

Биология

УДК 579.66:(620.193.8+504.054)

В.М. МАВИСАКАЛЯН, Д.Ж.Г. АБРАМЯН, М.Л. ЕРИЦЯН

ДЕСТРУКЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ
 МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ ПОЧВЕННЫМИ ГРИБАМИ

Исследования по воздействию водно-споровой смеси грибов, включающей виды *Aspergillus niger*, *A.clavatus*, *A.nidulans*, *Penicillium brevicompactum*, *Acremonium strictum*, *Stysanus medius*, на производные изоциануровой кислоты (ЦК), содержащие элементоорганические функциональные группы, показали, что грибы не только способствуют гидролизу и окислению алкогалатов производных ЦК, но и катализируют деструкцию симм-триазинового цикла.

На подверженность биодеструкции широко применяемых в радиотехнике и приборостроении лакокрасочных и клеющих покрытий на основе эпоксидных, фурановых, полиуретановых, кремнийорганических, фенолформальдегидных смол указано в ряде работ исследователей [1-4]. Они подвергаются обрастанию плесневыми грибами, в процессе жизнедеятельности которых продукты метаболизма, как-то: ферменты, органические кислоты, пигменты, вызывающие определенные изменения физико-механических и химических свойств материалов.

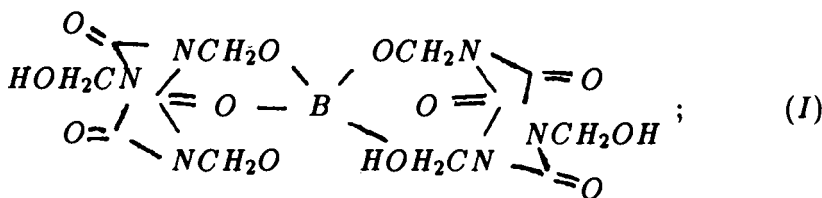
Вместе с тем вопросы адаптации микроскопических почвенных грибов и механизм процесса деструкции различных химических соединений, вызываемый ими, практически мало освещены.

С этой точки зрения представляло определенный интерес испытание воздействия смеси водно-споровой суспензии набора грибов, включающих известные своей агрессивностью виды, на синтезированные нами производные изоциануровой кислоты. В их числе - *Aspergillus niger*, *A.clavatus*, *A.nidulans*, *Penicillium brevicompactum*, *Acremonium strictum*, *Stysanus medius*.

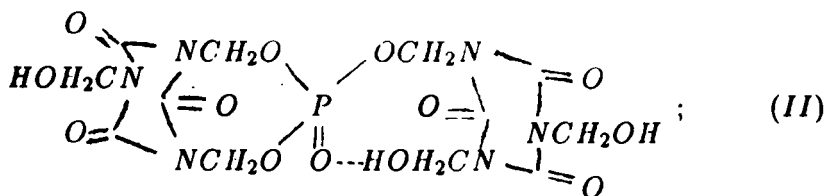
В настоящей работе приведены результаты изучения процесса и продуктов разложения производных ЦК под воздействием метаболитов микродеструкторов.

В качестве производных ЦК использовались

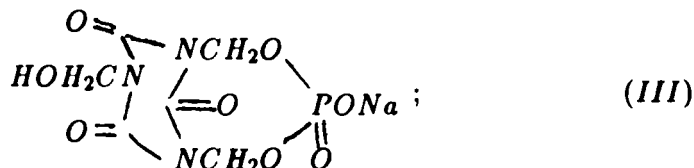
а) бис-[1,(3)-(ди)гидроксиметил-5(3)-ди(моно)-оксиметилизоциануратил]-борат:



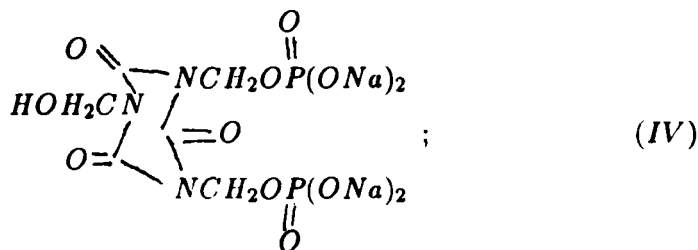
б) бис-[1,(3)-моно(ди)гидроксиметил-5(3) ди(моно)-оксиметилизоциануратил]-фосфат:



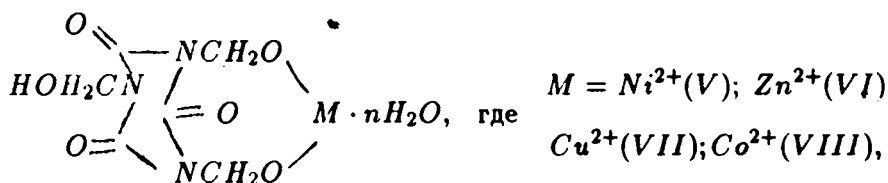
в) моносодиевая соль 1-гидроксиметил-3,5-бисоксиметилизоциануратил-фосфат:



г) тетранатриевая соль 1-гидроксиметил-3,5-диметоксиизоциануратил-бисфосфат:

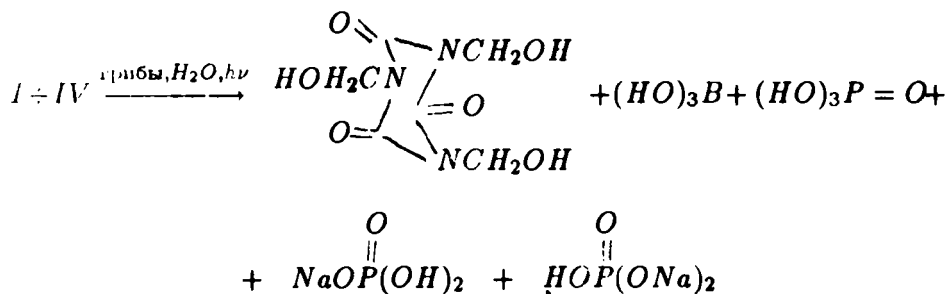


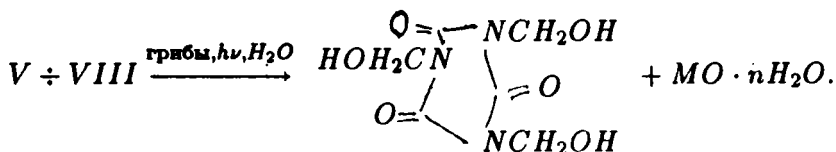
д) 1-гидроксиметил-3,5-бисоксиметилизоциануратил металлов общей формулы:



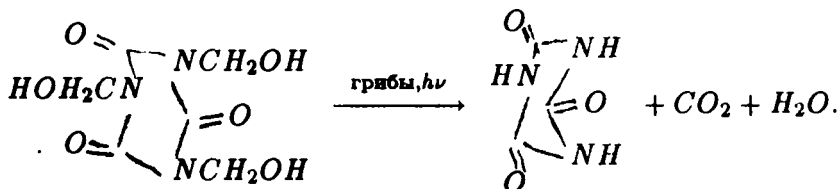
$n = 0$ (Zn^{2+}) и 2 (для остальных ионов металлов).

Под воздействием метаболитов грибов следующие соединения подвергаются гидролизу, который является первичной стадией утилизации:

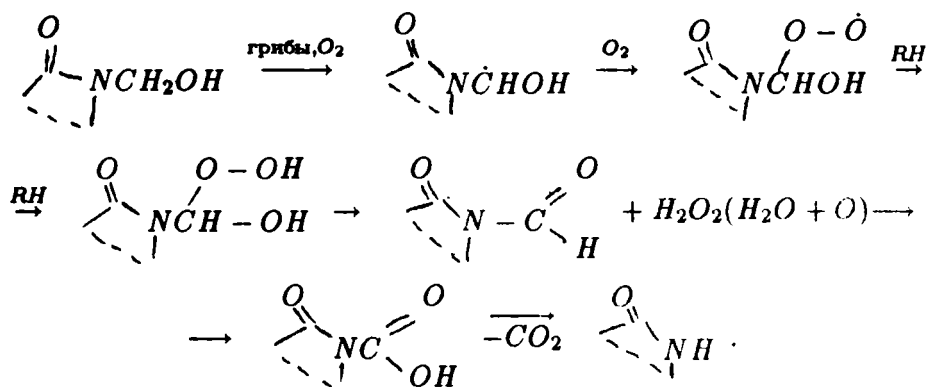




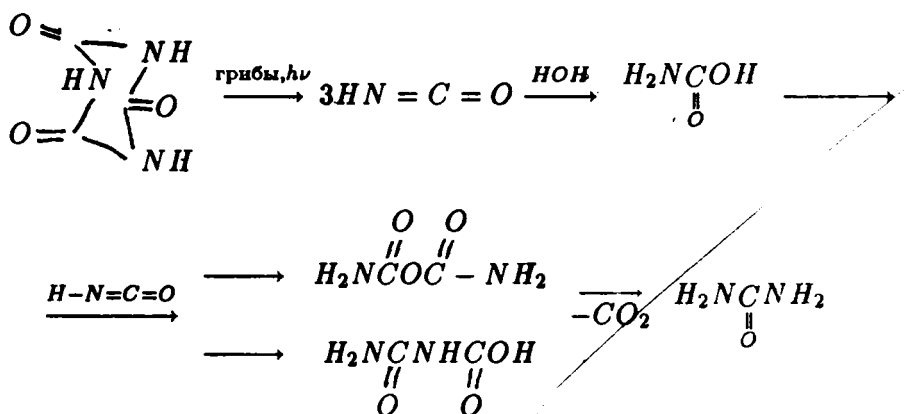
В дальнейшем происходит окислительная деструкция 1,3,5-тригидроксииметилизоцианурата с образованием свободной изоциануровой кислоты, CO_2 и H_2O :



Механизм этого процесса можно представить в следующем виде:



В дальнейшем ЦК под воздействием грибов подвергается раскрытию симм-триазинового цикла. В результате чего с дальнейшим превращением продуктов разложения образуется достаточное количество мочевины. Это можно выразить следующим механизмом



Таким образом полученные данные по деструкции вышеуказанных производных ЦК, вплоть до распада симм-триазинового цикла, дают основание утверждать факт высокой каталитической активности грибов. В табл.1 приводятся физико-химические данные производных ЦК.

Таблица 1

Данные по составу и физико-химическим параметрам соединений I-VIII

Соединения	ИК-спектр, ν , см ⁻¹	ПМР, δ , м.д.	Элементный состав, %						Вычислено			
			каждо			формула						
			C	H	N	C	H	N				
I	763 (симм-триаз.) 1002-1010 (O B O) 1695 (C=O) 3300-3450 (OH) 763(с-тр.) 1190 (P-O) 1255 (P=O) 1695 (C=O) 3350-3450 (OH) 760(с-тр.) 1195 (P-O) 1260 (P=O) 1695 (C=O) 3400-3450 (OH) 763(с-тр.) 1195 (P-O) 1695 (C=O) 3450 (OH) 763(с-тр.) 590 (Ni-O) 1695 (C=O) 3400 (OH) 763(с-тр.) 670 (Zn-O) 1695 (C=O) 3300-3450 (OH) 763(с-тр.) 610 (Cu-O) 1695 (C=O) 3300-3450 (OH) 763(с-тр.) 600 (Co-O) 1695 (C=O) 3300-3450 (OH)	2,8÷3,2	3,6	18,5	C ₁₂ H ₁₅ N ₆ O ₁₂ B	32,0	3,6	18,5	32,28	3,36	18,5	1
II	6,5 2,8÷3,3	3,0	17,7	C ₁₂ H ₅ N ₆ O ₁₃ P	29,6	3,0	17,7	29,87	3,11	17,7	1	
III	6,7 2,8÷3,2	2,1	13,6	C ₆ H ₇ N ₃ O ₈ PNa	23,5	2,1	13,6	23,76	2,31	13,6	1	
IV	6,7 2,7÷3,3	1,7	8,7	C ₆ H ₇ N ₃ O ₁₂ P ₂ Na ₄	15,2	1,7	8,7	15,41	1,49	8,7	8	
V	6,6	3,2	13,2	C ₆ H ₇ N ₃ O ₆ Ni· ·2H ₂ O	23,3	3,2	13,2	23,07	3,52	13,2	1	
VI	-	2,6	14,6	C ₆ H ₇ N ₃ O ₆ Zn	24,5	2,6	14,6	25,53	2,48	14,6	1	
VII	-	3,3	13,1	C ₆ H ₇ N ₃ O ₆ Cu· ·2H ₂ O	22,5	3,3	13,1	22,7	3,47	13,1	1	
VIII	-	3,2	13,3	C ₆ H ₇ N ₃ O ₆ Co· ·2H ₂ O	23,2	3,2	13,3	23,07	3,52	13,3	1	

Экспериментальная часть. ЦК-спектры производных изоциануровой кислоты сняты на спектрофотометре "Spectord-75JR", ПМР— на спектрометре "Varian T-60" с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ТМС). 1,3,5-трисгидроксиметилизоцианурат получен согласно [3]. Используются борная и ортофосфорная кислоты марки "хч", натриевая соль моно- и дивалентных производных ортофосфор-

ной кислоты, ацетаты металлов $Ni(O\overset{\text{O}}{\parallel}CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Zn(O\overset{\text{O}}{\parallel}CCH_3)_2$;

$Cu(O\overset{\text{O}}{\parallel}CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ и $Co(O\overset{\text{O}}{\parallel}CCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ марки "чда". Молекуляр-

ные массы производных I-VIII определялись методом криоскопии [4,5]. В качестве растворителя для криоскопических измерений использовался диоксан (K=4,63). Выделившаяся в результате реакции между ацетатами металлов уксусная кислота определялась титрованием щелочью соответственно методу [6]. Выделившийся CO_2 в результате разложения производных ЦК обнаружился при помощи водного раствора $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Для изучения процесса разложения вышеперечисленных соединений под воздействием микродеструкторов использована методика, предложенная М.С. Родионовой и А.В. Сергеевым [7].

Бис-[1,(3)-моно(ди)-гидроксиметил-5(3)-ди(моно)-оксиметилизоциануратил]-борат(I). В реактор загружают 0,1 моля 1,3,5-трисгидроксиметилизоцианурата и 0,052 моля борной кислоты. Нагревают до 65–70°С и перемешивают 1÷1,5 часа. Затем, не прекращая перемешивания, температуру реакционной массы доводят до 105–110°С и продолжают перемешивать еще 1,5–2 часа. В процессе реакции выделявшаяся вода через отвод и холодильник поступает в мерную колбу. Окончание реакции считают с момента прекращения выделения воды. Сиропообразную массу слегка желтого оттенка несколько раз промывают теплым этиловым спиртом, сушат в вакууме при $t=55-60^\circ C$ и давлении 10÷15 мм рт.ст. до установления постоянной массы. Получается продукт белого цвета с выходом 80%, $t_{пл.}—110-113^\circ C$, хорошо растворяется в воде, диоксане, сложных эфирах и др. Мол.масса=450±20 (рас. 446).

Бис-[1,(3)-моно(ди)гидроксиметил-5(3)-ди(моно)-оксиметилизоциануратил]-фосфат(II). Реакцию между 0,1 моля 1,3,5-трисгидроксиметилизоцианурата и 0,052 моля ортофосфорной кислоты при перемешивании проводят при $t=65-70^\circ C$ в течение 1-1,5 часа. Затем t реакционной смеси доводится до 105–110°С, продолжается перемешивание еще 1,5-2 часа. Выделяющаяся вода в процессе реакции собирается в мерную колбу. Окончание реакции совпадает с прекращением выделения воды. Густой прозрачный продукт промывают несколько раз теплым этиловым спиртом, затем эфиром. Сушат в вакууме под давлением 10-15 мм рт.ст. до постоянной массы. Выход 85%. Растворяется в воде, диоксане, ДМ ФА, сложных эфирах и др. Мол. масса=460±30 (рас. 482).

Мононатриевая соль-1-гидроксиметил-3,5-оксиметилизоциануратил-фосфата(III). По 0,1 моля 1,3,5-трисгидроксиметилизоцианурата и мононатриевой соли ортофосфорной кислоты при перемешивании нагревают до 75–85°С в течение 1-1,5 часа. Затем температура реакционной массы доводится до 110–115°С, продолжается перемешивание еще 1,5-2 часа. Выделившаяся вода собирается в мерную колбу. Окончание реакции совпадает с прекращением выделения воды. В конце реакции вся масса переходит в твердое состояние. Белое кристаллическое вещество тщательно промывают этиловым спиртом, ацетоном, эфиром и сушат

в вакууме при $t=75-80^\circ\text{C}$ и давлении 10-15 мм рт.ст. до постоянной массы. Выход 78%. Растворяется в воде.

Тетранатриевая соль-1-гидроксиметил-3,5-диоксиметилизоциануратил-фосфата (IX). Реакцию и идентификацию продукта проводят аналогично предыдущему соединению, только с той разницей, что 0,1 моля 1,3,5-трисгидроксиметилизоцианурата взаимодействует с 0,21 моля динатриевой соли ортофосфорной кислоты. Выход 69%. Продукт растворяется в воде и не плавится.

1-гидроксиметил-3,5-бисоксиметилизоциануратил металлов (V-VIII).

В 50 мл ДМФА загружают 0,05 моля $\text{Ni}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C} \text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Zn}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C} \text{H}_3)_2$, или $\text{Cu}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C} \text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, или $\text{Co}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C} \text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и 0,052

моля 1,3,5-трисгидроксиметилизоцианурата. Все это тщательно перемешивая, поднимают температуру до $80 \div 85^\circ\text{C}$ и продолжают процесс 1,5-2 часа, затем температуру доводят до $95-105^\circ\text{C}$, продолжая перемешивать еще 1÷1,5 часа. В зависимости от ацетата, среда окрашивается в следующие цвета: 1) светло-зеленый — $\text{Ni}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C} \text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2) бес-

цветный — $\text{Zn}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C} \text{H}_3)_2$, 3) темно-зеленый — $\text{Cu}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C} \text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 4)

$\text{Co}(\text{O} \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{C} \text{H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — светло-синий. Затем ее охлаждают, в вакууме

отгоняют ДМФА и уксусную кислоту, выделившуюся в процессе реакции. Реакционную массу неоднократно промывают этиловым спиртом, эфиром и сушат в вакууме при $t=50-55^\circ\text{C}$ и под давлением 10-15 мм рт.ст. до постоянной массы. Из отогнанной смеси ДМФА и уксусной кислоты выделяют уксусную кислоту при температуре $116-120^\circ\text{C}$. Затем уксусную кислоту разбавляют водой до объема 20 мл. Водный раствор уксусной кислоты титруют 1N раствором NaOH (табл.2).

Таблица 2

Результаты титрования CH_3COOH , выделившейся при образовании V-VIII

Соединения	Цвет соед.	Выход, %	V_{NaOH}^* , мл	$\frac{M_1}{2M_2}$	Мол. масса	
					найденная	расчетная
V	светло-зеленый	80	78 ± 3	0,97	320 ± 20	312
VI	бесцветный	75	75 ± 2	1	280 ± 30	282
VII	темно-зеленый	78	77 ± 2	0,98	305 ± 20	317
VIII	светло-синий	73	73 ± 2	1	310 ± 20	312

Примечание: *—объем израсходованного раствора NaOH для титрования CH_3COOH ; M_1 —моли CH_3COOH , определенные титрованием; M_2 —моли продуктов реакции.

Разделение и идентификация продуктов, образующихся в результате разложения и окисления производных ЦК V-VIII, проводились по следующей схеме. Зараженные грибами производные ЦК (экспозиция—1 месяц) тщательно промывались этиловым спиртом с целью экстрагирования мочевины, образовавшейся в результате частичного разложения симм-триазинового цикла. После выпаривания этилового спирта выделившаяся мочевина определялась согласно методу [5].

В дальнейшем предусматривается проведение количественного определения мочевины и ЦК, образовавшихся в результате разложения производных ЦК и самого изоциануратного цикла.

Кафедра ботаники

Поступила 25.06.1991

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Анисимов А.А., Смирнова В.Ф., Семичева А.С. Биохимические основы грибостойкости полимерных материалов.—В кн.: Микроорганизмы и живые растения —разрушители материалов и изделий. М.:Наука, 1979, с.16-27.
2. Анисимов А.А., Фельдман М.С., Александров И.Ф. Сравнительное исследование протеолитической активности микромицетов, вызывающих повреждение промышленных материалов.—Микология и ортопатология, 1988, т.22, вып.1, с.44-50.
3. Бочкарева Г.Г., Овчинников Ю.В., Курганова Л.Н., Вейрехова В.А. Влияние гетерогенности пластифицированного поливинилхлорида на его грибостойкость.— Пласт.массы, 1975, №9, с.60-61.
4. Тарасова Н.А., Фельдман М.С., Любавина Н.П., Дятлов Ю.С. Защита от биоповреждений ряда систем лакокрасочных и клеящих покрытий, применяющихся в радиотехнике и приборостроении.— В сб.: Биоповреждения: Теор.докл. Всес.конф. Горький, 1981, с.45-47.
5. Kucharski M., Roszilzewski E. Строение и свойства продукта присоединения формальдегида к изоциануровой кислоте.—Chem. Stowow, 1974, т.18, №3, с.451-462.
6. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.—Изд-во АН СССР, 1963, с.212.
7. Роджонова М.С., Сергеев Л.В. О методике испытаний оптических деталей и приборов на грибостойкость.—В кн.:Проблемы биологических повреждений и обрастаний материалов, изделий и сооружений. М.:Наука, 1972, с.92-99.

Վ.Մ.ՄԱՎԻՍԱԿԱԼԻԱՆ, Զ.Հ.ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Մ.Լ.ԵՐԻՏՅԱՆ

ԻՋՈՑԻԱՆՈՒՐԱՅԻՆ ԹԹՎԻ ԲԱՅԲԱՅՈՒՄԸ ՀՈՂԱՅԻՆ ՄԻԿՐՈՍԻՑԵՏՆԵՐԻ ԱՉԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Ա տ ֆ ո ֆ ու տ

ՈՒսումնասիրվել է *Aspergillus niger*, *A.clavatus*, *A.nidulans* *Penicillium brevi-compactum*, *Acremonium strictum*, *Stysanus medius* հողային մանրադիտակային սնկերի ջրա-սպորային խառնուրդի ազդեցությունը ցիանուրաթթվի համապատասխան ածանցյալների և նրանց հիման վրա սինթեզված էլեմենտորգանական միացությունների վրա: Փորձարկումները ցույց են տվել, որ սնկերը ոչ միայն նպաստում են այդ միացությունների հիդրոլիզին և օքսիդացմանը, այլ նաև սիմ-տրիալիկային ցիկլի թայթայ մանր:

V.M. MAVISSAKALIAN, J.H. ABAYAMIAN, M.L. YERITSIAN
DEGRADATION OF DERIVATIVES OF ISOZIANURIC ACID
BY MICROSCOPIC SOILS FUNGI

S u m m a r y

In the article the results of the influence of fungal compositions which include species of *Aspergillus niger*, *A.clavatus*, *A.nidulans*, *Penicillium brevi-compactum*, *Acremonium strictum*, *Stysanus medius* on the derivatives of isozianuric acid are presented.