

В настоящее время существует два главных подхода к изучению соединений ТМ и, соответственно, две группы методов, позволяющих оценить их содержание в почвах.

При изучении подвижных соединений тяжелых металлов в почвах в качестве групповых экстрагентов широко применяются разбавленные (соли) растворы азотной, соляной и серной кислот, ацетатно-аммонийный буферный раствор, раствор ЭДТА и других комплексонов, нейтральные растворы солей. Кислые буферные вытяжки в наилучшей степени удовлетворяют требованиям универсальных экстрагентов подвижных соединений. Однако следует учитывать изменчивость в экстрагируемости тяжелых металлов, как во времени, так и при смене экстрагентов. Наблюдаемая изменчивость реакций ТМ в почве на химические экстрагенты вызвала необходимость перехода от единичных экстрагентов к их последовательности, так как это дает возможность выделить фракции ТМ, различающиеся по доступности подвижности растениям, проследить динамику перехода ТМ от одной химической формы к другой в зависимости от изменения почвенных условий. Схемы почвенного фракционирования делятся на две основные группы:

1) фракционирование в зависимости от содержания тяжелых металлов в почвенных компонентах – органическом веществе, гидроксидах железа, алюминия, марганца, илистой фракции

2) фракционирование с учетом доступности тяжелых металлов той или иной вытяжке – выделение водорастворимой, обменной, органической минеральной фракций.

Эти схемы, имея разную направленность, принципиально не различаются. Обе имеют определенные недостатки – нельзя полностью разделить почву на компоненты, не вызывая при этом перераспределения тяжелых металлов. За время экстрагирования определенное количество катионов тяжелых металлов может перейти в обменную форму, которая извлекается частично с фракцией органического вещества, причем наиболее растворимые и наименее устойчивые соединения будут извлечены, вместе с органическим веществом. Таким образом, деление почвы на несколько фракций является условным.

Для экспрессной оценки подвижных форм металлов в почвах предложены следующие вытяжки:

1н раствор HCl в качестве комплексного экстрагента условно подвижных форм;

1%-ный раствор ЭДТА в ацетатно-аммонийном буферном растворе с pH 4,5 как экстрагент комплексно-связанных форм ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,5 как экстрагент водорастворимых и обменных форм.

Для изучения подвижности ионов ТМ и обменных процессов, происходящих в системе «почва – растение», с их участием, выбрана почва с следующими агрохимическими характеристиками (зона промышленного комплекса 0,5 км). pH в KCl – 3,8 – 4,5; гумус, процент по Тюрину – 1,4 – 2,4; гидролитическая кислотность, мг/экв на 100г почвы – 1,6 – 2,4; сумма поглощенных оснований – 1,2 – 3,9; емкость поглощения – 4,2 – 5,4; степень насыщенности основаниями – 38,0 – 56,2; K<sub>2</sub>O – 2,1 – 3,4; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 15,0 – 15,8; зона на расстоянии 7 км – 4,8 – 5,1; 1,9 – 4,2; 4,2 – 5,6; 4,3 – 5,6; 5,7 – 7,2; 3,5 – 4,2; 2,8 – 3,0; 13,2 – 14,6.

Определение гумуса почвы проводили по методу И. В. Тюрина, pH определяли ионометрическим методом, сумма поглощенных оснований – методом титрования, гидролитическую кислотность – pH-метрическим методом, определения кислоторастворимых форм металлов в почвенных вытяжках методом атомной абсорбции.

В работе решалась задача изучения степени подвижности ионов свинца (II) и кадмия (II) и, в частности, выявление доли кислоторастворимых форм ТМ в системе «почва – растение».

Содержание свинца и кадмия в изучаемых почвах составили: свинец – 11,8 мг/кг, кадмий – 0,63 мг/кг (зона 0,5 км); свинец – 11,2 мг/кг, кадмий – 0,22 мг/кг (зона 7 км).

Количественное определение ионов свинца и кадмия в растительном материале проводили в группах растений, принадлежащих травянистым (полынь, клевер, ситник, майник, вереск); кустарничковым (раkitник, дрок, брусника, черника). В травянистых растениях содержание свинца колебалось от 1,6 – 3,6 мг/кг (зона 0,5 км); 1,5 – 3,2 мг/кг (зона

7 км); количественное определение кадмия в травянистых растениях показало, что его содержание составляет от 0,01 – 0,20 мг/кг (зона 0,5 км) и практически не обнаружен кадмий в зоне 7 км. В группе кустарничковых растений в зоне 0,5 км максимальное количество свинца – 4 мг/кг отмечалось в раkitнике; минимальное – 2,8 мг/кг в бруснике. Зона 7 км – содержание свинца колебалось от 3,7 – 1,1 мг/кг; кадмий больше всего накапливался в дроке, его содержание составило 0,09 мг/кг – в зоне 0,5 км; в зоне 7 км – 0,002 мг/кг.

Содержание в почве тяжелых металлов и сопряженная с этим транслокация их в растения – сложный процесс, на который влияет множество различных факторов.

Чтобы понять механизм воздействия каждого из них, следует изучать влияние отдельных факторов на фитотоксические действия тяжелых металлов в условиях эксперимента методом фитоиндикации. Метод фитоиндикации позволяет оценить эффективность различных способов снижения фитотоксичности ионов свинца и кадмия в системе «почва – растение». Показано, в зоне 7 км содержание гумуса увеличивается, снижается количество подвижных форм свинца и кадмия, следовательно, снижается их фитотоксичность.

Исследования показали, что подвижность ионов Pb(II) и Cd(II) в дерново – подзолистых почвах и степень их фитотоксического действия на растения определяется количеством легко доступных растению подвижных форм ионов металлов, долей органического вещества в почвенном поглотительном комплексе и кислотностью почвенного раствора.

Метод биоиндикации позволил оценить эффективность различных способов снижения фитотоксичности ионов ТМ в системе «почва – растение». Показано, биогумус резко снижает количество подвижных форм Pb(II) и Cd(II) и, в связи с этим, их фитотоксичность. Изучена поглотительная способность почв по отношению к ионам Cd (II) и Pb (II) под влиянием различных факторов:

- увеличение содержания органического вещества в почве приводит к возрастанию степени насыщенности почвы по отношению к ионам Pb (II) в травянистых растениях с 1,5 мг/кг (зона 7 км) до 3,6 мг/кг (зона 0,5 км); по отношению к ионам Cd (II) – с 0,003 мг/кг (зона 7 км) до 0,020 мг/кг (зона 0,5 км); в кустарничковых растениях – от 1,1 мг/кг до 4,0 мг/кг; от 0,002 мг/кг до 0,08 мг/кг, соответственно.

- с ростом pH возрастает доля подвижных форм ионов Pb (II) и Cd (II) легкодоступных для растения.

Показано, что с ростом содержания органического вещества в почве количество подвижных ионных форм как свинца, так и кадмия уменьшается.

УДК 547.922.5'532.783 + 547.558.1

ЛИСТВАН В.В., ЛИСТВАН В.М.

Житомирський державний університет імені Івана Франка  
вул. Велика Бердичівська, 40, м. Житомир, Україна

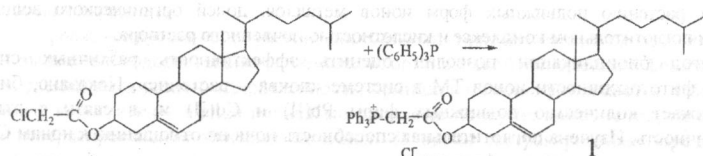
## ПОХІДНІ ХОЛЕСТЕРОЛУ ЯК РІДКІ КРИСТАЛИ ТА ЇХ СИНТЕЗ

Обговорюється використання похідних холестеролу в ролі рідких кристалів. Отримано холестеролпохідні з фосфінметиленовою групою (фосфоріліди). Рідкокристалічні властивості проявляють холестерилестери ненасичених кислот. Для синтезу естерів використана реакція Віттіга. Отримано холестерилестери ненасичених аліфатичних кислот, арилпропенових, коричиної кислоти та її гетероциклічних аналогів.

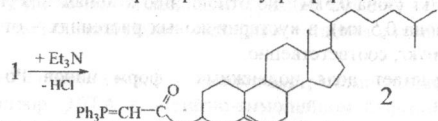
**Ключові слова:** рідкі кристали, холестерол, естери холестеролу, коричина кислота, арилпропенові кислоти, фосфоріліди, реакція Віттіга.

Рідкі кристали отримали широке застосування у найрізноманітніших сферах діяльності – промисловості, медицині, побуті [1]. Вони застосовуються у електронних індикаторах, дисплеях, дозволяють виявляти зміни температури, тиску, наявність різних видів випромінювання тощо. Одну з найчисленніших груп речовин з рідкокристалічними властивостями становлять холестеричні рідкі кристали, а серед них, у свою чергу, переважають похідні холестеролу. Передусім це естери холестеролу; власне, рідкокристалічні властивості і були відкриті на прикладі одного з них – холестерилбензоату. Привернули до себе увагу, зокрема, естери ненасичених карбонових кислот. Встановлено, що додання оптично активної сполуки до мезоморфних розчинів, або ж наявність хірального центру у молекулі самих мезогенів призводить до сегнетоелектричних рідких кристалів, що викликають зараз значне зацікавлення [1-3]. Холестерилловий фрагмент вже містить у собі хіральний центр, і тому його введення в інші, більш складні молекули, – це один з напрямків синтезу нових сегнетоелектричних рідких кристалів.

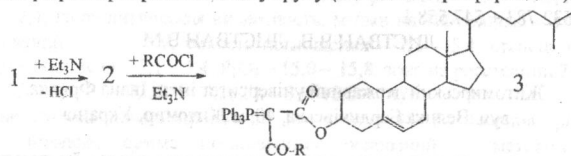
У попередніх наших роботах [4,5] описаний синтез нових похідних холестеролу, зокрема невідомих до цього сполук, що містять трифенілфосфонієву групу, або ж фосфінметиленову (фосфорилідну) групу. Так, взаємодією холестериллового естеру хлороцтової кислоти з трифенілфосфіном отримано фосфонієву сіль 1:



Холестерилвмісна фосфонієва сіль 1 – безбарвна кристалічна сполука, нерозчинна у воді, але легко розчинна в етанолі, хлороформі та інших полярних органічних розчинниках. При дії основ з відщепленням HCl вона перетворюється у фосфорилід 2:



Алкиліденфосфоран 2 виявився замало стійким, його не можна виділяти і зберігати у звичайних умовах (піддається гідролізу). Однак реакцією ацилювання у його молекулу можна вводити стабілізуючу ацильну групу і отримувати таким чином нові похідні холестеролу, які містять у молекулах трифенілфосфінметиленову групу (ацильовані фосфориліди 3):

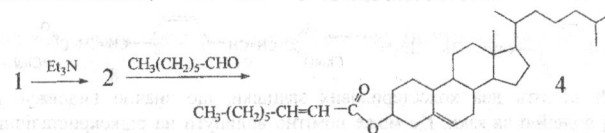


Ще раніше була звернута увага на холестериллові естери ненасичених кислот і виявлено, що наявність подвійних зв'язків, особливо супражених, сприяє утворенню холестеричної мезофазі [6]. В цьому плані досліджувались холестериллові естери заміщених коричневих кислот (арилпропенових кислот) [7]. Цікавість до цих сполук зумовлена тим, що вони утворюють високотемпературну і термодинамічно стійку мезофазу.

Нами розроблений простий метод безпосереднього синтезу холестериллових естерів ненасичених кислот за допомогою реакції Віттіга [4]. Вихідною речовиною (налівпродуктом) у цьому синтезі слугить отримана раніше [8] фосфонієва сіль 1, яка при дії основ перетворюється на холестерилвмісний алкіліденфосфоран 2. Основою, придатною для цього, є триетиламін. Оскільки ілід 2 недостатньо стійкий для виділення і зберігання у звичайних умовах, його, не виділяючи, вводили в реакцію з альдегідами. Взаємодія йде легко при кімнатній температурі.

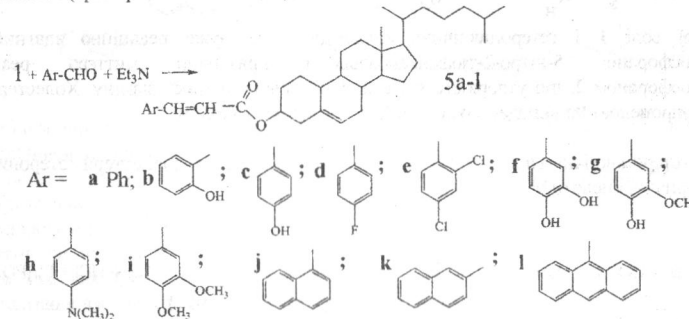
Ініціальна методика проведення синтезів така: фосфонієву сіль 1 і відповідний альдегід розчиняють в етанолі, після цього додають триетиламін. У більшості випадків холестериллові естери ненасичених кислот починають викристалізовуватись вже протягом декількох хвилин. У випадку складніших, нерозчинних при кімнатній температурі альдегідів, їх разом з сіллю 1 розчиняють при підігріванні, і лише після розчинення приливають триетиламін.

Аліфатичні альдегіди дають при цьому естери аліфатичних  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот. Так наприклад, енантовий альдегід (гептаналь) дає в результаті холестерил-2-ноненоат:

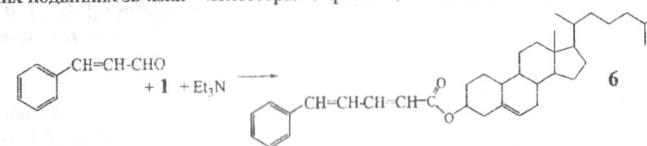


Карбоновий ланцюг молекули альдегіду при цьому збільшується відразу на два атоми Карбону. Утворюється естер кислоти, що містить подвійний зв'язок і на два атоми Карбону більше, ніж у вихідному альдегіді.

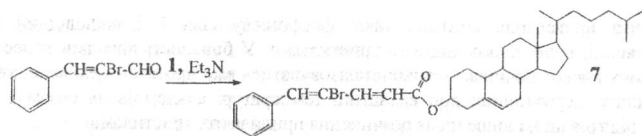
Бензальдегід утворює в цій реакції холестерилловий естер коричної кислоти 5a, який вже раніше був добутий з коричної кислоти і холестеролу і знайшов практичне застосування як один з рідких кристалів. Використання інших ароматичних альдегідів в реакції з фосфонієвою сіллю 1 у присутності триетиламіну призводить до утворення холестериллових естерів заміщених коричневих кислот (арилпропенових кислот) 5b-l:



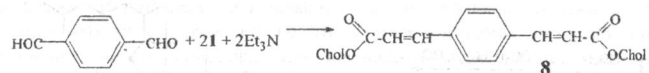
Був використаний в цій реакції і коричневий альдегід (що вже має у своїй молекулі подвійний зв'язок). В результаті утворюється естер кислоти, молекула якої містить два супражених подвійних зв'язки – холестерил-5-фніл-2,4-пентадієноат 6:



З бромокоричного альдегіду дуже легко отримується естер бромозаміщеної пентадієнової кислоти 7.

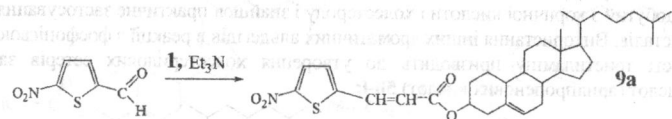


Біс-холестерилловий естер ненасиченої дикарбонової кислоти **8** отримано взаємодією терефталевого альдегиду з двома молями солі **1**:



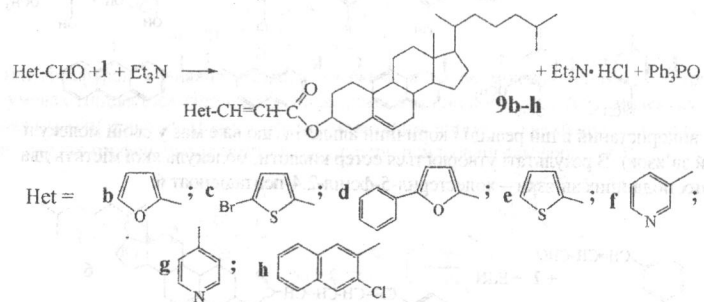
Сполука **8** містить два холестериллових залишки, що значно видовжує і ускладнює молекулу, і два подвійні зв'язки. Це може помітно вплинути на рідкокристалічні властивості речовини.

Певний інтерес викликають гетероциклічні аналоги коричної кислоти та їх похідні, зокрема, в плані їх фізіологічної активності. Проте такі кислоти переважно є важкодоступними. Холестериллові естери цих кислот можна легко отримати описаним методом (реакція Віттіга) з

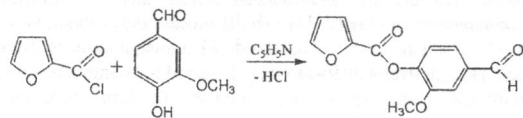


фосфонієвої солі **1** і гетероциклічних альдегідів. Так, дуже реакційно здатний щодо алкіліденфосфоранів 5-нітро-2-тіофенкарбальдегід практично миттєво реагує з алкіліденфосфораном **2**, що утворюється з солі **1** під впливом триетиламіну. Холестерил-3-(5-нітротієніл)пропеноат **9a** випадає в осад з майже кількісним виходом:

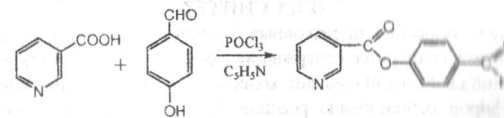
Інші гетероциклічні альдегіди в цих умовах дають холестериллові естери гетероциклічних аналогів коричної кислоти **9b-h**:



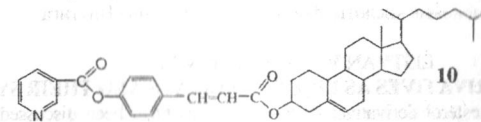
Продукти можна ще ускладнити, зробивши ланцюг молекули довшим шляхом синтезу естерів гетароїлоксикоричних кислот. Таке видовження скелету молекули може помітно модифікувати рідкокристалічні властивості речовин. З цією метою були синтезовані необхідні альдегіди ацилюванням гідроксibenзальдегідів (саліцилового, 4-гідроксibenзальдегиду, ваніліну) гетароїлхлоридами у присутності піридину.



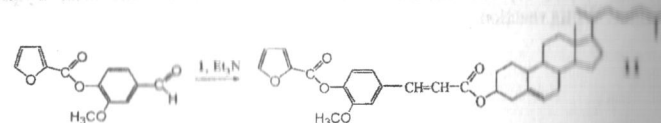
За відсутності відповідного ацилхлориду в реакції можна використовувати відповідну кислоту,  $\text{POCl}_3$ , піридин і гідроксibenзальдегід. Наприклад, реакція з нікотинною кислотою:



Отриманий ацильований альдегід вступає в реакцію Віттіга, утворюючи холестерилловий естер 4-нікотинілоксикоричної кислоти **10**.



Описаний вище інший альдегід, ацильований фуройлхлоридом ваніліну, в реакції з сіллю **1** і триетиламіном дає естер **11**. Сполука **11** цікава з огляду на її можливу фізіологічну активність, оскільки крім холестериллового залишку містить фрагменти коричної кислоти, ваніліну, а також фурановий цикл.



Подібним чином синтезовані інші холестериллестери гетароїлоксикоричних кислот, які містять піридиновий, фурановий та тіофеновий цикли.

Всі синтезовані холестериллестери – кристалічні сполуки, нерозчинні при кімнатній температурі (а ніколи і при нагріванні) в стапелі та інших нижчих спиртах, добре розчинні у бензені, хлороформі. Більшість отриманих речовин безбарвна, лише продукти, що містять антраценовий чи піреновий цикли, мають жовте забарвлення. В ході реакції синтезуються сполуки майже виключно транс-будови, ніколи – з незначними домішками цис-ізомерів. Перекристалізація дає чисті транс-продукти (навіть смуг в ІЧ-спектрах в області  $960-980 \text{ cm}^{-1}$ ). Вони утворюють мезофазу при підвищених або досить високих температурах. Деякі проявляють люмінесцентні властивості в УФ-світлі, навіть у кристалічному стані.

Отже, реакція Віттіга є зручним способом одержання холестериллових естерів коричної кислоти, її гетероциклічних аналогів, гетароїлоксикоричних кислот та арилатівнічних кислот, які можуть бути використані як рідкі кристали.

#### Література.

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. – М. Наука, 1989. – 288с.
2. Кутуля Л.А., Кузьмин В.Е., Стельмах И.Б. и др. // Журн.общей химии. – 1990. – Т.60, №4. – С.737-749.
3. Kuzumoto T., Hamamoto T., Niama T. et al. // Chem.lett. – 1990. – №9. – P.1615-1618.
4. Листван В.М. // Укр. хім. журнал. – 1996. – Т.62, №5. – С.52-56.
5. Листван В.Н., Листван В.Н., Шекель А.Н. // Химия гетероцикл. соед. = 2002. – №12. – С.1678-1681.
6. Богатский А.В., Галатина А.И., Деркач Л.Г., Тауберт Д. // Журн. органической химии. – 1981. – Т.17, №11. – С.2320-2323.
7. Кутуля Л.А., Черкашина Р.М., Гинченко В.Г. и др. // Журн.общей химии. – 1983. – Т.53, №7. – С.1655-1668.
8. Авт.свид.1456442 СССР, МКС С 07 J 9/00, А 61 К 31/575/ В.Н.Листван // Булл. – 1989. – №5.

ЛИСТВАН В.В., ЛИСТВАН В.Н.

### ПРОИЗВОДНЫЕ ХОЛЕСТЕРИНА В КАЧЕСТВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ИХ СИНТЕЗ

Обсуждается использование производных холестерина в качестве жидких кристаллов. Получены производные холестерина, содержащие фосфинметиленовую группу (фосфорилыды). Жидкокристаллические свойства проявляют холестерилловые эфиры непредельных кислот. Для синтеза сложных эфиров использована реакция Виттига. Получены холестерилловые эфиры непредельных алифатических кислот, арилпропеновых, коричной кислоты и ее гетероциклических аналогов.

*Ключевые слова:* жидкие кристаллы, холестерин, холестерилловые сложные эфиры, коричная кислота, арилпропеновые кислоты, фосфорилыды, реакция Виттига.

LISTVAN V.V., LISTVAN V.M.

### CHOLESTEROL DERIVATIVES AS LIQUID CRYSTALS AND THEIR SYNTHESIS

An application of cholesterol derivatives as liquid crystals have been discussed. Derivatives of cholesterol with phosphine methylene group (phosphor ylides) have been obtained. Liquid crystal properties exhibit cholesteric esters of unsaturated acids. Wittig reaction have been used for this esters synthesis. Cholesteric esters of unsaturated aliphatic acids, aryl propenic acids, cinnamic acid and its heterocyclic analogs have been obtained.

*Keywords:* liquid crystals, cholesterol, cholesterol esters, cinnamic acid, arylpropenic acids, phosphor ylides, Wittig reaction.



## АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ ПРИРОДНИЧИХ НАУК ТА МЕТОДИКИ ВИКЛАДАННЯ

Технічний редактор – В.П.Сливко  
Верстка, макетування – С.А.Циганков

Тираж виготовлено з оригінал-макету замовника

Підписано до друку 03.05.2012  
Гарнітура Times New Roman  
Замовлення № 106

Формат 60x84/16  
Обл.-вид. арк. 8,74  
Ум. друк. арк. 6,56

Папір офсетний.  
Тираж 45 пр.



Ніжинський державний університет  
імені Миколи Гоголя.  
м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3/4  
(04631)7-19-72  
E-mail: [vidavn\\_ndu@mail.ru](mailto:vidavn_ndu@mail.ru)  
[www.ndu.edu.ua](http://www.ndu.edu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 2137 від 29.03.05 р.