>.
16. Information document UN-SCEGHS-42-INF21e BlueGreen Alliance and Clearya True Health Hazard Project <https://unece.org/transport/documents/2022/07/informal-documents/bluegreen-alliance-and-clearya-true-health-danger> (accessed 21.02.2024).
17. ECHA Information Database <https://echa.europa.eu/> (accessed 25.03.2024).
18. Information database GESTIS <https://gestis-database.dguv.de/> (accessed 25.03.2024).
19. RPOHBV information database <https://www.rpohv.ru/online/> (accessed 25.03.2024).
20. Information and analytical system “IAS Mayak” <https://ias.ciscenter.org/> (accessed 21.02.2024).
21. Lebedev A.D., Lyubinskaya T.S. (2019). Increasing the efficiency of access to information about the dangers of chemical products based on safety data sheets for chemical products in the Russian Federation and the CIS. *Quality and Life* .4(24), 88–89.
22. Vinogradova E.N., Lyashik A.L., Reshetar O.A. (2017) Safety data sheet for medical products in Russia within the framework of UN-GHS requirements. Differences between the features of the features. *Khimicheskaya bezopasnost' = Chemical safety Science*, 1(1), 266–276. <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.1.11450>
23. Druzhinina N.A., Muratova N.M. (2020). Electronic labeling. *Chemical industry today* 3, 54–56.
24. A.I. Shinkevich, E.N. Vinogradova, V.V. Zologin, A.F. Savina, T.S. Lyubinskaya, A.D. Lebedev. (2022). Features and definition of the system of hazard classification and labeling of medical products in safety data sheets for various countries. *News of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 24(4), 97–104.
25. Skobelev, D.O. Miroshnik A.A., Druzhinina N.A. (2021) International changes in the field of regulation of chemical substances circulation: risks and threats to the interests of domestic industry. *East European Scientific Journal*. 10-1(74), 22–29.
26. Skobelev, D.O., Egorov A.F., Makarova A.S. (2011). *Chemical and biological safety*. In: “Proceedings of the Moscow Institute of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev” M.: Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Russian Chemical-Technological University named after D.I. Mendeleev. P. 44–64.