# 2020 13 (3)

Chemistry

Journal of Siberian Federal University

Журнал Сибирского федерального университета Химия

ISSN 1998-2836 (Print) ISSN 2313-6049 (Online) ISSN 1998-2836 (Print) ISSN 2313-6049 (Online)

# 2020 13(3)

Журнал Сибирского федерального университета Химия

# Journal of Siberian Federal University Chemistry

Издание индексируется Scopus (Elsevier), Emerging Sources Citation Index (WoS, Clarivate Analytics), Российским индексом научного цитирования (НЭБ), представлено в международных и российских информационных базах: Chemical Abstracts, Ulrich's periodicals directiory, ProQuest, EBSCO (США), Google Scholar, КиберЛенинка.

Включено в список Высшей аттестационной комиссии «Рецензируемые научные издания, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования».

Журнал Сибирского федерального университета. Химия. Journal of Siberian Federal University. Chemistry.

Учредитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ) Главный редактор: Б.Н. Кузнецов. Редактор И.А.Вейсиг. Корректор С.В.Хазаржан. Компьютерная верстка Е.В. Гревцовой

№ 3. 30.09.2020. Индекс: 42329. Тираж: 1000 экз.

Свободная цена

Адрес редакции и издательства: 660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79, оф. 32-03. Отпечатано в типографии Издательства БИК СФУ 660041 г. Красновраг, пр. Срободний, 820

660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82а.

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-28726 от 29.06.2007 г., выданное Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций,

связи и охраны культурного наследия.

http://journal.sfu-kras.ru

Подписано в печать 17.09.2020. Формат 84х108/16. Усл. печ. л. 12,6. Уч.-изд. л. 12,1. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 12065. Возрастная маркировка в соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ: 16+

#### **CHIEF EDITOR**

Boris N. Kuznetsov, Doctor of Chemistry, Professor. Deputy Director of Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS. Professor of Siberian Federal University

#### **EDITORIAL BOARD**

- N.V. Chesnokov, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- L.K. Altunina, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia;
- N.G. Bazarnova, Altai State University, Barnaul, Russia;
- V.A. Babkin, A.E. Favorsky, Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Scientific Research Institute Federal Research Centre for Projects Evaluation and Consulting Services, Irkutsk, Russia;
- V.M. Denisov, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- Z.R. Ismagilov, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science SB RAS, Kemerovo, Russia;
- S.V. Kachin, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- S.D. Kirik, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Likholobov, Institute of Hydrocarbon Processing SB RAS, Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, Russia;
- Yu.L. Mikhlin, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- A.I. Rubaylo, Institute Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.V. Ryazanova, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Sobyanin, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia;
- V.E. Tarabanko, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.G. Shendrik, Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine;
- V.E. Agabekov, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
- O.P. Taran, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- Vicente L. Cebolla, Instituto de Carboquímica, Spain;
- K.M. Neyman, Universitat de Barcelona, Spain;
- Celzard Alain, University of Lorraine, Institut Jean Lamour Nancy, Lorraine, France.

### CONTENTS

Fatemeh Haghighi, Ali Morsali, Mohammad R. Bozorgmehr and S. Ali Beyramabadi Nanostructures of PAMAM Dendrimers in Drug Delivery System for 5-Fluorouracil	309
Alexander A. Kondrasenko, Ivan V. Peterson and Anatoly I. Rubaylo Synthesis of 4-(1-Adamantyl)-1-Naphthol and 4-(1-Adamantyl)-1-Methoxynaphthalene	324
Ella O. Butenko and Alexey E. Kapustin Mercarbide Catalyst for Alcohol Ethoxylation	330
Irina E. Vasilyeva, Sergey V. Nekipelov, Boris A. Makeev, Alexey G. Krasnov and Nadezhda A. Zhuk NEXAFS — Spectra and Magnetic Susceptibility of Nickel and Chromium Doped of Bismuth Niobate	340
Svetlana L. Didukh-Shadrina, Olga V. Buyko and Vladimir N. Losev Adsorption-Photometric and Test-Determination of Fe(III) in Natural Water Using Silica Lyer-by-Lyer Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Ferron	349
<b>Sergey N. Kalyakin, Marina A. Mulagaleeva and Anna A. Kuzmina</b> The Extraction of the Nitrates of the Rare Earth Metals by Mixtures of Binary and Neutral Extractants	363
Sergey A. Vorobyev, Maksim N. Likhatski, Alexander S. Romanchenko, Timur Y. Ivanenko, Diana A. Masharova, Mikhail N. Volochaev and Yuri L. Mikhlin The Influence of the Reaction Conditions on the Size of Silver Nanoparticles in Carey Lea's Concentrated Sols	372
Oleg S. Chudin, Victor V. Verpekin, Galina V. Burmakina, Dmitry V. Zimonin, Alexander A. Kondrasenko and Anatoly I. Rubaylo Phenylvinylidene RePt Complexes Containing Diphenylphosphine Ligands at the Platinum Atom: Synthesis, IR, NMR Spectroscopic and Electrochemical Properties	385
Olga M. Sharonova, Valerii M. Kirilets, Leonid A. Solovyov and Alexander G. Anshits Influence of Chemical Additives on the Properties of Composite Materials Based on Fine-Dispersed High-Calcium Fly Ash	395
Alsu M. Minzagirova, Alfina R. Gilmanova, Yulia Y. Borisova, Dmitry N. Borisov, Mansur F. Galikhanov, Marat A. Ziganshin and Mahmut R. Yakubov	
Polyolefin Composition Materials Filled with Oil Asphaltenes and their Functionalized Derivatives	408
Vladimir I. Kuzmin, Anna A. Kuzmina, Sergey N. Kalyakin and Marina A. Mulagaleeva Extraction of Scandium Halides with Mixtures of Tributylphosphate and Molecular Iodine	418
Evgenia V. Veprikova, Vladislav A. Ionin, Mikhail Yu. Belash, Andrei M. Skripnikov, Aleksandr V. Levdanskii and Oxana P. Taran Influence Different Methods of Mechanical Activation on Yield Extractive Substances	420
Natalia Yu. Vasilyeva, Alexander S. Kazachenko, Yuriy N. Malyar, Boris N. Kuznetsov Sulfation of Betulin with Chlorosulfonic Acid in Pyridine	430

### СОДЕРЖАНИЕ

Ф. Хагигия, А. Морсали, М.Р. Бозоргмехр, С.А. Бейрамабади Наноструктуры дендримеров ПАМАМ в системе доставки лекарств для 5-фторурацила	309
А.А. Кондрасенко, И.В. Петерсон, А.И. Рубайло Синтез 4-(1-адамантил)-1-нафтола и 4-(1-адамантил)-1-метоксинафталина	324
<b>Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин</b> Меркарбид как катализатор оксиалкилирования спиртов	330
И.Э. Васильева, С.В. Некипелов, Б.А. Макеев, А.Г. Краснов, Н.А. Жук NEXAFS-спектры и магнитная восприимчивость ниобата висмута, допированного никелем и хромом	340
С.Л. Дидух-Шадрина, О.В. Буйко, В.Н. Лосев Сорбционно-фотометрическое и тест-определение Fe(III) в природных водах с использованием кремнезема, послойно модифицированного полигексаметиленгуанидином и ферроном	349
С.Н. Калякин, М.А. Мулагалеева, А.А. Кузьмина Экстракция нитратов редкоземельных металлов смесями бинарных и нейтральных экстрагентов	363
С.А. Воробьев, М.Н. Лихацкий, А.С. Романченко, Т.Ю. Иваненко, Д.А. Машарова, М.Н. Волочаев, Ю.Л. Михлин Влияние реакционных условий на размер наночастиц серебра в концентрированных золях Carey Lea	372
О.С. Чудин, В.В. Верпекин, Г.В. Бурмакина, Д.В. Зимонин, А.А. Кондрасенко, А.И. Рубайло Фенилвинилиденовые RePt-комплексы с дифенилфосфиновыми лигандами при атоме платины: синтез, ИК, ЯМР-спектроскопические и электрохимические свойства	385
О.М. Шаронова, В.М. Кирилец, Л.А. Соловьев, А.Г. Аншиц Влияние химических добавок на свойства композитных материалов на основе тонкодисперсной высококальциевой летучей золы	395
А.М. Минзагирова, А.Р. Гильманова, Ю.Ю. Борисоваа, Д.Н. Борисов, М.Ф. Галиханов, М.А. Зиганшин, М.Р. Якубов Полиолефиновые композиционные материалы, наполненные нефтяными асфальтенами и их функционализированными производными	408
В.И. Кузьмин, А.А. Кузьмина, С.Н. Калякин, М.А. Мулагалеева Экстракция галогенидов скандия смесями трибутилфосфата и молекулярного йода	418
Е.В. Веприкова, В.А. Ионин, М.Ю. Белаш, А.М. Скрипников, А.В. Левданский, О.П. Таран Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны	430
Н.Ю. Васильева, А.С. Казаченко, Ю.Н. Маляр, Б.Н. Кузнецов Сульфатирование бетулина хлорсульфоновой кислотой в пиридине	447

DOI: 10.17516/1998-2836-0184

УДК 544.18, 544.16, 544.142.4

## Nanostructures of PAMAM Dendrimers in Drug Delivery System for 5-Fluorouracil

#### Fatemeh Haghighi<sup>a</sup>, Ali Morsali<sup>\*a,b</sup>, Mohammad R. Bozorgmehr<sup>a</sup> and S. Ali Beyramabadi<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Mashhad Branch, Islamic Azad University Mashhad, Iran <sup>b</sup>Research Center for Animal Development Applied Biology, Mashhad Branch, Islamic Azad University Mashhad 917568, Iran

Received 21.05.2020, received in revised form 17.08.2020, accepted 09.09.2020

*Abstract.* In this article, we studied five noncovalent structures for adsorption of 5 fluorouracil drug (5 FL) on poly(amidoamine) G0 generation dendrimer (PAMAMG0) carrier using M06-2X and B3LYPfunctionals. We investigate the quantum molecular descriptors and the binding and solvation energies in gas phase and aqueous solution. The energetic stability of non-bonded species (PAMAMG0/5-FL1-5) was shown through evaluation of binding free energies. The solvation free energies of PAMAMG0/5-FL1-5 are negative, indicating that the solvation process is spontaneous. We considered quantum molecular descriptors such as electrophilicity power and global hardness and found reduced toxicity of 5-FL drug near PAMAMG0 carrier as well as facilitated drug release. The AIM (Atoms In Molecule) analysis for all PAMAMG0/5-FL1-5 structures demonstrated that the pseudo-hydrogen and hydrogen bonds are essential in the functionalization of PAMAMG0 with 5-FL drug. We found thatthe structure in which 5-FL drug interacts with CO functional groups of PAMAMG0 is the most stable configuration.

Keywords: poly(amidoamine) dendrimer, 5-fluorouracil, nanomedicine, hydrogen bonding, DFT.

*Citation*: Haghighi F., Morsali A., Bozorgmehr M.R., Beyramabadi S.A. Nanostructures of PAMAM dendrimers in drug delivery system for 5-fluorouracil, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 309-323. DOI: 10.17516/1998-2836-0184

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: almorsali@yahoo.com; morsali@mshdiau.ac.ir

# Наноструктуры дендримеров ПАМАМ в системе доставки лекарств для 5-фторурацила

#### Ф. Хагигия<sup>а</sup>, А. Морсали<sup>а,6</sup>, М.Р. Бозоргмехр<sup>а</sup>, С.А. Бейрамабади<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Мешхедский филиал Иран, Мешхед <sup>б</sup>Исследовательский центр прикладной биологии развития животных Мешхедский филиал, Исламский университет Азад Иран, Мешхед

Аннотация. В этой статье мы изучили пять нековалентных структур для адсорбции лекарственного средства 5-фторурацила (5 FL) на носителе дендримеров поколения поли (амидоамина) G0 (PAMAMG0) с использованием функционалов M06-2X и B3LYP. Мы исследуем квантовые молекулярные дескрипторы и энергии связывания и сольватации в газовой фазе и водном растворе. Энергетическая стабильность несвязанных частиц (PAMAMG0 / 5-FL1-5) была показана путем оценки свободных энергий связи. PAMAMG0 / 5-FL1-5 отрицательны, что указывает на самопроизвольный процесс сольватации. Мы рассмотрели квантовые молекулярные дескрипторы, такие как мощность электрофильности и общая жесткость, и обнаружили сниженную токсичность препарата 5-FL вблизи носителя PAMAMG0, а также облегчение высвобождения лекарства. Анализ AIM (атомы в молекуле) для всех структур PAMAMG0 / 5-FL1-5 продемонстрировал, что псевдоводородные и водородные связи важны для функционализации PAMAMG0 лекарственным средством 5-FL. Мы обнаружили, что структура, в которой препарат 5-FL взаимодействует с функциональными группами CO PAMAMG0, является наиболее стабильной конфигурацией.

*Ключевые слова*: поли (амидоамин) дендример, 5-фторурацил, наномедицина, водородная связь, DFT.

#### 1. Introduction

An attempt to alleviate the side effects of anticancer medications, a bulk of experimental and theoretical research has recently concentrated on carbon-based carriers such as dendrimers [1], drug-polymer conjugates [2], liposomes [3], C60 [4, 5], carbon nanotubes [6-8] and polymeric micelles [9]. One of the method of drug delivery is the use of micro and nano sized particles [10]. Utilization of dendrimers as a host for different molecules, such as drugs, and investigation of the role of hydrogen bonding in these drug delivery systems were started in 1995 [11, 12]. With ahighly symmetric structure,

Цитирование: Хагигия, Ф. Наноструктуры дендримеров ПАМАМ в системе доставки лекарств для 5-фторурацила / Ф. Хагигия, А. Морсали, М.Р. Бозоргмехр, С.А. Бейрамабади // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 309-323. DOI: 10.17516/1998-2836-0184

dendrimers have well-defined nanostructure [13]. In fact, dendrimers describe a family of synthetic polymers that are highly branched three-dimensional structures in nature. The word dendrimer comes from the Greek word "Dendron" meaning tree; it gives a clear description of their unique structure that represents a tree-like branch [14].

Generally, a dendrimer consists of three parts; (a) a basic core that contains two or more reactive groups; (b) interior layers made up of recurring branching units that are covalently bonded to the core; and (c) terminal functional groups that are located on the outer surface [14]. The peripheral surface group is able to define the nature of dendrimer and forges bonds with branched units related to each generation. Depending on the core, 3 or 4-branched units are added to each monomer of former generation and then the two other branched units are added to each monomer of former generation to produce the second generation. Therefore, dendrimer diameters increase linearlyalong with an exponential growth of terminal functional groups by the addition of shells or generation [15].

Given that their physico-chemical properties are markedly different from classic polymers, they are often perceived as a distinct class of molecules. This disparity has its origin in three key properties: monodispersity, multivalency, and globular shape [16]. Based on the shape of dendrimer, it is possible to determine the specific binding of functional groups on the surface and the interior structure of dendrimer. Dendrimers are mainly found in two shapes: i) spherical shape, ii) ellipsoid shape [15]. The spherical structure together with empty spaces and a high-density functional group (like amine and carboxyle group) on the surface of dendrimer facilitatethe solubility of hydrophobic drug, control the release of drug and foster the suitability of dendrimer for desired theranostic purpose [17]. The solubility of dendrimer is determined by a number of factors such as surface functional groups, repeated units, dendrimer generation, and even the core [18].

These molecules have broad applications such asdrug delivery where dendrimer nanoparticles are infused with therapeutics and target specific tissues or gene delivery which is similar to drug delivery [19]. When dendrimers are used as the nanocarriers, lower dosages of anticancer drugs are needed, which in turn would alleviate the side effects of the medicine [20-22]. Dendrimers serve as carriers for various anticancer drugs such as 5-fluorouracil [23], cisplatin [24, 25], doxorubicin [26-28], famotidine [29], methotrexate [30], nifedipine [31], paclitaxel [32, 33], 10-hydroxycamptothecin [34], 7-butyl-10-aminocamptothecin [35], etoposide [36], artemisinin [37], flutamide [38], melphalan [39], gemcitabine [40], capecitabine [41] and 6-mercaptopurine [42]. Dendrimers havealso been used against human immunodeficiency viruses(HIV) [43-45], Alzheimer's disease [46, 47], prion diseases [48, 49], inflammation [50-52] and bacteria [53-55]. Quantum computing provides a powerful instrument for the analysis of drug delivery and other systems [56-63]. Fluorouracil (5-FU) that is found under the brandAdrucil, is an anticancer drugused for esophageal, colon, stomach [64] breast, pancreatic, and cervical cancers [64]. Moreover, as a cream it is utilized for basal cell carcinoma, actinic keratosis and skin warts [65]. In this paper, quantum chemical calculations were applied to investigate the host-guest interactions of PAMAMG0 generation dendrimer with 5-fluorouracil drug.

#### 2. Computational method

First, we used GAUSSIAN 09 package [66, 67] for the optimization of all structures in solution and gas phases at B3LYP/6-31G(d,p) and M06-2X/6-31G(d,p). Polarized continuum model (PCM)

[68, 69] was employed the implicit solvent effects. Herein, we used the standard convergence criteria for the optimization of molecular structures. We optimized all degrees of freedom for all species. In addition, frequency calculations were performed to apply thermal corrections.

For assessing chemical reactivity and stability, the quantum molecular descriptors were used. Global hardness ( $\eta$ ) exhibits the resistance of one particle against the modification in its electronic structures:

$$\eta = \frac{(1-A)}{2}.\tag{1}$$

In which  $A = -E_{LUMO}$  and  $I = -E_{HOMO}$  are the electron affinity and the ionization potential, respectively. Evaluating electrophilicity index index ( $\omega$ ) is performed by the following formula [70]:

$$\omega = \frac{(1+A)^2}{8\eta}.$$
(2)

Using the QTAIMs (Quantum Theory of Atoms in Molecules) calculations, the hydrogen bondswere studied. For performing QTAIM, we used the AIMII software [71]. QTAIM dependson topological parameterssuch aselectron density  $\rho$  (r) [72]. We concentrate on different values of electron density such as V<sub>b</sub> (potential energy density), H<sub>b</sub> (total energy density), G<sub>b</sub> (kinetic energy density), and  $\nabla^2 \rho$  (Laplacian of electron density) at a critical point (BCP) to recognize the nature of the bond in various species.

#### 3. Results and exchanges

Figure 1 shows the optimized structures of Poly(amidoamine) G0 generation dendrimer (PAMAMG0) and 5-fluorouracil (5-FL). We studied the interaction of 5-FLincluding CO and NH functional groups with PAMAMG0 nanoparticles in 5 different ways (PAMAMG0/5-FL1-5). The optimized configurations of PAMAMG0/5-FL1-5 are shown in Fig. 2 (at M06-2X / 6-31G\*\* in aqueous solution).

Binding (interaction) free energies ( $\Delta G_{binding}$ ) were calculated using the following equation:

$$\Delta G_{binding} = \text{GPAMAMG0/5-FL1-5} - (\text{GPAMAMG0+G5-FL}). \tag{3}$$



Fig. 1. Optimized structures of 5-FL and PAMAMG0

 $G_{binding}$  values at M06-2X and B3LYP levels in gas phase and aqueous solution are shown in Table 1. Contrary toB3LYP, M06-2X functional considers dispersion corrections [73]. The values of  $G_{binding}$  in aqueous solution (-41. 3 kJ mol<sup>-1</sup> and -49. 0 kJ mol<sup>-1</sup> on average at B3LYP and M06-2X) are more positive than those of gas phase (-57. 4 kJ mol<sup>-1</sup> and -51. 3 kJ mol<sup>-1</sup> on average at B3LYP and M06-2X). These values are negative in both phases, therefore the adsorption of 5-FL on PAMAMG0 is spontaneous and the dispersion corrections in aqueous solution emerge as attractive forces. Comparing these values with the values obtained from other sources that examined the interaction of PAMAM nanocarrier with other molecules, shows that the values of  $G_{binding}$  are in the same range [74-77]. The values of the binding free energies indicate that the 5-FL drug is loading well on the PAMAMG0 carrier because  $G_{binding}$  is an indicator of drug loading [78, 79].

It is observed that  $G_{binding}$  depends on the orientation of 5-FL relative to PAMAMG0. As shown by both B3LYP and M06-2X levels and both phases, among 5 structures, PAMAMG0/5-FL1 is the most stable ones where the NH functional group of 5-FL interacts with the CO functional groups of PAMAMG0 (Fig. 2). According to our research, PAMAMG0/5-FL4 and PAMAMG0/5-FL3

	Species	$\Delta G_{binding}^{B3LYP}$	$\Delta G_{binding}^{B3LYP}$	$\Delta G_{binding}^{M062X}$	$\Delta G_{binding}^{M062X}$	ACB3LYP	$\Lambda C^{M062x}$	
	Species	gas	H <sub>2</sub> O	gas	H <sub>2</sub> O	$\Delta \sigma_{solv}$	Δu <sub>solv</sub>	
	PAMAMG0/5-FL1	-82.53	-44.91	-77.68	-71.57	-120.70	-124.08	
ĺ	PAMAMG0/5-FL2	-12.83	-9.05	-23.32	-17.95	-154.54	-124.82	
ĺ	PAMAMG0/5-FL3	-71.25	-83.93	-25.14	-24.25	-122.73	-129.29	
ĺ	PAMAMG0/5-FL4	-51.88	-32.40	-59.74	-61.46	-138.83	-131.91	
Ì	PAMAMG0/5-FL5	-68.38	-36.01	-70.84	-69.62	-125.94	-128.97	

Table 1. Binding ( $\Delta G_{binding}$ ) and solvation ( $\Delta G_{solv}$ ) free energies in kJ mol<sup>-1</sup> for optimized geometries



Fig. 2. Optimized structures of PAMAMG0/5-FL1-5

- 313 -

configurations in terms of stability and in the aqueous solution are located in the second and third positions, respectively.

Using the following equation, the solvation free energies ( $\Delta G_{solv}$ ) have been assessed (Table 1):

$$\Delta G_{solv} = G_{ag} - G_{gas}.\tag{4}$$

In which  $G_{ag}$  and  $G_{gas}$  demonstrate the free energies in the aqueous solution and gas phase, respectively. The large negative values of solvation free energies of PAMAMG0/5-FL1-5 demonstrate that the solvation process is spontaneousand it signifies the solubility of PAMAMG0/5-FL1-5 configuration in solution phase.

Table 2 depicts the quantum molecular descriptors including global hardness ( $\eta$ ), electrophilicity power ( $\omega$ ) and  $E_g$  (energy gap between LUMO and HOMO) for 5-FL, PAMAMG0 and PAMAMG0/5-FL1-5 in aqueous solution and gas phase at M06-2X and B3LYP levels.

As shown in the Table 2,  $E_g$  and  $\eta$  values of 5-FL and PAMAMG0 are almost the same. They were decreased in PAMAMG0/5-FL1-5 structures. In other words, there may be an insignificant charge transfer between the carrier and the drug. This may be perfect for a drug delivery system, because 5-FL drug can be easily released from the exterior surface of the PAMAMG0 carrier.  $E_g$  and  $\eta$  values of PAMAMG0/5-FL1 is more than other structures, showing that it is more stable than other structures. Toxicity prediction using  $\omega$  showed that the toxicity of 5-FL drug is decreased near the PAMAMG0 carrier. The  $\omega$  values of PAMAMG0/5-FL1-5 are higher than those of 5-FL, indicating that 5-FL is the electron acceptor in these configurations.

		r					·				r
Species	Еномо	E <sub>LUMO</sub>	Eg	η	ω	Species	E <sub>HOMO</sub>	E <sub>LUMO</sub>	Eg	η	ω
		B3LY	/Р-Н2	0			M06-2X-H2O				
PAMAMG0	-5.44	-4.48	6.04	3.02	0.97	PAMAMG0	-7.09	1.79	8.88	4.44	0.79
5-FL	-6.61	-1.23	5.38	2.69	2.86	5-FL	-8.07	-0.12	7.95	3.98	2.11
PAMAMG0/5-FL1	-5.40	-0.99	4.41	2.20	2.31	PAMAMG0/5-FL1	-7.0.9	0.05	7.14	3.57	1.74
PAMAMG0/5-FL2	-5.40	-1.37	4.04	2.02	2.84	PAMAMG0/5-FL2	-7.04	-0.28	6.76	3.38	1.99
PAMAMG0/5-FL3	-5.33	-1.33	4.00	2.00	2.77	PAMAMG0/5-FL3	-7.11	-0.43	6.68	3.34	2.13
PAMAMG0/5-FL4	-5.55	-1.32	4.23	2.11	2.79	PAMAMG0/5-FL4	-7.32	-0.21	7.11	3.56	1.99
PAMAMG0/5-FL5	-5.45	-1.26	4.19	2.10	2.68	PAMAMG0/5-FL5	-7.11	0.02	7.13	3.57	1.76
		B3LYP-	GAS				M06-2X	-GAS			
PAMAMG0	-5.04	0.75	5.79	2.90	0.79	PAMAMG0	-6.91	1.45	8.36	4.18	0.89
5-FL	-6.79	-1.39	5.40	2.70	3.10	5-FL	-8.25	-0.26	7.99	4.00	2.26
PAMAMG0/5-FL1	-5.31	-0.40	4.73	2.37	1.62	PAMAMG0/5-FL1	-6.89	0.23	7.13	3.56	1.56
PAMAMG0/5-FL2	-4.86	-1.78	3.08	1.54	3.58	PAMAMG0/5-FL2	-6.77	-0.65	6.12	3.06	2.25
PAMAMG0/5-FL3	-5.37	-1.01	4.36	2.18	2.33	PAMAMG0/5-FL3	-6.98	-0.93	6.05	3.02	2.59
PAMAMG0/5-FL4	-5.14	-1.37	3.78	1.89	2.81	PAMAMG0/5-FL4	-6.71	-0.64	6.07	3.04	2.22
PAMAMG0/5-FL5	-5.09	-1.16	3.93	1.97	2.48	PAMAMG0/5-FL5	-6.73	-0.24	6.49	3.24	1.87

Table 2. Quantum molecular descriptors (eV) for optimized geometries



Fig. 3. Molecular graph of PAMAMG0/ 5-FL1-5. Small green spheres and lines related to the bond critical points (BCP) and the bond paths, respectively

For exploring the intermolecular hydrogen bonds in detail, we used the charge density properties. In addition, we utilized QTAIM analysis to study the interactions. The strength and characteristic of an interaction be determined by  $\rho(\mathbf{r})$  and  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ , respectively [80]. In other words, it is possible to show the interactions by the signs of  $\nabla^2 \rho$  and  $H_b$ . If,  $(\nabla^2 \rho > 0, H_b > 0)$ ,  $(\nabla^2 \rho > 0, H_b < 0)$  and  $(\nabla^2 \rho < 0, H_b < 0)$ , weak, medium and strong interactions are expected, respectively.

In addition,  $-G_b/V_b$  demonstrates the characteristics of an interaction. Moreover  $-G_b/V_b > 1$  and 0. 5 <  $-G_b/V_b < 1$  explain noncovalent and partially covalent characters, respectively. Figure 4 shows the molecular graphs of PAMAMG0/5-FL1-5 in aqueous solution at M06-2X/6-31G(d,p). In these Figures, the atoms included in the interaction of the drug with the carrier are marked. Table 3 shows the values of  $\nabla^2 \rho$  (r),  $\rho$ (r),  $-G_b/V_b$  and  $H_b$ ,  $G_b$  and  $V_b$  for these interactions at M06-2X level in aqueous solution. The following equation was used to assess the hydrogen bond energies ( $E_{HB}$ ).

$$E_{HB} = \frac{1}{2V_b}.$$
(5)

We observed three major types of hydrogen bonds (O-H, N-H, F-H) in PAMAMG0/5-FL1-5 structures. First, the most stable structure (PAMAMG0/5-FL1) was evaluated for this purpose, where the NH functional group of 5-FL approaches CO functional groups of PAMAMG0. The H10...057 ( $E_{HB}$ = -33 kJ mol<sup>-1</sup>) interactions with, and 0. 5 <  $-G_b/V_b$  < 1 lead tomedium hydrogen bonds and the (H95...N35) with  $-G_b/V_b$ = 0.9824 may be close to strong hydrogen bonds. Furthermore, the N5...H74, F1...H15, H11...O20, O3...H71, N4...H67, O3...H67 and O2...H66 interactions ( $E_{HB}$ (average)= = -10.57 kJ mol<sup>-1</sup>) with  $\nabla^2 \rho > 0$ ,  $H_b > 0$  and  $-G_b/V_b > 1$  result in weak hydrogen bonds.

We found that PAMAMG0/5FL4-5 structures have similar stability. In these configurations CO functional group of 5-FL interacts with NH functional groups of PAMAMG0. PAMAMG0/5FL4

Atoms	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla_{\!\rho}^2(\mathbf{r})$	$G_b$	$V_b$	$H_b$	$-G_b/V_b$	$E_{HB}$
			PAMAMG0/	5-FL1			
N5 – H74	0.0108	0.0342	0.0077	-0.0068	0.0009	1.1258	-8.9666
F1 – H15	0.0076	0.0346	0.0074	-0.0062	0.0012	1.1917	-8.1888
H11 – O20	0.0205	0.0716	0.0177	-0.0174	0.0002	1.0140	-22.8302
O3 – H71	0.0100	0.0333	0.0076	-0.0070	0.0007	1.0981	-9.1200
N4 – H67	0.0077	0.0307	0.0063	-0.0049	0.0014	1.2888	-6.3711
H10-O57	0.0324	0.0969	0.0247	-0.0251	-0.0004	0.9824	-32.9193
O3 – H67	0.0084	0.0284	0.0064	-0.0058	0.0007	1.1176	-7.5502
O2 – H66	0.0116	0.0385	0.0090	-0.0084	0.0006	1.0746	-10.9705
			PAMAMG0/	5-FL2			
O2 – H76	0.0085	0.0299	0.0066	-0.0057	0.0009	1.1516	-7.5331
O2 – H16	0.0156	0.0527	0.0130	-0.0128	0.0002	1.0133	-16.8302
F1 – H70	0.0071	0.0330	0.0068	-0.0054	0.0014	1.2682	-7.0518
O2 – H70	0.0083	0.0306	0.0066	-0.0055	0.0011	1.1926	-7.2433
F1 – H65	0.0096	0.0391	0.0089	-0.0081	0.0008	1.1045	-10.6085
			PAMAMG0/	5-FL3			
O2 – H70	0.0066	0.0248	0.0053	-0.0043	0.0009	1.2206	-5.6420
F1 – H70	0.0077	0.0355	0.0074	-0.0058	0.0015	1.2603	-7.6538
F1 – H16	0.0097	0.0394	0.0091	-0.0084	0.0007	1.0879	-10.9849
F1 – H76	0.0078	0.0354	0.0075	-0.0061	0.0014	1.2283	-7.9738
O2 – H75	0.0080	0.0309	0.0065	-0.0053	0.0012	1.2276	-6.9666
O2 – H65	0.0122	0.0390	0.0094	-0.0090	0.0004	1.0393	-11.8531
O2 – H64	0.0197	0.0610	0.0156	-0.0160	-0.0004	0.9758	-21.0006
			PAMAMG0/	5-FL4			
N5 - H69	0.0149	0.0561	0.0122	-0.0104	0.0018	1.1765	-13.6066
H12 – N13	0.0200	0.0508	0.0134	-0.0141	-0.0007	0.9497	-18.5010
F1 – H19	0.0094	0.0389	0.0089	-0.0081	0.0008	1.1024	-10.5915
F1 – H84	0.0119	0.0466	0.0110	-0.0103	0.0007	1.0649	-13.5161
F1 – H85	0.0088	0.0358	0.0079	-0.0068	0.0011	1.1552	-8.9639
O2 – H85	0.0069	0.0229	0.0050	-0.0043	0.0007	1.1731	-5.5843
O2 – H92	0.0096	0.0327	0.0073	-0.0065	0.0008	1.1283	-8.5233
O2 – H34	0.0152	0.0548	0.0131	-0.0124	0.0006	1.0498	-16.3239
N5 – H76	0.0115	0.0379	0.0083	-0.0071	0.0012	1.1674	-9.2970
F1 – H73	0.0048	0.0216	0.0043	-0.0032	0.0011	1.3544	-4.1377
			PAMAMG0/S	5-FL5			
O3 – H19	0.0161	0.0558	0.0137	-0.0134	0.0003	1.0203	-17.5725
O3 – H84	0.0127	0.0403	0.0098	-0.0095	0.0003	1.0308	-12.4446
O3 – H85	0.0090	0.0327	0.0070	-0.0059	0.0011	1.1909	-7.7574
F1 – H30	0.0107	0.0432	0.0101	-0.0094	0.0007	1.0734	-12.3580
H10 – O42	0.0320	0.1123	0.0266	-0.0251	0.0015	1.0584	-32.9823
O2 – H79	0.0094	0.0372	0.0080	-0.0067	0.0013	1.1901	-8.8433
O2 – H78	0.0077	0.0285	0.0061	-0.0052	0.0010	1.1891	-6.7816
O2 – H49	0.0127	0.0435	0.0104	-0.0099	0.0005	1.0497	-12.9639

Table 3. Topological parameters in a.u. and the hydrogen bond energy ( $E_{HB}$ ) in kJ mol<sup>-1</sup> for PAMAMG0/5-FL1-5 at M06-2X in aqueous solution

has 1 medium hydrogen bond with  $E_{HB}$ = -18.5 kJ mol<sup>-1</sup> and  $-G_b/V_b$ = 0.9497, the attributes of which are similar to strong hydrogen bonds. Other structures (N5...H69, F1...H19, F1...H84, F1...H85, O2...H92, O2...H85, O2...H34, N5...H76, and F1...H73) are arranged as weak hydrogen bonds. PAMAMG0/5FL5 has two interactions whose characteristics are close to the medium hydrogen bonds (H10...O42, H19...O3) and the other six interactions are weak.

The third most stable configuration is PAMAMG0/5-FL3. The O2...H64 ( $E_{HB}$ = -21 kJ mol<sup>-1</sup>) interaction with, 0. 5 < -Gb/Vb < 1 is medium hydrogen bonds and six other including O2...H70, F1...H70, F1...H16, F1...H76, O2...H75, O2...H65 are weak. PAMAMG0/5-FL2 has the most unstable structure with  $E_{HB}$ (average)= -9. 28 kJ mol<sup>-1</sup>.

#### Conclusions

This work explored five structures of noncovalent adsorption of 5-fluorouracil (5-FL) drug on poly(amidoamine) G0 generation dendrimer (PAMAMG0) at B3LYP and M06-2X density functional levels in gas and aqueous solution phase (PAMAMG0/5-FL1-5). By interaction of two CO functional groups of PAMAMG0 with NH functional group of 5-FL simultaneously, it leads to the most stable structure (PAMAMG0/5-FL1).

Given the values of solvation and binding free energies, the functionalization of PAMAMG0 with 5-fluorouracil drug would be suitable in energies. The average value of  $\Delta G_{binding}$  calculated at M06-2X functional is more negative than those of B3LYP in solution phase. Unlike B3LYP, dispersion corrections are considered by M06-2X functional. Considering  $\Delta G_{solv}$  of PAMAMG0/5-FL1-5, it is observed that the solvation process is spontaneous. The HOMO-LUMO energy gap indicated that the global hardness and the toxicity of 5-FL in PAMAMG0/5-FL1-5 decreased. Furthermore, considering the AIM studies, 5-FL can be non-covalently functionalized on PAMAMG0/5-FL through hydrogen and pseudo-hydrogen bonds. The outcomes demonstrated that the most stable structures leads to stronger and more hydrogen bonds (PAMAMG0/5-FL1).

#### References

1. Chauhan A.S. Dendrimers for Drug Delivery. Molecules 2018. Vol. 23(4), P. 938-947.

2. Marasini N., Haque S., Kaminskas L.M. Polymer-drug conjugates as inhalable drug delivery systems: A review. *Current Opinion in Colloid & Interface Science 2017.* Vol. 31(5), P. 18-29.

3. Pattni B.S., Chupin V.V., Torchilin V.P. New developments in liposomal drug delivery. *Chemical reviews 2015*. Vol. 115(19), P. 10938-10966.

4. Raza K., Thotakura N., Kumar P., Joshi M., Bhushan S., Bhatia A., Kumar V., Malik R., Sharma G., Guru S.K. C60-fullerenes for delivery of docetaxel to breast cancer cells: a promising approach for enhanced efficacy and better pharmacokinetic profile. *International Journal of Pharmaceutics 2015*. Vol. 495(1), P. 551-559.

5. Naiafi M. Antioxidant Activity of Sesamol Derivatives and Their Drug Delivery via C60 Nanocage: a Theoretical Study. *Chinese Journal of Structural Chemistry 2019*. Vol. 38(2), P. 195-200.

6. Spencer D.S., Puranik A.S., Peppas N.A. Intelligent nanoparticles for advanced drug delivery in cancer treatment. *Current opinion in chemical engineering 2015*. Vol. 7(2), P. 84-92.

7. Khorram R., Morsali A., Raissi H., Hakimi M., Beyramabadi S.A. Mechanistic, Energetic and Structural Aspects of the Adsorption of Carmustine on the Functionalized Carbon Nanotubes. *Chinese Journal of Structural Chemistry 2017*. Vol. 36(10), P. 1639-1646.

8. Kamel M., Raissi H., Morsali A., Shahabi M. Assessment of the adsorption mechanism of Flutamide anticancer drug on the functionalized single-walled carbon nanotube surface as a drug delivery vehicle: An alternative theoretical approach based on DFT and MD. *Applied Surface Science 2018*. Vol. 434(5), P. 492-503.

9. Kabanov A. Biomedical applications of nano-sized polymeric micelles and polyion complexes. Journal of Siberian Federal University. Biology 2018. Vol. 11(2), P. 110-118.

10. Gozde E., Kuzmina A.M., Murueva A.V., Shishatskaya E.I., Nesrin H., Vasif H. Fate of Poly-3-Hydroxybutyrate-co3-Hydroxyvalerate on Skin. Journal of Siberian Federal University. Biology 2012. Vol. 5(4), P. 404-416.

11. Jansen J.F., Meijer E., de Brabander-van den Berg E.M. The dendritic box: shape-selective liberation of encapsulated guests. *Journal of the American Chemical Society 1995*. Vol. 117(15), P. 4417-4418.

12. Zimmerman S.C., Zeng F., Reichert D.E., Kolotuchin S.V. Self-assembling dendrimers. *Science 1996*. Vol. 271(5252), P. 1095-1098.

13. Alsehli M., Al-Raqa S.Y., Kucukkaya I., Shipley P.R., Wagner B.D., Abd-El-Aziz A.S. Synthesis and photophysical properties of a series of novel porphyrin dendrimers containing organoiron complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 2019.* Vol. 29(2), P. 628-641.

14. Huang D., Wu D. Biodegradable dendrimers for drug delivery. *Materials Science and Engineering: C 2018.* Vol. 90(3), P. 713-727.

15. Ghaffari M., Dehghan G., Abedi-Gaballu F., Kashanian S., Baradaran B., Dolatabadi J.E.N., Losic D. Surface functionalized dendrimers as controlled-release delivery nanosystems for tumor targeting. *European Journal of Pharmaceutical Sciences 2018*. Vol. 122(9) P. 311-330.

 Arseneault M., Wafer C., Morin J.-F. Recent advances in click chemistry applied to dendrimer synthesis. *Molecules 2015*. Vol. 20(5), P. 9263-9294.

17. Alamdari N.H., Alaei-Beirami M., Shandiz S.A.S., Hejazinia H., Rasouli R., Saffari M., Ebrahimi S.E.S., Assadi A., Ardestani M.S. Gd<sup>3+</sup>-asparagine-anionic linear globular dendrimer second-generation G2 complexes: novel nanobiohybrid theranostics. *Contrast media & molecular imaging 2017.* Vol. 35(1), P. 1-19.

18. Gupta A., Dubey S., Mishra M. Unique Structures, Properties and Applications of Dendrimers. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics 2018.* Vol. 8(6-s), P. 328-339.

19. Patil A.A., Maiti S., Adivarekar R.V. The use of poly (amido) amine dendrimer in modification of cotton for improving dyeing properties of acid dye. *International Journal of Clothing Science and Technology 2019.* Vol. 31(2), P. 220-231.

20. Kirkpatrick G.J., Plumb J.A., Sutcliffe O.B., Flint D.J., Wheate N.J. Evaluation of anionic half generation 3.5–6.5 poly (amidoamine) dendrimers as delivery vehicles for the active component of the anticancer drug cisplatin. *Journal of Inorganic Biochemistry 2011*. Vol. 105(9), P. 1115-1122.

21. Lim J., Simanek E.E. Triazine dendrimers as drug delivery systems: From synthesis to therapy. *Advanced drug delivery reviews 2012*. Vol. 64(9), P. 826-835.

22. Neerman M.F., Chen H.-T., Parrish A.R., Simanek E.E. Reduction of drug toxicity using dendrimers based on melamine. *Molecular Pharmaceutics 2004*. Vol. 1(5), P. 390-393.

23. Du L., Jin Y., Yang J., Wang S., Wang X. A functionalized poly (amidoamine) nanocarrierloading 5-fluorouracil: pH-responsive drug release and enhanced anticancer effect. *Anti-cancer drugs* 2013. Vol. 24(2), P. 172-180.

24. Malik N., Evagorou E.G., Duncan R. Dendrimer-platinate: a novel approach to cancer chemotherapy. *Anti-cancer drugs 1999*. Vol. 10(8), P. 767-776.

25. Yellepeddi V.K., Kumar A., Maher D.M., Chauhan S.C., Vangara K.K., Palakurthi S. Biotinylated PAMAM dendrimers for intracellular delivery of cisplatin to ovarian cancer: role of SMVT. *Anticancer Research 2011*. Vol. 31(3), P. 897-906.

26. Zhu S., Hong M., Zhang L., Tang G., Jiang Y., Pei Y. PEGylated PAMAM dendrimerdoxorubicin conjugates: in vitro evaluation and in vivo tumor accumulation. *Pharmaceutical research 2010*. Vol. 27(1), P. 161-174.

27. Kono K., Kojima C., Hayashi N., Nishisaka E., Kiura K., Watarai S., Harada A. Preparation and cytotoxic activity of poly (ethylene glycol)-modified poly (amidoamine) dendrimers bearing adriamycin. *Biomaterials 2008.* Vol. 29(11), P. 1664-1675.

28. Muniswamy V.J., Raval N., Gondaliya P., Tambe V., Kalia K., Tekade R.K. 'Dendrimer-Cationized-Albumin'encrusted polymeric nanoparticle improves BBB penetration and anticancer activity of doxorubicin. *International Journal of Pharmaceutics 2019*. Vol. 555(4), P. 77-99.

29. Gajbhiye V., Kumar P.V., Tekade R.K., Jain N. PEGylated PPI dendritic architectures for sustained delivery of H2 receptor antagonist. *European journal of medicinal chemistry 2009*. Vol. 44(3), P. 1155-1166.

30. Majoros I.J., Thomas T.P., Mehta C.B., Baker J.R. Poly (amidoamine) dendrimer-based multifunctional engineered nanodevice for cancer therapy. *Journal of Medicinal Chemistry 2005*. Vol. 48(19), P. 5892-5899.

31. Devarakonda B., Hill R.A., de Villiers M.M. The effect of PAMAM dendrimer generation size and surface functional group on the aqueous solubility of nifedipine. *International Journal of Pharmaceutics 2004*. Vol. 284(1-2), P. 133-140.

32. Lim J., Lo S.-T., Hill S., Pavan G.M., Sun X., Simanek E.E. Antitumor activity and molecular dynamics simulations of paclitaxel-laden triazine dendrimers. *Molecular Pharmaceutics 2012*. Vol. 9(3), P. 404-412.

33. Xie Y., Yao Y. Incorporation With Dendrimer-Like Biopolymer Leads to Improved Soluble Amount and In Vitro Anticancer Efficacy of Paclitaxel. *Journal of pharmaceutical sciences 2019*. Vol. 108(6), P. 1984-1990.

34. Morgan M.T., Carnahan M.A., Immoos C.E., Ribeiro A.A., Finkelstein S., Lee S.J., Grinstaff M.W. Dendritic molecular capsules for hydrophobic compounds. *Journal of the American Chemical Society 2003*. Vol. 125(50), P. 15485-15489.

35. Morgan M.T., Nakanishi Y., Kroll D.J., Griset A.P., Carnahan M.A., Wathier M., Oberlies N.H., Manikumar G., Wani M.C., Grinstaff M.W. Dendrimer-encapsulated camptothecins: increased solubility, cellular uptake, and cellular retention affords enhanced anticancer activity in vitro. *Cancer research 2006*. Vol. 66(24), P. 11913-11921.

36. Wang F., Bronich T.K., Kabanov A.V., Rauh R.D., Roovers J. Synthesis and evaluation of a star amphiphilic block copolymer from poly (ε-caprolactone) and poly (ethylene glycol) as a potential drug delivery carrier. *Bioconjugate Chemistry* 2005. Vol. 16(2), P. 397-405.

37. Fröhlich T., Hahn F., Belmudes L., Leidenberger M., Friedrich O., Kappes B., Couté Y., Marschall M., Tsogoeva S.B. Synthesis of Artemisinin-Derived Dimers, Trimers and Dendrimers: Investigation of Their Antimalarial and Antiviral Activities Including Putative Mechanisms of Action. *Chemistry–A European Journal 2018*. Vol. 24(32), P. 8103-8113.

38. Pedro-Hernández L.D., Martínez-Klimova E., Martínez-Klimov M.E., Cortez-Maya S., Vargas-Medina A.C., Ramírez-Ápan T., Hernández-Ortega S., Martínez-García M. Anticancer Activity of Resorcinarene-PAMAM-Dendrimer Conjugates of Flutamide. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents) 2018.* Vol. 18(7), P. 993-1000.

39. Scutaru A.M., Wenzel M., Scheffler H., Wolber G., Gust R. Optimization of the N-Lost Drugs Melphalan and Bendamustine: Synthesis and Cytotoxicity of a New Set of Dendrimer – Drug Conjugates as Tumor Therapeutic Agents. *Bioconjugate Chemistry 2010.* Vol. 21(10), P. 1728-1743.

40. Soni N., Jain K., Gupta U., Jain N. Controlled delivery of Gemcitabine Hydrochloride using mannosylated poly (propyleneimine) dendrimers. *Journal of Nanoparticle Research 2015*. Vol. 17(11), P. 458.

41. Nabavizadeh F., Fanaei H., Imani A., Vahedian J., Amoli F.A., Ghorbi J., Sohanaki H., Mohammadi S.M., Golchoobian R. Evaluation of nanocarrier targeted drug delivery of capecitabinepamam dendrimer complex in a mice colorectal cancer model. *Acta Medica Iranica 2016*. Vol. 10(3) P. 485-493.

42. Neerman M.F. The efficiency of a PAMAM dendrimer toward the encapsulation of the antileukemic drug 6-mercaptopurine. *Anti-cancer drugs 2007.* Vol. 18(7), P. 839-842.

43. Maciel D., Guerrero-Beltrán C., Ceña-Diez R., Tomás H., Muñoz-Fernández M.Á., Rodrigues J. New anionic poly (alkylideneamine) dendrimers as microbicide agents against HIV-1 infection. *Nanoscale 2019.* Vol. 11(19), P. 9679-9690.

44. Guerrero-Beltran C., Rodriguez-Izquierdo I., Serramia M.J., Araya-Durán I., Márquez-Miranda V., Gomez R., De La Mata F.J., Leal M., González-Nilo F., Muñoz-Fernández M.A. Anionic carbosilane dendrimers destabilize the GP120-CD4 complex blocking HIV-1 entry and cell to cell fusion. *Bioconjugate chemistry 2018.* Vol. 29(5), P. 1584-1594.

45. Sepúlveda-Crespo D., Ceña-Díez R., Jiménez J.L., Ángeles Muñoz-Fernández M. Mechanistic studies of viral entry: an overview of dendrimer-based microbicides as entry inhibitors against both HIV and HSV-2 overlapped infections. *Medicinal research reviews 2017.* Vol. 37(1), P. 149-179.

46. Aliev G., Ashraf G.M., Tarasov V.V., Chubarev V.N., Leszek J., Gasiorowski K., Makhmutova A., Baeesa S.S., Avila-Rodriguez M., Ustyugov A.A. Alzheimer's Disease – Future Therapy Based on Dendrimers. *Current Neuropharmacology 2019*. Vol. 17(3), P. 288-294.

47. Wasiak T., Marcinkowska M., Pieszynski I., Zablocka M., Caminade A.-M., Majoral J.-P., Klajnert-Maculewicz B. Cationic phosphorus dendrimers and therapy for Alzheimer's disease. *New Journal of Chemistry 2015.* Vol. 39(6), P. 4852-4859.

48. Klajnert B., Cangiotti M., Calici S., Majoral J.P., Caminade A.M., Cladera J., Bryszewska M., Ottaviani M.F. EPR study of the interactions between dendrimers and peptides involved in Alzheimer's and prion diseases. *Macromolecular Bioscience 2007*. Vol. 7(8), P. 1065-1074.

49. Solassol J.M., Crozet C., Perrier V., Leclaire J., Beranger F., Caminade A.-M., Meunier B., Dormont D., Majoral J.-P., Lehmann S. Cationic phosphorus-containing dendrimers reduce prion replication both in cell culture and in mice infected with scrapie. *Journal of General Virology 2004*. Vol. 85(6), P. 1791-1799.

50. Yiyun C., Na M., Tongwen X., Rongqiang F., Xueyuan W., Xiaomin W., Longping W. Transdermal delivery of nonsteroidal anti-inflammatory drugs mediated by polyamidoamine (PAMAM) dendrimers. *Journal of Pharmaceutical Sciences 2007*. Vol. 96(3), P. 595-602.

51. Yiyun C., Tongwen X. Dendrimers as potential drug carriers. Part I. Solubilization of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in the presence of polyamidoamine dendrimers. *European journal* of medicinal chemistry 2005. Vol. 40(11), P. 1188-1192.

52. Bohr A., Tsapis N., Andreana I., Chamarat A., Foged C., Delomenie C., Noiray M., El Brahmi N., Majoral J.-P., Mignani S. Anti-inflammatory effect of anti-TNF- $\alpha$  siRNA cationic phosphorus dendrimer nanocomplexes administered intranasally in a murine acute lung injury model. *Biomacromolecules 2017.* Vol. 18(8), P. 2379-2388.

53. Castonguay A., Ladd E., van de Ven T.G., Kakkar A. Dendrimers as bactericides. *New Journal of Chemistry 2012*. Vol. 36(2), P. 199-204.

54. Ladd E., Sheikhi A., Li N., van de Ven T., Kakkar A. Design and synthesis of dendrimers with facile surface group functionalization, and an evaluation of their bactericidal efficacy. *Molecules 2017*. Vol. 22(6), P. 868.

55. Heredero-Bermejo I., Hernández-Ros J.M., Sánchez-García L., Maly M., Verdú-Expósito C., Soliveri J., de la Mata F.J., Copa-Patiño J.L., Pérez-Serrano J., Sánchez-Nieves J. Ammonium and guanidine carbosilane dendrimers and dendrons as microbicides. *European Polymer Journal 2018*. Vol. 101 P. 159-168.

56. Saikia N., Deka R.C. Adsorption of isoniazid and pyrazinamide drug molecules onto nitrogendoped single-wall carbon nanotubes: an ab initio study. *Structural Chemistry 2014*. Vol. 25(2), P. 593-605.

57. Chegini H., Morsali A., Bozorgmehr M., Beyramabadi S. Theoretical study on the mechanism of covalent bonding of dapsone onto functionalised carbon nanotubes: effects of coupling agent. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism 2016.* Vol. 41(4), P. 345-355.

58. Laletina S.S., Shor E.A., Mamatkulov M.I., Yudanov I.V., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. Theoretical Study of the Methanol Dehydrogenation on Platinum Nanocluster. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2016.* Vol. 9(4), P. 430-442.

59. Avarand S., Morsali A., Heravi M.M., Beyramabadi S.A. Structural and Mechanistic Studies of γ-Fe2O3 Nanoparticle as Hydroxyurea Drug Nanocarrier. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry 2019*. Vol. 11(3), P. 161-167.

60. Kamel M., Raissi H., Morsali A. Theoretical study of solvent and co-solvent effects on the interaction of Flutamide anticancer drug with Carbon nanotube as a drug delivery system. *Journal of Molecular Liquids 2017.* Vol. 248(3), P. 490-500.

61. Shahabi D., Tavakol H. DFT, NBO and molecular docking studies of the adsorption of fluoxetine into and on the surface of simple and sulfur-doped carbon nanotubes. *Applied Surface Science 2017*. Vol. 420(8), P. 267-275.

62. Naderi S., Morsali A., Bozorgmehr M.R., Beyramabadi S.A. Mechanistic, energetic and structural studies of carbon nanotubes functionalised with dihydroartemisinin drug in gas and solution phases. *Physics and Chemistry of Liquids 2018.* Vol. 56(5), P. 610-618.

63. Avramov P.V., Kuzubov A.A., Fedorov A.S., Serzhantova M.V., Kuzik V.R. Strong Electron Correlations Determine the Stability and Properties of Er-doped Silicon Quantum Dots. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2010.* Vol. 3(1), P. 12-19.

64. Longley D.B., Harkin D.P., Johnston P.G. 5-fluorouracil: mechanisms of action and clinical strategies. *Nature reviews cancer 2003*. Vol. 3(5), P. 330-335.

65. Lee J.J., Beumer J.H., Chu E. Therapeutic drug monitoring of 5-fluorouracil. *Cancer chemotherapy and pharmacology 2016.* Vol. 78(3), P. 447-464.

66. Espinosa E., Souhassou M., Lachekar H., Lecomte C. Topological analysis of the electron density in hydrogen bonds. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science 1999.* Vol. 55(4), P. 563-572.

67. Frisch M., Trucks G., Schlegel H., Scuseria G., Robb M., Cheeseman J., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. Gaussian 09, Revision B. 01 [Computer Software], Gaussian, Inc. Google Scholar, Wallingford, CT, USA, 2010

68. Tomasi J., Persico M. Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. *Chemical Reviews 1994*. Vol. 94(7), P. 2027-2094.

69. Coitiño E.L., Tomasi J., Cammi R. On the evaluation of the solvent polarization apparent charges in the polarizable continuum model: a new formulation. *Journal of Computational Chemistry 1995.* Vol. 16(1), P. 20-30.

70. Parr R.G., Szentpaly L.V., Liu S. Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society 1999*. Vol. 121(9), P. 1922-1924.

71. Keith T.A. AIMAll (Version 13. 05. 06). TK Gristmill Software: Overland Park, KS, USA 2013.

72. Bader R.F. Atoms in molecules. Accounts of Chemical Research 1985. Vol. 18(1), P. 9-15.

73. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts 2008*. Vol. 120(1-3), P. 215-241.

74. Vergara-Jaque A., Comer J., Monsalve L., González-Nilo F.D., Sandoval C. Computationally efficient methodology for atomic-level characterization of dendrimer–drug complexes: a comparison of amine-and acetyl-terminated PAMAM. *The Journal of Physical Chemistry B 2013*. Vol. 117(22), P. 6801-6813.

75. Molla M.R., Rangadurai P., Pavan G.M., Thayumanavan S. Experimental and theoretical investigations in stimuli responsive dendrimer-based assemblies. *Nanoscale 2015*. Vol. 7(9), P. 3817-3837.

76. Maingi V., Kumar M.V.S., Maiti P.K. PAMAM dendrimer-drug interactions: effect of pH on the binding and release pattern. *The Journal of Physical Chemistry B 2012*. Vol. 116(14), P. 4370-4376.

77. Jain V., Maiti P.K., Bharatam P.V. Atomic level insights into realistic molecular models of dendrimer-drug complexes through MD simulations. *The Journal of Chemical Physics 2016*. Vol. 145(12), P. 124902-15.

78. Geetha P., Sivaram A.J., Jayakumar R., Mohan C.G. Integration of in silico modeling, prediction by binding energy and experimental approach to study the amorphous chitin nanocarriers for cancer drug delivery. *Carbohydrate Polymers 2016.* Vol. 142(3), P. 240-249.

79. Lin S.-H., Cui W., Wang G.-L., Meng S., Liu Y.-C., Jin H.-W., Zhang L.-R., Xie Y. Combined computational and experimental studies of molecular interactions of albuterol sulfate with bovine

serum albumin for pulmonary drug nanoparticles. *Drug Design, Development and Therapy 2016*. Vol. 10(2), P. 2973-2987.

80. Rozas I., Alkorta I., Elguero J. Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors. *Journal of the American Chemical Society 2000*. Vol. 122(45), P. 11154-11161.

 $\sim$   $\sim$ 

DOI: 10.17516/1998-2836-0185

УДК 547.655+547.51

# Synthesis of 4-(1-Adamantyl)-1-Naphthol and 4-(1-Adamantyl)-1-Methoxynaphthalene

#### Alexander A. Kondrasenko<sup>a,b</sup>, Ivan V. Peterson<sup>\*a</sup> and Anatoly I. Rubaylo<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation <sup>b</sup>Kirensky Institute of Physics SB RAS Krasnoyarsk, Russian Federation <sup>c</sup>Siberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 01.06.2020, received in revised form 07.07.2020, accepted 12.08.2020

*Abstract*. Adamantylation of 1-napthol and 1-methoxynaphthol in the mixture of phosphoric and glacial acetic acids leads to the formation of 2- and 4-substituted products. Formed products are less involved into the further oxidative transformations in used conditions.

Keywords: 1-naphthol, adamantan-1-ol, alkylation, trifluoroacetic acid, phosphoric acid.

*Citation*: Kondrasenko A.A., Peterson I.V., Rubaylo A.I. Synthesis of 4-(1-adamantyl)-1-naphthol and 4-(1-adamantyl)-1-methoxynaphthalene, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 324-329. DOI: 10.17516/1998-2836-0185

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: Ivan.Peterson.Krsk@gmail.com

# Синтез 4-(1-адамантил)-1-нафтола и 4-(1-адамантил)-1-метоксинафталина

#### А.А. Кондрасенко<sup>а,б</sup>, И.В. Петерсон<sup>а</sup>, А.И. Рубайло<sup>а,в</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск <sup>б</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского Российская Федерация, Красноярск <sup>в</sup>Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

*Аннотация*. Реакция адамантилирования 1-нафтола и 1-метоксинафтола в смеси фосфорной и ледяной уксусной кислот приводит к образованию 2- и 4-адамантил-замещенных продуктов. В использованных условиях реакции образующиеся продукты менее вовлечены в дальнейшие окислительные превращения.

*Ключевые слова*: 1-нафтол, 1-адамантанол, алкилирование, трифторуксусная кислота, фосфорная кислота.

Цитирование: Кондрасенко, А.А. Синтез 4-(1-адамантил)-1-нафтола и 4-(1-адамантил)-1-метоксинафталина / А.А. Кондрасенко, И.В. Петерсон, А.И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 324-329. DOI: 10.17516/1998-2836-0185

#### Introduction

Electrophilic alkylation of aromatic compounds remains the area of study for more than a century. This type of reactions in the presence of acid catalysts currently seems well established [1, 3]. Naphthols in reactions of such type often pose as problematic nucleophiles which readily dimerize or transform into quinone type compounds after concurrent oxidation [2].

Combined aromatic core and adamantane moiety often pose as structural elements in promising antivirus compounds or functional materials [4-6]. Earlier we have reported the method of preparation of 2-(adamant-1-yl)-1-hydroxynaphthalene in reaction of 1-naphthol and 1-adamantanol in the mixture of chloroform and trifluoroacetic acid [7]. The reaction of 1-naphthol and 1-adamantanol in trifluoroacetic acid yield 3,7-di-(adamant-1-yl)-1-hydroxynaphthalene [7, 8]. The same pattern of substitution was found in the reaction of 1-methoxynaphthalene which in the said conditions yield 3,7-di-(adamant-1-yl)-1-methoxynaphthalene as a product [8].

There are surprisingly less examples of introducing adamantyl or *tert*-butyl group at the C(4) position of 1-naphthol. In the one successful attempt 4-*tert*-butyl-1-hydroxynaphthalene was synthesized with the aid of Lewis acid catalysts [9]. Authors noted that isolation of the product demanded operating under inert atmosphere due to rapid decomposition of product.

Georghiou et al. have investigated *tert*-butylation of 1-naphthol in the presence of various Bronsted and Lewis acids. They found that the only products in the reactions employing Hirashima and Miyata's conditions were 3-*tert*-butyl-1-napthol, 7-*tert*-butyl-1-napthol and 3,7-di-*tert*-butyl-1-napthol [9, 10]. In other attempts 2-*tert*-butyl-1,4-naphthoquinone and 2-*tert*-butyl-1-naphthol were isolated from reaction mixtures [10, 11]. In all cases there were no traces of 4-*tert*-butylated products.

In the following experiments we have employed a mixture of phosphoric and glacial acetic acids for the introduction of 1-adamantyl into some 1-naphthol homologues. Earlier this mixture proved to be efficient catalyst for alkylationin comparatively mild conditions [12, 13].

#### **Results and discussion**

In our study we have found that the reaction of 1-naphthol and 1-adamantanol in the mixture of phosphoric and glacial acetic acid yield 2-(1-adamantyl)-1-naphthol (**Ia**) and 4-(1-adamantyl)-1-naphthol (**Ib**). The ratio of the products was found to be 1:1 by <sup>1</sup>H NMR of raw material. This ratio did not change if the reaction made with the excess of either 1-naphthol or 1-adamantanol.

The reaction of the 1-methoxynaphthalene with 1-adamantanol in this conditions yield 4-(1-adamantyl)-1-methoxynaphthalene **(IIa)**. The general synthesis scheme is presented on Fig. 1.

The molecular structures of the compounds **Ia**, **Ib**, **IIa** was confirmed with the aid of the NMR spectroscopic methods. Previously, we have studied peculiarities of NMR spectra of hydroxynaphthalenes with mono- and di- adamantyl substituents [14].

The <sup>13</sup>C NMR spectra of the compounds substituted at fourth position include characteristic peaks at the 107.78 ppm (**Ib**) and 103.07 ppm (**IIa**). 2D NMR correlations on HMBC spectra were used to assign quaternary carbon atoms at the C(4) positions and quaternary bridgehead atom of 1-adamantyl group (138.90 and 37.93 ppm in structure **Ib**, 138.13 and 37.85 ppm in structure **IIa**).

It is also notable that acquired compound **Ib** is less stable than **Ia** on silica gel. On the other side **IIa** did not decompose on the chromatographic column.

Our results show that adamantyl fragment could be introduced at the either C(2) or C(4) if the mixture of phosphoric and glacial acetic acids used as reaction medium. The products of reaction are in accord with relative preference of activated positions in naphthalene rings towards electrophilic substitution. The reaction with methoxynaphthalene leads to 4-substituted compound as the only product. Such selectivity could be connected with the combined steric effect of nearest *peri*-hydrogen and methoxyl group. This effect inhibit formation of the 2-adamantyl-1-methoxynaphthol.



Fig. 1. Synthesis of adamantylated products  $I_a$ ,  $II_b$  and  $III_c$ 

Similar results were described by Brady *et al.* for the 2-naphthol who found that 1-*tert*-butyl-2-naphthol was inaccessible in the Friedel-Crafts conditions [17].

#### **Experimental section**

A general experimental procedure is as follows: substituted naphthalene (1.0 mmol) and adamantan-1-ol (1.0 mmol, 0.152 g) were dissolved in a mixture of acetic acid (3 ml, 80%) and  $H_3PO_4$  (7.5 ml, 85%) and stood at 30-35 °C in a closed vessel. After 24 hours reaction mixture was diluted with cold water. Solid precipitate was filtered, washed with water, and dried. The crude product was purified by column chromatography (3:1 *n*-hexane/acetone). The course of reaction and the purity of final products was controlled by TLC.

The <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and 2D HSQC, HMBC NMR spectra were recorded on the Bruker Avance III spectrometer (600 MHz <sup>1</sup>H, 150 MHz <sup>13</sup>C). Chemical shifts are given in the parts per million and J coupling constants are in Hertz units.

#### 2-(1-Adamantyl)-1-naphthol (Ia) and 4-(1-adamantyl)-1-naphthol (Ib).

Acquired 0.950g of raw products (86%).Raw reaction products (200 mg) were purified by column chromatography.Yield Ia 0.084g (42%). TLC Rf=0.4 (3:1 *n*-hexane/acetone), M.P. 207-208 °C (lit. 209.2-209.6 °C [3]).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.85 (m, 6H); 2.17 (m, 3H); 2.26 (m, 6H); 5.09 (br.s., 1H); 7.44 (m, 1H); 7.45 (m, 2H); 7.79 (m, 1H, J=8.5); 8.03 (m, 1H, J=8.5). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 29.1 (Ad-CH(3,5,7)); 36.7 (Ad-CH<sub>2</sub>(4,6,10)); 37.0 (Ad-C(1)); 41.3 (Ad-CH<sub>2</sub>(2,8,9)); 119.9 (Ar-C(3)); 120.2; 125.0; 125.2; 125.4; 129.5; 132.9 (Ar-C(2)); 149.1 (Ar-C(1)).

Yield Ib 0.058g (29%). TLC Rf=0.5 (3:1 n-hexane/acetone), M.P. 202-203 °C.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.89 (m, 6H); 2.20(m, 3H); 2.31 (m, 6H); 5.55 (br.s., 1H); 6.78 (d, 1H, J=8.1); 7.28 (d, 1H, J=8.1); 7.47 (d, 1H); 7.50 (d, 1H); 8.30 (d, 1H, J=8.3); 8.66 (d, 1H, J=8.5). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 29.4 (Ad-CH(3,5,7)); 37.2 (Ad-CH<sub>2</sub>(2,8,9)); 37.9 (Ad-C(1)); 42.9 (Ad-CH<sub>2</sub>(4,6,10)); 107.8 (Ar-C(2)); 120.8; 122.9; 123.2; 125.7; 126.5; 132.5; 138.9 (Ar-C(4)); 149.9 (Ar-C(1)).

Found, %: C, 86.29; H, 7.95. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O. Calculated, %: C, 86.33; H, 7.91.

#### 4-(1-adamantyl)-1-methoxynaphthalene (IIa).

Yield 0.176g (55%). TLC Rf=0.9 (3:1 n-hexane/acetone), M.P. 183-184 °C.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.90 (m, 6H); 2.21 (m, 3H); 2.32 (m, 6H); 4.00 (s, 3H); 6.78 (d, 1H, J=8.3); 7.37 (d, 1H, J=8.3); 7.46 (ddd, 1H, J=8.3, 1.6); 7.50 (ddd, 1H, J=8.2, 6.7, 1.2); 8.39 (dd, 1H, J=8.5, 1.6); 8.65 (dd, 1H, J=8.7). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 29.4 (Ad-CH(3,5,7)); 37.2 (Ad-CH<sub>2</sub>(4,6,10)); 37.9 (Ad-C(1)); 42.9 (Ad-CH<sub>2</sub>(2,8,9)); 55.4 (OCH<sub>3</sub>); 103.1 (Ar-C(2)); 123.1; 123.9; 124.8; 126.3; 126.9; 132.2; 138.1 (Ar-C(4)); 153.9 (Ar-C(1)).

Found, %: C, 86.20; H, 8.31. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O. Calculated, %: C, 86.26; H, 8.27.

#### Conclusion

It is known that alkylated electron rich aromatic compounds have oxidation potentials lower than starting material [10]. Also, this property is further amplified with the steric strain induced by bulky substituent [11]. The ability to easily oxidize becomes the obstacle for synthesis and isolation of the desired products.

- 327 -

Proposed adamantylation of 1-napthol in the mixture of phosphoric and glacial acetic acids leads to the formation of the desired 2- and 4-substituted products. Under the used reaction conditions products are less involved into the further oxidative transformations. This is in contrast to the results of reactions employing conventional catalysts [4,5].

#### Acknowledgements

This work was conducted within the framework of the budget project (AAAA-A17-117021310221-7) for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

#### References

1. Smith M.B. Organic Chemistry. 4th ed. CRC Press, 2016. 1083 p.

2. Naredla R.R., Klumpp D.A. Contemporary Carbocation Chemistry: Applications in Organic Synthesis *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113(9), P. 6905–6948.

3. *Side Reactions in Organic Synthesis II*. Under ed. Zaragoza Dorwald F. Weinheim, Germany: Wiley, 2014. 1–295 p.

4. Plewe M.B. et al. Discovery of Adamantane Carboxamides as Ebola Virus Cell Entry and Glycoprotein Inhibitors ACS Med. Chem. Lett. 2020. Vol. 11(6), P. 1160–1167.

5. Tominaga M., Katagiri K., Azumaya I. Pseudopolymorph and Charge-Transfer Co-Crystal of Disubstituted Adamantane containing Dimethoxyphenol Moieties. *Cryst. Growth Des.* 2009. Vol. 9(8), P. 3692–3696.

6. Tominaga M., Masu H., Azumaya I. Hydrogen-Bonding Networks of Adamantane-Based Bisphenol Molecules: Toward the Preparation of Molecular Crystals with Channels. *Cryst. Growth Des.* 2011. Vol. 11(2), P. 542–546.

7. Sokolenko V.A., Svirskaya N.M., Pavlenko N.I. Adamantylation of 1-and 2-naphthols with 1-adamantanol in trifluoroacetic acid. *Russ. J. Org. Chem.* 2007. Vol. 43(5), P. 782-783.

8. Stepakov A.V., Molchanov A.P., Kostikov R.R. Alkylation of aromatic compounds with adamantan-1-ol*Russ. J. Org. Chem.* 2007. Vol. 43(4), P. 538-543.

9. Hirashima T., Miyata T., Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi 1976. Vol. 34(6), P. 434-434 [in japan].

10. Georghiou P. E., Ashram M. Regioselectivity in the Friedel-Crafts *tert*-Butylation of 1-Naphthol. J. Org. Chem. 1995. Vol. 60(9), P. 2909-2911.

11. Hirashima T., Miyata T. Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi 1976. Vol. 34(6), P. 433-433 [in japan].

12. Patent 2881219 US. Thompson R.B. Alkylation of arylols. Publ. Date 07.04.1959.

13. Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. 1-Adamantanol Alkylation of 1,8- and 1,3- Dihydroxynaphthalenes. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2016. Vol. *9*, P. 134-139.

14. Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectral assignments of novel adamantyl and di-adamantyl derivatives of 1,2-; 1,8-; 2,3-; 2,6- and 2,7-dihydroxynaphthalenes. *Magn. Reson. Chem*, 2016. Vol. 54, P. 912-915.

15. Brady P.A., Carnduff J., Leppard D.G. The Friedel-Crafts *t*-butylation of 2-naphthol. *Tetrahedron Lett.* 1972. Vol. 13, P. 4183-4186.

16. Fieser, L.F. The potentials of some unstable oxidation-reduction systems. J. Am. Chem. Soc.1930. Vol. 52, P. 5204-5241.

17. Brady P.A., Carnduff J. Autoxidation of strained 1-alkyl-2-naphthols: steric acceleration in a radical chain reaction. *J.S.C. Chem. Commun.*1974. Vol. 20, P. 816-817.

 $\sim$   $\sim$   $\sim$ 

DOI: 10.17516/1998-2836-0186

УДК 544-431+544-021

# Mercarbide Catalyst for Alcohol Ethoxylation

#### Ella O. Butenko\*a and Alexey E. Kapustin<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Priazovskiy State Technical Universty Mariupol, Ukraine <sup>b</sup>Havighurst Center, Miami University Oxford, Ohio, USA

Received 23.12.2019, received in revised form 20.04.2020, accepted 16.08.2020

*Abstract.* Mercarbide catalyst was studied for the ethoxylation of methanol and 1-heptanol. Mercarbide catalyst is very active for the narrow-range ethoxylation of 1-heptanol. The narrow distribution of ethoxylation units in the ethoxylates is elucidated by the constrained reaction on the mercarbide catalyst. In the proposed surface reaction scheme, the following points are presented. The relatively basic reactants, ethylene oxide and alcohols or ethoxylates, are adsorbed on the relatively acidic sites of the surface. There is a decrease of ethoxylation rate in each additional ethylene oxide insertion step, due to a smaller number of the ethylene oxide molecules adsorbed near the growing point of alcohol ethoxylates. The difference in ethylene oxide insertion rates with the numbers of oxyethylene units in the ethoxylate products causes peaking of the distribution.

Keywords: mercarbide, catalysis, ethylene oxide.

Citation: Butenko E.O., Kapustin A.E. Mercarbide catalyst for alcohol ethoxylation, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 330-339. DOI: 10.17516/1998-2836-0186

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: butenkoeo@rambler.ru

# Меркарбид как катализатор оксиалкилирования спиртов

#### Э.О. Бутенко<sup>а</sup>, А.Е. Капустин<sup>6</sup>

<sup>а</sup>Приазовский государственный технический университет Украина, Мариуполь <sup>б</sup>Хавихурст центр, Университет Майами, США, Огайо, Оксфорд

Аннотация. Меркарбид исследовали в качестве катализатора реакции этоксилирования метанола и 1-гептанола. Меркарбид как катализатор очень активен для узкого диапазона этоксилирования 1-гептанола. Узкое распределение продуктов этоксилирования в этоксилатах объясняется локальной реакцией на меркарбидном катализаторе. Предложена схема протекания процессов на поверхности. Обладающие основными свойствами реагенты, оксид этилена и спирты, а также и этоксилаты, адсорбируются на относительно кислотных участках поверхности. Происходит уменьшение скорости этоксилирования на каждой дополнительной стадии введения этиленоксида из-за меньшего числа молекул этиленоксида, адсорбированных вблизи точки роста этоксилатов спирта. Различие в скоростях этиленоксидов с различным количеством оксиэтиленовых звеньев в продуктах этоксилирования является причиной пикового распределения.

Ключевые слова: меркарбид, катализ, оксид этилена.

Цитирование: Бутенко, Э.О. Меркарбид как катализатор оксиалкилирования спиртов / Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 330-339. DOI: 10.17516/1998-2836-0186

#### 1. Introduction

The ethoxylation of aliphatic alcohol has been utilized for the commercial production of non-ionic surfactants [1]. Similar types of ethoxylation for other organic compounds having active hydrogens have been also applied in the production of various wetting and emulsifying agents [2]. Ethoxylation of aliphatic alcohol, long-chain alkyl group, *n*: mole ratio of EO/ROH:

ROH + CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O 
$$\longrightarrow$$
 ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH  $\xrightarrow{n}$  RO( CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH .

In the ethoxylation of aliphatic alcohols, homogeneous basic catalysts, such as NaOH, KOH or NaOCH<sub>3</sub>, are generally used to facilitate ethylene oxide (hereafter abbreviated as EO) insertion to the alcohols at relatively low temperature and pressure [3-4]. In this homogeneous type of alcohol ethoxylation, distributions of oxyethylene units ( $-CH_2-CH_2-O-$ ) in the ethoxylated product mixture are much broader than the statistical Poisson-type distribution [4-5] which can be calculated by Eq. (1). The main cause of the broad distributions in the homogeneous ethoxylation has been explained as the formation of intramolecular complexes between alkali metal ions and the terminal oxygens of

alcohol ethoxylate during the ethoxylation reactions. This phenomenon effect contributes in stabilizing ethoxylated oligomers and enhancing the ethoxylation rate of the oligomers to broaden the product distribution:

$$[\operatorname{RO-}(\operatorname{CH}_2\operatorname{CH}_2\operatorname{O-})_n\operatorname{H}] = [\operatorname{ROH}]_0 \cdot \operatorname{e}^{-u} \cdot \frac{u^n}{n!}.$$

where R is the alkyl group, n is the number of oxyethylene groups, u is the average mole ratio of EO/ROH and [ROH]<sub>0</sub> is the initial ROH concentration.

Regarding the oxyethylene unit distributions in the aliphatic alcohol ethoxylation, the statistical Poisson-type distribution is still far from satisfactory since the Poisson-type distribution always accompanies a considerable amount of free alcohol and less valuable alcohol ethoxylates which are either too short or too long [6-8]. Recently, much attention has been focused on this field to reach the narrower oxyethylene distribution than the Poisson-type distribution using various solid ethoxylation catalysts. The narrow-range alcohol ethoxylates are supposed to be environmentally benign and suitable for production of high quality final products [9-12].

This problem can be solved by using the mercarbide as an ethoxylation catalyst. Mercarbide,  $[CHg_4O_2](OH)_2$ , is a mercury derivative of ethane in which all of the ethane hydrogen atoms are substituted by mercury atoms [13]. Mercarbide exhibits basic and anion exchange properties. The scientific interest in mercarbide arises from its unique properties and amazing stability. Thus mercarbide does not undergo changes in the presence of acids and bases and is stable towards oxidizing and reducing agents. Even long heating in HNO<sub>3</sub>/HCl does not result in visible changes in its structure.

In this paper, we report about the catalytic properties of mercarbide in methanol and heptanol ethoxylation and we propose a surface ethoxylation scheme that is plausible for the explanations of the narrow oxyethylene unit distribution of the products and the dependence of catalytic activity on the mercarbide interlayered compositions.

For these purposes, we use well-defined mercarbide materials and ideal surface models for the interpretation of catalytic properties.

#### 2. Experimental

Methanol and heptanol were of reagent grade and were purchased from Fluka. Ethylene oxide of 99,5% were supplied from Aldrich and used as received.

The synthesis of mercarbide was carried out by the precipitation method using mercury oxide and alcohol [13]. A typical synthesis was the following. 300 ml of ethanol, 150 g of yellow mercury oxide and 30 g of potassium hydroxide were put into 500 ml glass reactor. A reactor was painted in black for the removal of influence of sun light on the reaction undergoing (in the unscreened part the formation of metallic mercury was observed). The reaction mixture was heated at 363 K for 36 h vigorously stirring, filtred, and then washed with distillated water, alkali solution and nitric acid. The obtained materials was washed with distillated water and then was drying in vacuo at 298 K.

The strength and concentration of basic sites were determined by indicator method [14]. Acidbase indicators change their colors according to the strength of the surface sites and  $pK_{BH}$  values of the indicators. The strength of the surface sites are expressed by an acidity function  $H_0$ . The  $H_0$  function is defined by the following equation:

$$H_0 = pK_{\rm BH} + \lg [B^-]/[BH],$$

where [BH] and [B<sup>-</sup>] are, respectively, the concentration of the indicator BH and its conjugated base, and  $pK_{BH}$  is the logarithm of the dissociation constant of BH.

The reaction of the indicator BH with the basic site B is the following:

$$BH + B \implies B^- + BH^+$$
.

The amount of basic sites of different strength can be measured by titration with benzoic acid. A sample is suspended in a nonpolar solvent and an indicator is adsorbed on the sumple in its conjugated base form. The benzoic acid titer is a measure of the amount of basic sites having a basic strength corresponding to the  $pK_{BH}$  value of the indicator used.

The indicator method can express the strength of basic sites in a definite scale of  $H_0$ , but this has disadvantages too. Although the color change is assumed to be the result of an acid-base reaction, an indicator may change its color by reaction different from an acid-base reaction. In addition, it requires a long time for benzoic acid to reach an adsorption equilibrium when titration is carried out in a solution. In some case the surface of solid may dissolved into a titration solution. If this happens, the number of basic sites should be overestimated. There for, special care should be taken with the indicator method.

Mercarbide at the OH-form has the yellow color, so it is very difficult to determine the basicity by the direct method, therefor the method of titration in the presence of white comparison standard was used [15]. Benzene was used as a solvent, calcined barium oxide was used as a comparison standard. The followed indicators were used – bromothymol blue (pKa = 7,2), dinitroaniline (pKa = 15,0), 4-chloro-2-nitroailine (pKa = 17,2), 4-chloroaniline (pKa = 26,5). Mercarbide (1 g) was placed at the glass filled with benzene and 0,01 M benzoic acid solution was used for titration; the concentration of indicators was 0,1 g/l.

Ethoxylation was performed in a 20 cm<sup>3</sup> batchtype glass cover stainless steel stirred pressure reactor. The reactor was equipped with a magnetic stirrer and electric heating system. A typical reaction procedure is illustrated as follows. Powdered mercarbide catalyst, alcohol and ethylene oxide were charged to the reactor. The reactor was heated to set temperature within required time. After then the reactor was immerged in cold water to cool the liquid product below 20 °C. The reactor was disassembled and remaining alcohol and products were collected for analysis.

Liquid product was separated by filtration of crude product and was analyzed using a gas chromatography method. Chrom-5 chromatograph with a flame ionization detector on capillary column have been used. The mixed ethoxylated standard sample with definite concentration of ethoxylates was used for quantitative analysis of oxyethylene unit distribution.

#### 3. Results and discussion

The composition of mercarbide is given in Table 1. Finding data show the good accordance of composition to the mercarbide formula  $[CHg_4O_2](OH)_2$ .

Mercarbide in hydroxide form is a solid base which represents polymeric matrix, carring positive charge, localized on Hg atoms, and negative hydroxyl ions.

While titration of solid bases it is necessary to consider, if the basic sites located in inside cavities of solid body can be reached by molecules of acid. The titration by Hammett showed, that in presence of bromthymol blue ( $pK_a = 7,2$ ), the concentration of basic sites is E = 1,5 meq/g, as well as in

Table	1.	Element	com	position	of	mercarbide
10010	••		••••	pobleton	~	

	Hg	С	Н
Calculated, %	93,22	1,85	0,30
Analysis, %	93,05-93,10	1,80-1,83	0,33-0,34

Table 2. The concentration of mercarbide basic sites according to ionic exchange with alcoholates

Alcoholate	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sup>-</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> O <sup>-</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O <sup>-</sup>
E, meq/g	1,35	1,38	1,22	0,95	0,11

2,4-dinitroanilin presence ( $pK_a = 15,0$ ). The results, received by the titration in presence of 4-clorine-2-nitroaniline ( $pK_a = 17,2$ ) gave following values of basic sites concentration: E = 0,8 meq/g). The sites with  $H_0 = 26,5$  intensity is not exists; indicator – 4-clorineanilin).

During the titration of hydroximercarbide by the solutions of sulphuric and hydrochloric acids, the similar value of exchange capacity was calculated (E = 1,35 - 1,37 meq/g). The same result was reached during the study of ionic exchange with chlorides. It is necessary to notice, that in case of complete replacement of the hydroxide ions to the iodine anions, the theoretical value of capacity for tetramercurmethane is E = 2,2 meq/g. The results of basic sites determination through the alcoholates of different achohols is shown in Table 2.

The results, shown in Table 2, describe the prohibition of basic sites in mercarbide by hydrocarbon radicals. So, one can calculated that for the prohibition of each site the increase of hydrocarbon radical in 3 -CH<sub>2</sub>- groups required. Fig. 1 represents ethylene oxide consumption rates for mercarbide catalyst.

The results of experiments at different initial concentration of catalyst are shown at Fig. 2.



Fig. 1. Ethylene oxide consumption rates of mercarbide catalyst (t = 100 °C;  $C_{cat} = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $C_{eo,0}$ : 1 – 1,6 mol/l, 2 – 0,98 mol/l, 3 – 0,52 mol/l)



Fig. 2. Heptanol ethoxylation in the presence of mercarbide (t = 110 °C,  $C_{eo,0} = 1,0 \text{ mol/l}$ ,  $C_{cat}$ : 1 – 0,5 mol/l, 2 – 1,0 mol/l, 3 – 2 mol/l)



Fig. 3. Heptanol ethoxylation in the presence of mercarbide at different temperatures ( $C_{cat}$  = 3 mol/l;  $C_{eo,0}$  = 1,0 mol/l, t: 1 – 100 °C, 2 – 110 °C, 3 – 115 °C)

The "concentration of catalysts" is the concentration of active sites in the reaction solution. It can be calculated as

$$C_{cat} = E \cdot m/V$$
,

where E is the mercarbide capacity, meq/g; m – the mass of mercarbide, g; V – the volume of reaction mixture.

The kinetic experiments show that the reaction is first order with respect to ethylene oxide, mercarbide and alcohol (Fig. 3).

(Reaction was studied in excess of the alcohol, but it is known [2-5] that the ethoxylation reaction is first order to alcohol). The kinetic equation is the followed:

$$- \frac{dC}{d\tau} = k C_{eo} C_{alc} C_{cat},$$

- 335 -

where  $C_{eo}$  is the concentration of ethylene oxide, mol/l;  $C_{alc}$  – the concentration of alcohol, mol/l.

This equation is corresponded with the followed mechanism of interaction of ethylene oxide with alcohol in the presence of solid base. This equilibrium is defined by the concentration of the alcohol and its acidity. Alcohol ethoxylation reaction mechanism:



The interaction of the alcohol reactant with ethylene oxide proceeds through a threemolecular transition state. In the first stage the ethylene oxide ring is activated by formation of hydrogen bonding. The activated C---O bond is opened by nucleofilic attack of the surface alkoxide OR'. Similarly a two-step mechanism can be envisaged. Alternative two-step mechanism of ethoxylation:

$$\mathbb{R}O-CH_2-CH_2-O = \mathbb{I} + R'OH \longrightarrow RO-CH_2-CH_2-OH + R'O = \mathbb{I}$$

Because of the equilibrium is defined by the concentration of alcohol and its acidity, and all alcohols, except methanol, are less acidic than water, so reaction according to the followed scheme can occur. Threemolecular mechanism of ethoxylation:

$$= OH + -C - C - R-CH_2-CH_2-OH + HO = O----H---OR$$

From experiments at various temperatures it was established, that the reaction proceeds in the kinetic area and the activation parameters of reaction (Table 3) were determined.

The high reaction rate of methanol ethoxylation is explained by the high acidity of this alcohol.

Table 3. Kinetic parameters of alcohol ethoxylation reaction in the presence of mercarbide as catalyst

Alcohol	k ·10 <sup>4</sup> l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> · s (100 <sup>0</sup> C)	E, kJ/mol
Heptanol	1,71	77 <u>+</u> 3
Methanol	7,7	64 + 4

The process of alcohol ethoxylation in the presence of mercarbide at high concentration of ethylene oxide can be represented by the followed scheme of consecutive-parallel reactions:

$$\text{ROH} \xrightarrow{C_2H_4Q}_{k_0} \text{RO}(C_2H_4O)H \xrightarrow{C_2H_4Q}_{k_1} \text{RO}(C_2H_4O)_2H \xrightarrow{C_2H_4Q}_{k_2} \dots \xrightarrow{C_2H_4Q}_{k_{n-1}} \text{RO}(C_2H_4O)_nH.$$

In general, the polyethoxylation reaction rate duscribed by the followed equation:

$$- \frac{\mathrm{d}\mathrm{C}_{\mathrm{eo}}}{\mathrm{d}\tau} = k \,\mathrm{C}_{\mathrm{eo}} \,\mathrm{C}_{\mathrm{alc}} \,\mathrm{C}_{\mathrm{cat}} \,\mathrm{Z} \,\rho^2,$$

where  $\rho$  is the density of reaction mixture increasing with the increase of ethoxylation degree.

The coefficient Z takes into account the mole part of each ethoxylated product in the reaction mixture.

$$Z = n_0 + b_1 n_1 + b_2 (\Sigma n_1 - n_0 - n_1),$$

where  $b_1$  and  $b_2$  are the distribution coefficients,  $b_1 = k_1/k_0$ ;  $b_2 = k_2/k_0$ .

Studies of the composition of products obtained in ethoxylation show that the rate constants of these reactions starting from the third step are similar.

Thus the composition of products of ethoxylation process relies on two parameters – the correlations of the concentrations of alcohols (including ethoxylated products) to the concentration of ethylene oxide and on the correlation of rate constant on every stage of polyaddition. For example for basic homogeneous catalyst the distribution coefficients of alcohol ethoxylation are  $b_1 = 2-3$ ;  $b_2 = 3-4$ .

The use of basic heterogeneous catalysts allows to diminish the distributing coefficients due to the porous structure of catalyst. A diffusion for the molecules of greater molecular weight is decline of in the pores. The reaction rate goes down for products and is increased for the initial sudstences. Distribution of reaction products on the molecular weight becomes narrow. Chromatographic analysis of reaction products allowed to define the distribution coefficients (Table 4).

From the data (Table 4) it is visible, that for metanol the distribution coefficients are similar to the same for homogeneous basic catalysis. Distribution coefficients for heptanol considerably smaller, their values approach the coefficients for the acid catalysis ( $b_1=b_2=1$ ). A cause of this is space difficulties, arising up in case of penetration of alcohol molecules into the pores of catalyst.

Mercarbide has a layered structure. The polymeric trimercurated oxonic ion  $[OHg_3CCHO]^+$ , forms two structures, one has a pillared structure, the other has polymeric planes [13]. The reliable structure is the polymer, in which present both trimercurated and monomercurated oxonic ions, with a formula  $[CHg_4O(OH_2)]$  (OH)<sub>2</sub>. The basic sites of Bronsted type are in the interlayered space.

Indirect confirmation of our supposition is very low rate of ethoxylation of alcohols with bulky hydrocarbon radicals. For example, for 2-butylheptanol the rate of reaction is about the non-catalytic

	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>
Methanol	2,3 <u>+</u> 0,2	4,3±0,5
1-Heptanol	1,3 <u>+</u> 0,7	2,1 <u>+</u> 0,3

Table 4. Distribution coefficients for different alcohol

reaction, because of impossibility of penetration of alcohol molecules to the active sites in the inner space of catalyst.

In addition, the blocking of neighbouring active sites is by the growing polyethoxylated links in the heterogeneous catalyst take place. Blocking of active sites by polyethoxylated radicals ("B" – basic active site):



Blocking of active sites by the long radicals also explains that fact, that reaction rate of methanol ethoxylation is higher then for heptanol. In this case the blocking of active sites is absent.

We assume, that length of one group  $-CH_2CH_2O$ - is approximately equal to the length of three  $CH_2$ - groups. The results of change of ion-exchange capacities depends on the lengths of alcohol radical are reported in Table 2. Thus, it is possible to estimate the distance between the active sites in mercarbide. It averages equal about three  $-CH_2$ - groups. The closed results were obtained and for other heterogeneous catalysts [12, 16].

#### 4. Conclusions

Mercarbide catalyst was studied for the ethoxylation of methanol and heptanol. Mercarbide catalyst is very active for the narrow-range ethoxylation of heptanol, but nof for methanol. The narrow distribution of oxyethylene units in the heptyloxylates is elucidated by the constrained reaction in the inner space of mercarbide catalysts. The large activity difference of mercarbide for methanol ethoxylation may be correlated with the numbers of active sites at the closed distanse. The small activity difference of mercarbide for heptanol ethoxylation may be correlated with the blocking of active sites by the long ethoxylated radicals.

Mercarbide is an excellent basic heterogeneous catalyst for the processes of organic and petrochemical synthesis. However, the word «mercury» scares the engineers and production workers. They consider, that because of a mercury is a toxic element, and is avoided as usage in chemical processes from the point of view of green sustainable chemistry. Actually, the absence of protons in mercarbide does impossible the formation of methylmercury. This does the mercarbid quite inoffensive catalyst for the green chemistry processes.

#### References

1. Alam M.S., Siddiq A.M., Natarajan D. Physicochemical properties and bioactivity studies of synthesized counterion coupled (COCO) gemini surfactant, 1,6-bis (N,N-hexadecyldimethylammonium) adipate. *J. Mol. Liq. 2019*, Vol. 273, P. 16-26. https://doi.org/10.1016/j. molliq.2018.09.082

2. Abd El-Ghaffar M.A., Sherif M.H., Taher El-Habab A. Synthesis, Characterization, and Evaluation of Ethoxylated Lauryl-Myrisityl Alcohol Nonionic Surfactants as Wetting Agents, Anti-Foamers, and Minimum Film Forming Temperature Reducers in Emulsion Polymer Lattices. *Journal of Surfactants and Detergents 2017.* Vol. 20, P. 117-128. https://doi.org/10.1007/s11743-016-1898-4

3. Hermann P.D., Cents T., Klemm E. Determination of the Kinetics of the Ethoxylation of Octanol in Homogeneous Phase. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017, Vol. 56, P. 6176-6185. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00948

4. Zhang J., Li T. Facile Synthesis of a Highly Effective Layered Double Hydroxide Catalyst and Its Application in the One-Step Ethoxylation of Butyl Acetate to Oligo-Ethylene Glycol Butyl Ether Acetates. *Industrial & Engineering Chemistry Research 2019*, Vol. 58, P. 16320-16325. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01892

5. Verkoyen P., Frey H. Long-Chain Alkyl Epoxides and Glycidyl Ethers: An Underrated Class of Monomers. *Macromolecular Rapid Communications 2020*. Vol. 41, P. 200-225. https://doi.org/10.1002/marc.202000225

6. Hussain S.M.S., Shahzad M.K., Soling T. Surface and thermal properties of synthesized cationic poly(ethylene oxide) gemini surfactants: the role of the spacer. *RSC Adv. 2019*, Vol. 9, P. 30154-30163. https://doi.org/10.1039/C9RA06577F

7. Lara-Martin P.A., Gonzalez-Mazo E., Brownawell D.J. Environmental analysis of alcohol ethoxylates and nonylphenol ethoxylate metabolites by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem. 2012.* Vol. 402, P. 2359-2368. https://doi:10.1007/s00216-011-5449-6

8. Samoilov N.A., Mnushkin I.A. (2012). Mathematical Modeling Fractionation Stage of Reactive Distillation Process for Production of Ethylene Glycol. *Electronic Scientific Journal "Oil and Gas Business" 2012*, Vol. 4, P. 158-164. dx.doi.org/10.1016/s0009-2509(00)00119-6

9. Onuorah P., Gunorbon J. Simulation and Control of the Reactor for the Non-Catalytic Hydrolysis of Ethylene Oxide to Ethylene Glycol. *Mathematical Theory and Modeling 2018*, Vol. 8, P. 23-45. https://doi:10.13140/RG.2.2.14841.72801

10. Kao S.-C., Lin Y.-C, Ryu I. Revisiting Hydroxyalkylation of Phenols with Cyclic Carbonates. Advance *Synthesis and catalysis 2019*. Vol. 361, P. 3639-3644 https://doi.org/10.1002/adsc.201900287

11. Zhu L., Xiao-Qin L., Jiang H.-L. Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis. *Chemical Reviews 2017*, Vol. 117, P. 8129-8176. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00091

12. Di Serio M., Tesser R., Russo V. Catalysts for the Ethoxylation of Esters. *Journal of Surfactants and Detergents 2015*. Vol. 18, P. 913-918. DOI:10.1007/s11743-015-1719-1

13. Kapustin A. Mercarbide: An unusual organomercury polymer. *Coordination Chem. Rev.* 2010. Vol. 254, P. 1290-1294. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.12.014

14. Purwaningsih A., Kristanti A. N., Mardho D.Z. Determination of Brønsted Acid Sites In Porous Aluminosilicate Solid Catalysts Using Volumetric And Potentiometric Titration Method. *Earth and Environ. Science 2019*, Vol. 217, P. 1-5. DOI: 10.1088/1755-1315/217/1/012002

15. Kapustina E.V., Kozlovskiy R.A., Kapustin A.E. Determination of Acid-Base Surface Properties of Mercarbide. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnologies 2013,* Vol. 2, P. 6-9.

16. Zhang A., Wang J., Ye J. Oxyalkylation modification as a promising method for preparing low-melting-point agarose. *Inter. Journal of Biological Macromolecules 2018*, Vol. 117, P. 696-703. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.171
$\sim$   $\sim$ 

DOI: 10.17516/1998-2836-0187

УДК 541.122:538.214

### NEXAFS–Spectra and Magnetic Susceptibility of Nickel and Chromium Doped of Bismuth Niobate

Irina E. Vasilyeva<sup>a</sup>, Sergey V. Nekipelov<sup>b</sup>, Boris A. Makeev<sup>c</sup>, Alexey G. Krasnov<sup>d</sup> and Nadezhda A. Zhuk<sup>a\*</sup> <sup>a</sup>Syktyvkar State University Syktyvkar, Russian Federation <sup>b</sup>Institute of Physics and Mathematics of the Komi Science Center UB RAS Syktyvkar, Russian Federation <sup>c</sup>Institute of Geology of the Komi Science Center UB RAS Syktyvkar, Russian Federation <sup>d</sup>Institute of Chemistry of the Komi Science Center UB RAS Syktyvkar, Russian Federation

Received 09.06.2020, received in revised form 10.08.2020, accepted 06.09.2020

Abstract. The electronic state and character of exchange interactions of nickel and chromium atoms in solid solutions of  $Bi_5Nb_{3-3x}M_{3x}O_{15-\delta}$  (M-Cr,Ni) was researched by methods of magnetic susceptibility and NEXAFS-spectroscopy. NEXAFS spectra of nickel and chromium oxides were obtained. According to X-ray spectroscopy in solid solutions, chromium atoms are mainly in the charge state of Cr(III), and nickel atoms in the high-spin state of Ni(II) in octahedral coordination. In solid solutions, paramagnetic chromium and nickel atoms are present in the form of monomers and clusters with a common antiferromagnetic type of exchange.

Keywords: NEXAFS-spectroscopy, magnetic dilution method, exchange interactions.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

*Citation*: Vasilyeva I.E., Nekipelov S.V., Makeev B.A., Krasnov A.G., Zhuk N.A. NEXAFS-spectra and magnetic susceptibility of nickel and chromium doped of bismuth niobate, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 340-348. DOI: 10.17516/1998-2836-0187

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: nzhuck@mail.ru

# NEXAFS-спектры и магнитная восприимчивость ниобата висмута, допированного никелем и хромом

### И.Э. Васильева<sup>а</sup>, С.В. Некипелов<sup>6</sup>, Б.А. Макеев<sup>в</sup>, А.Г. Краснов<sup>г</sup>, Н.А. Жук<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Сыктывкарский государственный университет Российская Федерация, Сыктывкар <sup>б</sup>Институт физики и математики Коми НЦ УрО РАН Российская Федерация, Сыктывкар <sup>в</sup>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН Российская Федерация, Сыктывкар <sup>г</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН Российская Федерация, Сыктывкар

Аннотация. Методами магнитной восприимчивости и NEXAFS-спектроскопии исследовано электронное состояние и характер обменных взаимодействий атомов никеля и хрома в составе твердых растворов  $Bi_5Nb_{3-3x}M_{3x}O_{15-\delta}$  (M-Cr,Ni). Получены NEXAFS-спектры оксидов никеля и хрома. По данным рентгеновской спектроскопии, в твердых растворах атомы хрома находятся преимущественно в зарядовом состоянии Cr(III), а атомы никеля – в высокоспиновом состоянии Ni(II) в октаэдрической координации. В твердых растворах парамагнитные атомы хрома и никеля присутствуют в форме мономеров и кластеров с общим антиферромагнитным типом обмена.

*Ключевые слова*: обменные взаимодействия, NEXAFS-спектроскопия, метод магнитного разбавления.

Цитирование: Васильева, И.Э. NEXAFS-спектры и магнитная восприимчивость ниобата висмута, допированного никелем и хромом / И.Э. Васильева, С.В. Некипелов, Б.А. Макеев, А.Г. Краснов, Н.А. Жук // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 340-348. DOI: 10.17516/1998-2836-0187

### Introduction

The Aurivillius phases are a large family of bismuth-containing layered perovskite-like compounds whose composition is described by the general formula  $(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ , where  $Bi_2O_2$  are bismuth oxygen layers and  $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  are perovskite-like fragments consisting of bounded tops of octahedrons  $BO_6$  with placement of large cations A in cuboctahedral voids between them [1-7]. The value of the coefficient n in this formula corresponds to the number of octahedrons  $BO_6$  by the thickness of a perovskite-like fragment and can vary from 1 to 5 and more. Along with usual layered compounds there are also so-called mixed or hybrid layered compounds ( $Bi_2O_2$ ) ( $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ )...( $Bi_2O_2$ )( $A_{m-1}B_mO_{3m+1}$ ), in the structure of which the perovskite-like fragments of different thickness alternate. Bismuth niobate  $Bi_5Nb_3O_{15}$  belongs to the mixed layered compounds, whose structure is characterized by an ordered alternation of fragments one and two niobium thick –

oxygen octahedron, so that its structure can be described as  $(Bi_2O_2)(NbO_4)(Bi_2O_2)(BiNb_2O_7)$ , when n=1 m m=3 [4, 7-11].

Continuing interest for several decades in layered compounds like Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> is due to the prospects of their practical use as catalysts, elements of devices of non-volatile ferroelectric memory (FRAM), ion conductors and multiferroics. The wide range of possible applications of Aurivillius phases is determined by low dielectric permeability, high Curie temperatures and low degradation rates of materials based on them [7-10].

Previous studies of solid solutions of bismuth niobates with a layered perovskite-like structure have led to the assumption that heterovalent substitution of niobium by less valence atoms is accompanied by partial oxidation of paramagnetic atoms, while in concentrated solutions, stabilization of the structure occurs through the formation of aggregates from paramagnetic atoms [12, 13]. Information on the charge state of paramagnetic atoms was obtained earlier from EPR studies and analysis of magnetic behavior of solid solutions. The presented work shows the results of investigation of the electronic state and exchange interactions between paramagnetic atoms in solid solutions based on  $Bi_5Nb_3O_{15}$  by magnetic dilution and NEXAFS-spectroscopy.

### Objects and methods of research

Synthesis of samples of solid solutions of bismuth niobate was carried out by a standard ceramic method from bismuth oxides (III), niobium (V), nickel (II) and chromium (III) by step-by-step firing at temperatures of 650, 850 and 1050 °C. The phase composition of the studied preparations was controlled by X-ray analysis (DRON-4-13, Cu<sub>Ka</sub>-radiation); parameters of solid solutions elementary cell were calculated using CSD package [14]. The magnetic susceptibility of solid solutions was measured by Faraday method in the temperature range 77 – 400 K at 16 fixed values of temperature and magnetic field strength 7240, 6330, 5230 and 3640 E. The accuracy of relative measurements was 2%. Samples of solid solutions were studied by X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS – Near Edge X-ray Ab-sorption Fine Structure) using synchrotron radiation from the BESSY II storage device (Berlin, Germany). NEXAFS spectra were obtained using Total electron yield (TEY) [15].

### **Results and discussion**

The chromium (nickel)-containing solid solutions Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3-3x</sub>M<sub>3x</sub>O<sub>15- $\delta$ </sub> (M-Ni, Cr) have been studied with 0.005  $\leq x \leq 0.06$ . The single-phase nature of the samples was proved by the methods of scanning electron microscopy and X-ray analyses (Figs. 1, 2). Solid solutions of Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3-3x</sub>Ni<sub>3x</sub>O<sub>15- $\delta$ </sub> ( $x \leq 0.02$ ) can be crystallized in tetragonal syngony (sp. gr. *P4/mmm*), unit cell parameters with x=0.005 are: a=0.5471, c=2.0960 nm (Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>, sp. gr. *P4/mmm*, a=0.547, c=2.097 nm [4]); as nickel content increases, monoclinic distortion of the unit cell emerges at 0.02<x $\leq$ 0.06. Monoclinic distortion of the tetragonal cell of the solid solutions Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> was established in previous works [16, 17] and is associated with formation of atomic defects in the structure. The X-ray patterns of the solid solutions were interpreted based on the space group P 2/m [16, 17]. The unit cell unit cell parameters with x=0.06are: a=0.5482 nm, c=2.1020 nm, b=0.5458 nm, the  $\alpha$  angle changes from 90° to 90.70°. Solid solutions of Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3-3x</sub>Cr<sub>3x</sub>O<sub>15- $\delta$ </sub> (x<0.02) can be crystallized in tetragonal syngony (sp. gr. *P4/mmm*), unit cell parameters with x=0.005 are: a=0.5469, c=2.0960 nm. The unit cell unit cell parameters with x=0.06are: a=0.5473 nm, c=2.099 nm, b=0.5463 nm, the  $\alpha$  angle changes from 90° to 90.44°.



Fig. 1. X-Ray pattern for  $Bi_5Nb_{3-3x}M_{3x}O_{15-\delta}$  (M-Cr (a) and Ni (b)) at x=0 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.04 (4)



Fig. 2. Microphotographs of the surface of the samples  $Bi_5Nb_{2.88}M_{0.12}O_{15-\delta}$  (M-Cr (a)  $\mu$  Ni (b)) in the mode of secondary and elastically reflected electrons

To determine the charge state of chromium and nickel atoms, samples of solid solutions were examined using NEXAFS-spectroscopy using a BESSY-II synchrotron source. All NEXAFS spectra were recorded in total electron yield (TEY) mode. Figure 3a shows the absorption spectra of nickel atoms in  $Bi_5Nb_{3-3x}Ni_{3x}O_{15-\delta}$  and nickel oxide(II). As can be seen, the spectrum of nickel in bismuth niobate is similar in intensity and energy position of the main peaks with corresponding details of Ni2p<sub>3/2</sub> spectra NiO. Comparison of the theoretical spectrum given in paper I. Preda et al. [18], with the

experimental allows to conclude that the NEXAFS spectrum of nickel in  $Bi_5Nb_{3-3x}Ni_{3x}O_{15-\delta}$  has the same line form with the spectrum of high-spin Ni(II) atoms in octahedral environment. It is important to note that nickel atoms are characterized by the crystal field of octahedral symmetry, which means that the position of niobium(V) is replaced. The shift of Ni2p<sub>3/2</sub>-spectra for  $Bi_5Nb_{3-3x}Ni_{3x}O_{15-\delta}$  to the region of larger photon energy values may be due to a smaller value of the crystal field parameter, as indicated in [18].

NEXAFS Cr2p spectra are shown in Fig. 3b. The spectra of oxides  $Cr_2O_3$  and  $CrO_2$ ,  $CrO_3$  [19] are given for comparison. As can be seen from the figure, the main details of the Cr2p spectrum for  $Bi_5Nb_{3-3x}Cr_{3x}O_{15-\delta}$  coincide with the  $Cr_2O_3$  spectrum both in terms of the energy position of the main bands (A – D) and their relative intensity. Moreover, in  $Cr_2O_3$  oxide (corundum structure) chromium atoms have octahedral environment, while in  $CrO_2$  and  $CrO_3$  chromium has tetrahedral environment.

Meanwhile, in the Cr2p spectrum for  $Bi_5Nb_{3-3x}Cr_{3x}O_{15-\delta}$  there is an additional influx of E (580.5 eV), which is absent in Cr<sub>2</sub>O spectra, but its energy position correlates well with the position of the corresponding intensive peak in CrO<sub>3</sub> spectrum. This suggests that chromium atoms may be in crystalline fields of different symmetry and charge states (III) and (VI). The largest fraction of chromium atoms in solid solutions is in the octahedral state Cr(III), i.e. at positions Nb(V).

In order to study the nature of metabolic interactions and the electronic state of nickel and chromium atoms, magnetic susceptibility of samples of diluted solid solutions was studied. Paramagnetic components of magnetic susceptibility and values of effective magnetic moments of nickel and chromium atoms at different temperatures and for different concentrations of solid solutions were calculated based on measurements of magnetic susceptibility of solid solutions. Diamagnetic corrections in the calculation of the paramagnetic component of the magnetic susceptibility have been introduced taking into account the susceptibility of the Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> bismuth niobate matrix measured in the same temperature range.

It is established that the dependence of the inverse value of the paramagnetic component of the magnetic susceptibility calculated for one mole of paramagnetic atoms on the temperature for all solid solutions is subject to the Curie-Weiss law in the investigated temperature range. Constant Weiss



Fig. 3. a) NEXAFS Ni2p-spectra NiO and  $Bi_5Nb_{3-3x}Ni_{3x}O_{15-\delta}$  (x=0.04); b) Cr2p-spectra  $Bi_5Nb_{3-3x}Cr_{3x}O_{15-\delta}$  (x=0.04) and CrO<sub>3</sub> [28], CrO<sub>2</sub> [29], Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 344 -

for both series of solid solutions takes negative values that is a sign of antiferromagnetic exchange interactions.

Paramagnetic isotherms of the magnetic susceptibility of nickel  $[\chi^{para}(Ni)]$  atoms in  $Bi_5Nb_{3-3x}Ni_{3x}O_{15-\delta}$  solid solutions are typical for antiferromagnetics (Fig. 4a). The value of the effective magnetic moment of nickel atoms calculated as a result of extrapolation of concentration dependencies of  $[\chi^{para}(Ni)]$  on infinite dilution of solid solutions increases with temperature from  $\mu_{eff}(Ni) = 4.43 \ \mu B$ (90 K) to 4.82  $\mu$ B (320 K) and exceeds the purely spin magnetic moment values of nickel (II) atoms  $(2.87 \ \mu\text{B})$ , Ni(III)<sub>3/2</sub>  $(3.87 \ \mu\text{B})$  or Ni(III)<sub>1/2</sub>  $(1.87 \ \mu\text{B})$ . Such a behavior of the magnetic moment of nickel in solid solutions can only indicate that in infinitely diluted solid solutions are formed exchangebound units with antiferro- and ferromagnetic types of exchange from nonovalent atoms  $Ni(III)_{s=3/2}$  and Ni(II). A similar situation was observed earlier for nickel-containing solid solutions of barium-bismuth niobate Bi<sub>2</sub>BaNb<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>15- $\delta$ </sub> [20]; the effective magnetic moment of nickel atoms in them is much larger and varies from 5.15 µB (90 K) to 5.46 µB (293 K). Such high values of the magnetic moment of nickel were explained by the formation of dimers with ferromagnetic type of exchange due to local distortions of the polyhedral environment, which then collapse into a tetramer with a common antiferromagnetic type of exchange. It is noteworthy that such strong cluster formation is observed for barium-containing niobates, once again confirming the thesis about the influence of barium on the degree of clusterization of paramagnetic atoms in the structure of barium-bismuth niobate [13]. In solid solutions based on  $Bi_5Nb_3O_{15}$  everything is limited to the formation of dimers with ferromagnetic type of exchange, the proportion of which decreases with increasing concentration of solid solutions, yielding to dimers from Ni(II) atoms with antiferromagnetic type of exchange (Fig. 4b).

Thus, nickel atoms in solid solutions are mainly in the form of monomers and aggregates from Ni(II) atoms in the high spin state. In highly diluted solid solutions, nickel atoms are partially oxidized to the Ni(III) state and aggregated into clusters of heterovalent nickel atoms with a common ferromagnetic type of exchange. With increasing concentrations of solid solutions, dimers are aggregated in clusters with a common antiferromagnetic type of exchange, or inferior to the number of dimers with antiferromagnetic type of exchange, the appearance of which is favorable to the peculiarities of the crystal structure of solid solutions.



Fig. 4. a) Paramagnetic component isotherms of the magnetic susceptibility of nickel in the solid solutions of  $Bi_5Nb_{3-3x}Ni_{3x}O_{15-5}$ ; b) Temperature dependencies of the effective magnetic moment of nickel atoms in  $Bi_5Nb_{3-3x}Ni_{3x}O_{15-5}$  at x=0.005, 0.01, 0.04 and 0.06

- 345 -



Fig. 5. a) Paramagnetic component isotherms of the magnetic susceptibility of chromium in the solid solutions of  $Bi_5Nb_{3-3x}Cr_{3x}O_{15^-\delta}$ ; b) Temperature dependencies of the effective magnetic moment of chromium atoms in  $Bi_5Nb_{3-3x}Cr_{3x}O_{15^-\delta}$  solid solutions at x=0.01, 0.03 and 0.06

The isotherms of the paramagnetic component of the magnetic susceptibility of chromium in solid solutions  $[\chi^{para}(Cr)]$  are shown in Fig. 5a and have a form typical for diluted antiferromagnetics.

The value of the effective magnetic moment of chromium atoms calculated as a result of extrapolation of concentration dependencies of  $[\chi^{para}(Cr)]$  on infinite dilution of solid solutions increases with temperature from  $\mu_{eff}(Cr) = 3.75 \ \mu\text{B} (90 \text{ K})$  to 4.00  $\mu\text{B} (320 \text{ K})$  and slightly exceeds the purely spin value of the magnetic moment of chromium(III) atoms (3.87  $\mu\text{B}$ ). The dependence of magnetic moment on temperature indicates the presence in an infinitely diluted solid solution of clusters, dimers, of chromium atoms with antiferro – and ferromagnetic type of exchange. With increasing concentration, the proportion of antiferromagnetically bound clusters increases, which can be judged by the temperature dependence of the magnetic moment of chromium atoms in the entire concentration range (Fig. 5b).

The appearance of indirect antiferromagnetic type of exchange between chromium atoms is beyond doubt. First, the angle of connection between chromium atoms, which are metabolically bound, located in oxygen octahedrons of perovskite-like layers, is 180 degrees, which favours the overlapping of atomic orbits of chromium and oxygen through exchange channels  $d_{xy}|p_y|d_{xy}$ ,  $d_{xz}|p_z|d_{xz}$ . The appearance of ferromagnetically bonded dimers from chromium atoms in an infinitely diluted solution is possible due to geometric distortions in the polyhedral environment of chromium atoms exclused by oxygen vacancies due to heterogeneous substitution of niobium atoms with less valence – chromium atoms, then ferromagnetic exchange channels are activated, for example,  $d_{xy}||p_y \perp p_z||d_{xz}$ .

### Conclusion

Nickel and chromium-containing solid solutions of bismuth niobate in a narrow concentration range ( $x \le 0.06$ ) were obtained by the solid phase method. According to the magnetic susceptibility study it was found that the infinitely diluted solid solutions are mainly high spin atoms of Ni(II) and Cr(III) and their aggregates with antiferromagnetic type of exchange, the proportion of which increases with increasing concentration of paramagnetic atoms. According to NEXAFS-spectroscopy data, nickel and chromium atoms in solid solutions occupy octahedral positions and have the charge state of Cr(III) and Ni(II).

### References / Список литературы

1. Lei Z., Liu M., Ge W., Li Z., Knize R.J., Lu Y. Effect of layer number on ferromagnetic properties in aurivillius Bi<sub>4</sub>Bi<sub>n-3</sub>Fe<sub>n-3.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>3n+3</sub> ceramics. *Mater. Lett. 2015.* Vol. 139, P. 348–351.

2. Liu S., Miller W., Liu Y., Avdeev M., Ling C.D.. Sillen-Aurivillius Intergrowth Phases as Templates for Naturally Layered Multiferroics. *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24, P. 3932–3942.

3. Steciuk G., Boullay P., Pautrat A., Barrier N., Caignaert V., Palatinus L. Unusual Relaxor Ferroelectric Behavior in Stairlike Aurivillius Phases. *Inorg. Chem. 2016.* Vol. 55, P. 8881–8891.

4. Boullay P., Palatinus L., Barrier N. Precession Electron Diffraction Tomography for Solving Complex Modulated Structures: the Case of Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>. *Inorgan. Chem. 2013.* Vol. 52, P. 6127-6135.

5. Jartych E., Pikula T., Mazurek M., Lisinska-Czekaj A., Czekaj D., Gaska K., Przewoznik J., Kapusta C., Surowiec Z. Antiferromagnetic spin glass-like behavior insintered multiferroic Aurivillius Bi<sub>m+1</sub>Ti<sub>3</sub>Fe<sub>m-3</sub>O<sub>3m+3</sub> compounds. *J. Magn. Magn. Mater. 2013.* Vol. 342, P. 27–34.

6. Nichols E.J., Shi J., Huq A., Vogel S.C., Misture S.T. Controlling structure distortions in 3-layer ferroelectric Aurivillius oxides. *J. Sol. St. Chem.* 2013. Vol. 197, P. 475–482.

7. Guo Y.N., Chen L., Yang X., Ma F.Y., Zhang S.Q., Yang Y.X., Guo Y.H., Yuan X. Visible light-driven degradation of tetrabromobisphenol A over heterostructured Ag/Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> materials. *RSC Adv. 2012.* Vol. 2, P. 4656-4663.

8. Zhao J., Yao B.H., He Q., Zhang T. Preparation and properties of visible light responsive Y<sup>3+</sup> doped Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> photocatalysts for Ornidazole decomposition. *J. Hazard. Mater. 2012.* Vol. 229, P. 151-158.

9. Chen L., Guo W., Yang Y.X., Zhang A., Zhang S.Q., Guo Y.H., Guo Y.N. Morphologycontrolled preparation and enhanced simulated sunlight and visible-light photocatalytic activity of Pt/ Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> heterostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, P. 8342-8351.

10. Depablos-Rivera O., Medina J.C., Bizarro M., Martínez A., Zeinert A., Rodil S.E. Synthesis and properties of Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub> thin films prepared by dual co-sputtering. *Alloys Compd. 2017.* Vol. 695, P. 3704-3713.

11. Steciuk G., Barrier N., Pautrat A., Boullay P. Stairlike Aurivillius Phases in the Pseudobinary  $Bi_5Nb_3O_{15}$ - $ABi_2Nb_2O_9$  (A = Ba and Sr) System: A Comprehensive Analysis Using Superspace Group Formalism. *Inorgan. Chem. 2018.* Vol. 57, P. 3107-3115.

12. Zhuk N.A., Chezhina N.V., Belyy V.A et al. Magnetic susceptibility of solid solutions Bi<sub>2</sub>SrNb<sub>2-2x</sub>Fe<sub>2x</sub>O<sub>9-δ</sub>. J. Magn. Magn. Mater. 2018. Vol. 451, P. 96-101.

13. Zhuk N.A., Chezhina N.V., Belyy V.A. et al. Influence of barium and strontium atoms on magnetic properties of iron-containing solid solutions Bi<sub>2</sub>MNb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(M – Ba, Sr). *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 469, P. 574-579.

14. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharski V.K., Fundamentski V.S. CSD, an universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment. Twelfth European Crystallogr. Meeting, Collected Abstracts, Moscow 1989; 155.

15. Stohr J. NEXAFS Spectroscopy. Springer, Berlin, 1992.

16. Zhuk N.A., Lutoev V.P., Beznosikov D.S., Nizovtsev A.N., Rychkova L.V. Magnetic Susceptibility and EPR Study of Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3-3x</sub>Co<sub>3x</sub>O<sub>15-8</sub>. *J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2020.* Vol. 13, P. 342–349.

17. Zhuk N.A., Nekipelov S.V., Beznosikov D.S., Rychkova L.V., Yermolina M.V., Makeev B.A. Magnetic properties and NEXAFS-spectroscopy of Co-doped ferroelectric ceramic Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>. *Lett. Mater. 2019.* Vol. 9, P. 405-408.

18. Preda I., Abbate M., Gutiérrez A., Palacín S., Vollmer A., Soriano L. Study of the growth of NiO on highly oriented pyrolytic graphite by X-ray absorption spectroscopy. *J. Electron Spectrosc.* 2007. Vol. 156–158, P. 111–114.

19. Gago R., Vinnichenko M., Hübner R., Redondo-Cubero A. Bonding structure and morphology of chromium oxide films grown by pulsed-DC reactive magnetron sputter deposition. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 672, P. 529-535.

20. Чежина Н.В., Пийр И.В., Жук Н.А. Структура, магнитные и электрические свойства ниобатов висмута, допированных d-элементами. IX. Состояние никеля в твердых растворах  $Bi_2BaNi_xNb_{2-x}O_{9-\delta}$  со слоистой перовскитоподобной структурой. *Журнал Общей Химии 2014*. T.84(2), C. 189-193. [Chezhina N.V., Piir I.V., Zhuk N.A. Structure, Magnetic, and Electric Properties of Bismuth Niobates Doped with *d*-Elements: IX. State of Nickel in the  $Bi_2BaNi_xNb_{2-x}O_{9-\delta}$  Solid Solutions with Layered Perovskite-Like Structure. *Russ. J. General Chem. 2014*. Vol. 84(2). P. 189–193 (In Russ.)].

DOI: 10.17516/1998-2836-0188

УДК 543.054:546.723:543.422

## Adsorption-Photometric and Test-Determination of Fe(III) in Natural Water Using Silica Lyer-by-Lyer Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Ferron

Svetlana L. Didukh-Shadrina, Olga V. Buyko\* and Vladimir N. Losev Research Engineering Centre 'Kristall' of Siberian Federal University Krasnoiarsk, Russian Federation

Received 03.03.2020, received in revised form 04.03.2020, accepted 26.08.2020

*Abstract.* Silica based adsorbent sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and 7-iodine-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (Ferron) was proposed for adsorption-photometric and test-determination of Fe(III) in natural water. During adsorption of Fe(III) from solutions with pH 2.0-3.5 adsorbent became green colored. Formation of green-colored surface complex of Fe(III) with Ferron with the maximum in diffuse reflectance spectrum at 600 nm was used for developing the procedure of its adsorption-photometric determination. Detection limit calculated by 3s-criterion was 0.03  $\mu$ g/0.1 g of adsorbent (3  $\mu$ g/L if the adsorption was carried out from 10 mL of solution); the analytical range was 10 – 220  $\mu$ g/L. Test-method was proposed for quick visual determination of Fe(III) in natural water in the variant of test-scale. Developed procedures were tested for determination of iron in natural river water of Krasnoyarskii kray and mineral water "Zagorie".

*Keywords*: adsorption-photometric determination, test-determination, iron(III), modified silicas, Ferron.

*Citation*: Didukh-Shadrina S.L., Buyko O.V., Losev V.N. Adsorption-photometric and test-determination of Fe(III) in natural water using silica lyer-by-lyer modified with polyhexamethylene guanidine and ferron, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 349-362. DOI: 10.17516/1998-2836-0188

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: obuyko@sfu-kras.ru

## Сорбционно-фотометрическое и тест-определение Fe(III) в природных водах с использованием кремнезема, послойно модифицированного полигексаметиленгуанидином и ферроном

### С.Л. Дидух-Шадрина, О.В. Буйко, В.Н. Лосев

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета Российская Федерация, Красноярск

*Аннотация.* Сорбент на основе кремнезема, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином и 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислотой (феррон), предложен для сорбционно-фотометрического и тест-определения Fe(III) в природных водах. В процессе сорбции Fe(III) из растворов с pH 2.0-3.5 происходит окрашивание сорбента в зеленый цвет. Образование окрашенного поверхностного комплекса Fe(III) с ферроном с максимумом в спектре диффузного отражения при 600 нм положено в основу разработки методики его сорбционнофотометрического определения. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0.03 мкг/0.1 г сорбента (3 мкг/л, при сорбции из 10 мл раствора), диапазон определяемых содержаний составляет 10 – 220 мкг/л. Предложена тест-методика для визуального экспрессного определения Fe(III) в природных водах в варианте цветовых шкал. Разработанные методики опробованы при определении железа в природных водах рек Красноярского края и в минеральной воде «Загорье».

*Ключевые слова*: сорбционно-фотометрическое определение, тест-системы, железо(III), модифицированные кремнеземы, феррон.

### Введение

Железо относится к биоактивным металлам и играет важную роль в жизни растений, животных и человека. Широко распространено в окружающей среде в степенях окисления +2 и +3, причем в природных наземных водах содержание Fe(III) значительно превышает содержание Fe(II) [1]. Присутствие ионов железа в природных и бытовых водах обусловлено как природным, так и антропогенным происхождением, в результате использования в сельском и домашнем хозяйстве, промышленности, строительстве, медицине.

Повышенное содержание железа в питьевой воде не только ухудшает ее органолептические параметры, но и может негативно сказываться на состояние здоровья [2]. В настоящее время в России ПДК железа составляет 0.1 и 0.3 мг/л для рыбохозяйственных и культурно-

Цитирование: Дидух-Шадрина С.Л. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение Fe(III) в природных водах с использованием кремнезема, послойно модифицированного полигексаметиленгуанидином и ферроном / С.Л. Дидух-Шадрина, О.В. Буйко, В.Н. Лосев // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 349-362. DOI: 10.17516/1998-2836-0188

бытовых вод соответственно, а согласно Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ)

и европейским нормативам для питьевой воды – 0.3 и 0.2 мг/л [3, 4].

Уже традиционными для определения железа стали атомно-спектроскопические и массспектрометрические методы [5], которые отличаются низкими пределами обнаружения и хорошей воспроизводимостью результатов, но требуют квалифицированного персонала, дорогостоящего оборудования, их затруднительно использовать в полевых условиях, а также для них может понадобиться специальная пробоподготовка образцов.

В связи с постоянно возрастающим интересом общества к экологической обстановке актуальна разработка простых экспрессных недорогих методик с достаточно низкими пределами обнаружения Fe(III), доступных и для людей, не имеющих специального образования в области аналитической химии. К таким методам можно отнести сорбционноспектроскопические [6-9] и визуальные методы с использованием хемосенсоров или тестсистем [10-16].

Сочетание сорбционного концентрирования с последующим цветометрическим или молекулярно-спектроскопическим определением непосредственно в фазе сорбента позволяет получать пределы обнаружения железа, сопоставимые с атомно-спектроскопическими методами. В качестве сорбентов в таких случаях применяют модифицированные полиметакрилатные матрицы [7], пенополиуретаны [9, 15], органические матрицы [8, 10, 14] и неорганические оксиды [6].

Тест-определение не требует специального оборудования, концентрация микрокомпонента определяется визуально сравнением интенсивности окраски или люминесценции с заранее разработанной тест-шкалой, при этом могут использоваться как твердые носители, так и жидкие хемосенсоры.

В данной работе в качестве сорбента для концентрирования и определения железа(III) использован кремнезем, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином и 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислотой (**феррон**). В качестве реагента предложен феррон, поскольку известно, что он образует интенсивно окрашенный в зеленый цвет комплекс с железом(III) [17-19].

### Материалы и методика

### Реактивы

Исходный раствор 100 мкг/мл Fe(III) готовили разбавлением ГСО (7835-2000 МСО 0294:2002 (1 г/дм<sup>3</sup>)) в 0.1 М HCl.

Раствор полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГ) Института экологотехнологических проблем (Москва, Российская Федерация) с концентрацией 7.5% получили растворением препарата в деионизованной воде. Раствор феррона (7-йод-8-оксихинолин-5сульфокислоты натриевая соль) фирмы Sigma-Aldrich с концентрацией 0.1% готовили растворением препарата в деионизованной воде, растворы реагента с меньшей концентрацией – растворением исходного в деионизованной воде.

Силохром С-120 (размер частиц 0.1-0.2 мм, удельная поверхность ~ 120 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор ~ 45 нм) фирмы «Люминофор» (Ставрополь, Россия) использован в качестве матрицы для получения сорбентов. В работе использовали HCl, HNO<sub>3</sub> «ос.ч.», дополнительно очищенные перегонкой на установке distillacid<sup>TM</sup> BSB-939-IR (Berghof). Растворы кислот с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов деионизованной водой.

Деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.3 МΩсм<sup>-1</sup> получали на установке E-pure D4642-33 (Barnstead International).

### Оборудование

Спектры поглощения растворов феррона и комплекса Fe(III) с ферроном регистрировали на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin-Elmer, США). Спектры диффузного отражения на поверхности сорбента регистрировали в диапазоне 380 – 720 нм на спектрофотометре «Пульсар» (НПО «Химавтоматика», Россия). Спектры диффузного отражения строили в координатах  $F(R) - \lambda$ , где  $\lambda$  – длина волны, нм, а F(R) – функция Гуревича-Кубелки-Мунка.

Концентрацию Fe(III) в растворах до и после сорбции определяли атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом на спектрометре iCAP 6500 (Thermo scientific, США) по градуировочным графикам. Построение градуировочных графиков и все расчеты проводили с помощью программного обеспечения прибора.

pH растворов до и после сорбции контролировали иономером Seven Multi (Mettler-Toledo, Швейцария).

Перистальтический насос MasterFlex L/S (Thermo Scientific, США) использован для прокачивания растворов при получении сорбента.

### Послойное модифицирование кремнезема полигексамителенгуанидином и ферроном

Для активирования поверхности кремнезем массой 5 г обрабатывали раствором NaOH при pH 8–9 в течение 2 ч. Затем промывали деионизованной водой до pH 7. Далее к сорбенту с помощью перистальтического насоса добавляли 100 мл раствора ПГМГ (7.5%) со скоростью потока раствора 2 мл/мин. Полученный сорбент **SiO<sub>2</sub>-ПГМГ** промывали деионизованной водой до исчезновения положительной реакции промывной воды на ПГМГ. Присутствие ПГМГ в промывной воде определяли визуально по синему окрашиванию с бромфеноловым синим.

К полученному сорбенту добавляли 100 мл раствора феррона с концентрацией 2.5·10<sup>-5</sup>– 2.2·10<sup>-3</sup> М, перемешивали в течение 30 мин. После раствор декантировали, полученный сорбент **SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон** промывали водой и сушили на воздухе в течение суток. Этот сорбент не теряет своих сорбционных свойств в течение месяца.

Контроль за распределением феррона осуществляли по анализу водной фазы спектрофотометрическим методом по характеристической полосе реагента при 430 нм.

### Сорбционное концентрирование и сорбционно-фотометрическое определение Fe(III) с использованием SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон

Сорбцию Fe(III) изучали в статическом режиме. Для этого в градуированные пробирки с притертой пробкой вносили 1 мл раствора, содержащего 0.05-25 мкг/мл Fe(III), добавляли HNO<sub>3</sub> или NaOH для создания необходимого значения pH, дистиллированную воду до объема

10 мл. Вносили 0,1 г сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон, пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение 1-30 мин.

Сорбент отделяли от раствора декантацией, помещали во фторопластовую кювету, измеряли коэффициент диффузного отражения. Контроль за распределением Fe(III) осуществляли атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом.

### Отбор и пробоподготовка реальных образцов и сорбционно-люминесцентное определение Fe(III)

В качестве реальных объектов использовали образцы воды рек Базаиха, Кача, Чулым и минеральной воды «Загорье». Речную воду (200 мл) отбирали с глубины 0.5 м, фильтровали через целлюлозную мембрану (Millipore, 0.45 мкм), подкисляли азотной кислотой до рН 1 и кипятили в течение 30 мин. После охлаждения отбирали аликвоту (10 мл), переносили в стеклянную пробирку с притертой крышкой, доводили рН до 3,0 добавлением HCl, вносили 0.1 г сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон и перемешивали 10 мин. Раствор декантировали, сорбент переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 600 нм.

### Расчеты

Степень извлечения (*R*, %) Fe(III) сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон рассчитывали по формуле

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%,\tag{1}$$

где  $C_0$  – исходная концентрация Fe(III), ммоль/л; C – концентрация Fe(III), ммоль/л.

Сорбционную емкость (q, ммоль/r) сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ по отношению к феррону рассчитывали по уравнению

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m},\tag{2}$$

где V – объем исследуемого раствора, л; m – масса сорбента, г.

Предел обнаружения Fe(III) с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон рассчитывали по 3*s*-критерию.

### Результаты и обсуждение

Закрепление феррона на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ

Непосредственное закрепление феррона на поверхности кремнезема невозможно из-за взаимного отталкивания отрицательно заряженных сульфогрупп реагента и депротонированных силанольных групп кремнезема. Предварительная обработка кремнезема водным раствором ПГМГ, в составе которого имеются положительно заряженные гуанидиновые группы, придает поверхности положительный заряд. Закрепление самого реагента осуществляется за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженными гуанидиновыми группами SiO<sub>2</sub>-ПГМГ и отрицательно заряженной сульфогруппой феррона (рис. 1).

Время установления сорбционного равновесия при извлечении феррона сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ не превышает 10 мин.

- 353 -



Рис. 1. Схема сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон Fig. 1. Scheme of the adsorbent SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron

Феррон эффективно (97-99%) закрепляется на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ в диапазоне pH 2.0–7.0.

Сорбционная емкость SiO<sub>2</sub>-ПГМГ по феррону составляет 100 мкмоль/г. В процессе сорбции реагента сорбент окрашивается в желтый цвет ( $\lambda_{\text{макс}}$ =430 нм), что при высоких поверхностных концентрациях реагента затрудняет спектрофотометрическое и визуальное определение низких концентраций Fe(III). Поэтому в работе использовали сорбент SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон с поверхностной концентрацией реагента 2.9 и 5.8 мкмоль на 0.1 г сорбента.

### Сорбционное концентрирование

### и сорбционно-фотометрическое определение Fe(III) на SiO2-ПГМГ-феррон

В процессе сорбции Fe(III) на поверхности сорбента образуется комплексное соединение, окрашенное в зеленый цвет. Спектр диффузного отражения Fe(III) на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГферрон представляет собой широкую полосу с максимумами при 450 и 600 нм соответственно (рис. 2). Комплекс Fe(III) с ферроном в растворе при pH 2.0–5.0 имеет аналогичные спектроскопические характеристики (рис. 2), что свидетельствует о сохранении хромофорных свойств феррона на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ.

Количественное извлечение (95–99%) Fe(III) сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон достигается в диапазоне pH 2.0–5.0 и не зависит от поверхностной концентрации реагента. Максимальная интенсивность окраски поверхностного комплекса Fe(III) наблюдается при pH 2.0-3.5 (рис. 3). Аналогичный узкий диапазон pH (1.6-2.9) образования окрашенного комплекса Fe(III) с ферроном наблюдался при его экстракции хлороформом [19].

Время развития максимальной интенсивности окраски на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон совпадает с временем установления сорбционного равновесия при извлечении Fe(III) и составляет 10 мин (рис. 4).



Рис. 2. Спектры поглощения (1) комплекса Fe(III) с ферроном в растворе и диффузного отражения (2) на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ (0.1 г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон,  $C_{\rm Fe}$ =1.1 мкг/мл, V=10 мл, pH 2.5, t=10 мин)

Fig. 2. UV-Vis (1) and diffuse reflectance (2) spectra of Fe(III) complex with ferron in solution and on the surface of SiO<sub>2</sub>-PHMG (0.1 g of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron,  $C_{Fe}$ =1.1 µg/mL, V=10 mL, pH 2.5, t=10 min)



Рис. 3. Зависимость степени извлечения (1) и интенсивности окраски (2) Fe(III) на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон от pH (0.1 г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон,  $C_{\text{Fe}}$ =0.4 мкг/мл, V=10 мл, t=10 мин)

Fig. 3. Dependence of extraction degree (1) and color intensity (2) of Fe(III) on the surface of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron vs. pH (0.1 g of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron,  $C_{Fe}$ =0.4 µg/mL, V=10 mL, t=10 min)



Рис. 4. Зависимость степени извлечения (1) и интенсивности окраски (2) Fe(III) на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон от времени контакта фаз (0.1 г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон,  $C_{Fe}$ =0.4 мг/л, V=10 мл, pH 2.5)

Fig. 4. Dependence of extraction degree (1) and color intensity (2) of Fe(III) on the surface of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron vs. phase contact time (0.1 g of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron,  $C_{\text{Fe}}$ =0.4 µg/mL, V=10 mL, pH 2.5)



Рис. 5. Зависимость интенсивности окраски поверхностного комплекса Fe(III) от концентрации феррона на поверхности сорбента (0.1 г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон,  $C_{\text{Fe}}$ =1.0 мкг/мл, V=10 мл, pH 2.5, t= 10 мин,  $\lambda$  = 600 нм)

Fig. 5. Dependence of the surface complex of Fe(III) color intensity vs. Ferron concentration on the surface of adsorbent (0.1 g of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron,  $C_{Fe}$ =1.0 µg/mL, V=10 mL, pH 2.5, t=10 min,  $\lambda$  = 600 nm)

Сорбент имеет хорошие кинетические характеристики. Так, при увеличении объема раствора, из которого проводили сорбцию Fe(III), с 10 до 20 мл время установления сорбционного равновесия не превышает 10 мин. При использовании 10 мл раствора и 0.1 г сорбента коэффициент концентрирования равен 100. При увеличении объема раствора до 20 мл коэффициент концентрирования равен 200.

Из кривой насыщения (рис. 5) определена стехиометрия поверхностного комплекса Fe(III):феррон, равная 1:3. Комплексы Fe(III) с ферроном аналогичного состава образуются в растворах [20], что подтверждает сохранение комплексообразующих свойств феррона при его закреплении на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ.

## Селективность определения Fe(III) в природной воде с использованием SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон

Для установления селективности определения создавали бинарные системы, содержащие Fe(III) на фоне возрастающей концентрации сопутствующего элемента. Сорбционнофотометрическому определению Fe(III) с концентрацией 0.4 мг/л (0,1 г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон, pH 2.5) не мешают в кратных количествах Na(I), K(I), Ca(II) (1000), Mg(II), Sr(II) (500), Cr(III) (20), Al(III) (10), Ni(II), Cd(II), Zn(II) (5), Cu(II), Mn(II) (2.5) и солевой фон до 2 г/л по Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## Сорбционно-фотометрическое определение Fe(III) с использованием SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон

Образование окрашенных комплексов Fe(III) на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррона и увеличение интенсивности окраски при 600 нм с увеличением концентрации металла на поверхности сорбента (рис. 6) положено в основу разработки методики сорбционно-фотометрического определения Fe(III).

Предел обнаружения Fe(III), рассчитанный по 3*s*-критерию, при использовании сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон с поверхностной концентрацией реагента 2.9 мкмоль/г составляет 0.03 мкг на 0.1 г сорбента, что при сорбции из 10 мл раствора соответствует 3 мкг/л Fe(III). Увеличение



Рис. 6. Зависимость интенсивности окраски сорбента от концентрации Fe(III) на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон (0.1 г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон, V=10 мл, pH 2.5,  $C_{\text{Fe}, \text{МКГ}}(0,1 \text{ г сорбента: 0 (1), 1 (2), 2 (3), 6 (4), 11 (5); n=3)}$ 

Fig. 6. Dependence of color intensity of the adsorbent vs. Fe(III) concentration on the surface of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron (0.1 g of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron, V=10 mL, pH 2.5,  $C_{Fe}$ ,  $\mu g/0,1$  g of adsorbent: 0 (1), 1 (2), 2 (3), 6 (4), 11 (5); n=3)

Таблица 1. Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения Fe(III) с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон (0.1 г сорбента, *V*=10 мл, pH 2.5, *n*=3, *P*=0.95)

Table 1. Analytical performance of adsorption-photometric determination of Fe(III) using SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron adsorbent (0.1 g of adsorbent, *V*=10 мл, pH 2.5, *n*=3, *P*=0.95)

Концентрация феррона, мкмоль/0.1 г	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0.1 г	Предел обнаружения, мкг/0.1 г	Уравнение	$R^2$	$S_r$
2.9	0.1-11 10–110*	0.03 3*	$\Delta F(R) = 0.19 \cdot C_{\text{Fe}}$	0.99	0.05
5.8	0.1–22 10–220*	0.04 4*	$\Delta F(R) = 0.19 \cdot C_{\rm Fe}$	0.99	0.05

\*Приведены значения в мкг/л при условии сорбции из 10 мл раствора на 0.1 г сорбента.

поверхностной концентрации реагента до 5.8 мкмоль/г приводит к увеличению предела обнаружения до 0.04 мкг на 0.1 г сорбента (табл. 1).

В табл. 2 сопоставлены пределы обнаружения Fe(III), полученные по разработанной методике, с опубликованными в литературе.

Как видно из данных табл. 2, предложенная методика сорбционно-фотометрического определения Fe(III) характеризуется пределом обнаружения ниже или сопоставимым с пределами обнаружения известных сорбционно-спектроскопических методик.

### Тест-определение Fe(III) с использованием SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон

Изменение цвета сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон с желтого ( $\lambda$ =430 нм) на зеленый ( $\lambda$ =600 нм) при контакте с растворами, содержащими железо(III), и увеличение интенсивности его окраски с возрастанием концентрации металла на поверхности сорбента использовано при разработке методики тест-определения Fe(III) в природной и минеральной воде.

Таблица 2. Сра	внительные данные	по определению	Fe(III	) в воде
----------------	-------------------	----------------	--------	----------

Table 2. Comparative data of Fe(III) determination in water

Метод	Сорбент	Предел обнаружения, мкг/л	Ссылка
сорбционно-цветометрический	NMCP*	15	[10]
сорбционно-фотометрический	акриловый полимер, модифицированный койевой кислотой	2000	[11]
сорбционно-фотометрический	акриловый полимер с терпиридиновыми фрагментами	7.3	[12]
ПААС с предварительным сорбционным концентрированием	силикагель, модифицированный 8-гидроксихинолином	1.1	[21]
сорбционно-цветометрический	пенополиуретан, импрегнированный галловой и сульфосалициловой кислотами	300 500	[9]
фотометрический с предварительным сорбционным концентрированием	смола Dowex 2X4, модифицированная ферроном	10	[22]
сорбционно-фотометрический	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-феррон	3.0	данная работа

\*Фильтровальная бумага, модифицированная N-допированным МоО3.

Поскольку сорбент SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон имеет собственную окраску, то на визуально минимально определяемую концентрацию Fe(III) оказывает влияние концентрация реагента на поверхности сорбента. На рис. 7 приведена фотография сорбентов, содержащих на поверхности 0.5 мкг Fe(III) и разные концентрации феррона.

Уменьшение концентрации феррона на поверхности сорбента увеличивает контрастность визуального определения Fe(III) и, как следствие, снижение визуально минимально определяемой концентрации. При разработке тест-шкалы использован сорбент SiO<sub>2</sub>-ПГМГферрон с поверхностной концентрацией реагента 2.9 мкмоль/0.1 г сорбента, визуально минимально определяемая концентрация Fe(III) составляет 50 мкг/л при сорбции из 10 мл воды.



Рис. 7. Влияние концентрации феррона на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон на визуальное определение 0.5 мкг Fe(III)

Fig. 7. The effect of Ferron concentration on the surface of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron on the visual determination of  $0.5 \ \mu g$  of Fe (III)



Рис. 8. Фотография цветовой шкалы для тест-определения Fe(III) в растворах с использованием сорбента и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон

Fig. 8. Photo of the color scale for the test-determination of Fe(III) in solutions using adsorbent  $SiO_2$ -PHMG-Ferron

Изменение объема раствора, из которого осуществляется концентрирование Fe(III), с 5 до 20 мл не влияет на окраску сорбента и визуальное определение железа. Увеличение объема раствора до 30 мл приводит к снижению интенсивности окраски поверхностных комплексов железа и к заниженным значениям визуально определяемых концентраций.

Для создания цветовой шкалы 0.1 г сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон обрабатывают растворами, содержащими железо(III), объемом 10 мл и концентрацией 0–2.2 мг/л (pH 2.5, *t*=10 мин), сорбент отделяют от раствора декантацией и переносят в ячейки фторопластовой пластины в порядке возрастания концентрации металла на поверхности (рис. 8).

### Определение Fe(III) в природной воде сорбционно-фотометрическим и тест-методом с использованием SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон

Разработанные сорбционно-фотометрическая и тест-методики использованы при определении Fe(III) в природных водах рек Енисей и Кача и в бутилированной минеральной воде (табл. 3). Правильность полученных результатов подтверждена независимым атомноэмиссионным с ИСП методом.

Таблица 3. Результаты сорбционно-фотометрического и тест-определения Fe(III) в природных водах с использованием SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон (0,1 г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон, V=10 мл, pH 2.5, n=5, P=0.95)

	Найдено, мкг/л					
Образец	сорбционно-фотометрический метод	тест-метод	АЭС-ИСП			
р. Базаиха	15.1±0.2	-	15.2±0.1			
р. Кача	106±4	100±25	108±2			
р. Чулым	94±3	100±25	95±1			
минеральная вода «Загорье»	18±2*	20±5*	19±1*			

Table 3. Results of adsorption-photometric and test-determination of Fe(III) in natural water using SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron (0.1 g of SiO<sub>2</sub>-PHMG-Ferron, *V*=10 mL, pH 2.5, n=5, P=0.95)

\*Приведены значения в мг/л.

### Заключение

В работе описан простой способ получения сорбента на основе кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и ферроном. Сорбционно-фотометрическое и тестопределение Fe(III) с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-феррон позволяет проводить определение непосредственно в фазе сорбента. По достигаемому пределу обнаружения (3 мкг/л) разработанная сорбционно-фотометрическая методика превосходит или сопоставима с известными ранее методиками. Визуально минимально определяемая концентрация Fe(III) по разработанной тест-методике в варианте цветовых шкал составляет 50 мкг/л при сорбции из 10 мл воды. Методика может использоваться для определения Fe(III) в природных и минеральных водах.

### Благодарности / Acknowledgements

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Красноярского края в рамках научного проекта № 18-43-243004.

The reported research was funded by Russian Foundation for Basic Research and the government of Krasnoyarsk region of the Russian Federation, grant no. 18-43-243004.

### Список литературы / References

1. Liu F.-J., Huang B.-Q., Li Sh.-X., Zheng F.-Y., Huang Xu-G. Effect of nitrate enrichment and diatoms on the bioavailability of Fe(III) oxyhydroxide colloids in seawater. *Chemosphere 2016*. Vol. 147, P. 105-113. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.12.098

2. Ponka P., Tenenbein M., Eaton J.W. Iron. Handbook on the Toxicology of Metals, 3rd edition.: G.F. Nordberg, B.A. Fowler, M. Nordberg, L.T. Friberg. Amsterdam, Elsevier. 2007. P. 577-598. doi:10.1016/B978-012369413-3/50085-9

3. Ground Water and Drinking Water, EPA (2019) [Электронный pecype]. http://www.epa.gov/ ground-water-and-drinking-water.

4. Drinking-water quality guidelines, World Health Organization (2019) [Электронный ресурс]. https://www.who.int/water\_sanitation\_health/water-quality/guidelines/en/

5. Pohl P., Sergiel I. Direct determination of the total concentrations of copper, iron and manganese and their fractionation forms in freshly ripened honeys by means of flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta* 2010. Vol. 168, P. 9-15.

6. Дидух С.Л., Мухина А.Н., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение общего содержания железа в природных водах с использованием сорбентов на основе оксида циркония, модифицированного полигексаметиленгуанидином, феррозином и ференом С. *Аналитика и контроль 2014*. Т. 18(4), С. 430-437. [Didukh S.L., Mukhina A.N., Losev V.N. Sorption-photometric and test-determination of total iron in natural waters using zirconium oxide based sorbents, modified with polyhexamethylene guanidine Ferrozine and Ferene S. *Analytics and control 2014*. Vol. 18(4), P. 430-437 (in Russ.)]

7. Gavrilenko N.A., Mokhova O.V. Sorption-spectrophotometric determination of iron(II, III) with the use of organic reagents immobilized in a polymethacrylate matrix. *Journal of Analytical Chemistry 2008.* Vol. 63(11), P. 1038-1043. doi: 10.1134/S106193480811004X

8. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. Sorption-spectroscopy and test determination of uranium(VI) and iron(III) from a single sample on the solid phase of fiber materials filled with an

AB-17 ion exchanger. *Journal of Analytical Chemistry 2013*. Vol. 68(10), P. 880-884. doi:10.1134/S106193481308011X

9. Суханов П.Т., Калинкина С.П., Сердюкова К.С., Ильин А.Н. Сорбционноцветометрическое определение железа(III) в водах гальванического производства. *Вестник BГУИТ 2017.* Т. 79(1), С. 215-221. [Sukhanov P.T., Kalinkina S.P., Serdiukova K.S., Ilin A.N. The sorption-chromaticity determination of Fe(III) in the waters of the galvanic production. *Proceeding VSVET 2017.* Vol. 79(1), P. 215-221 (in Russ.)]. doi:10.20914/2310-1202-2017-1-215-221

10. Lin F., Cai J., Li Yu., Yu Hu., Li Sh. Constituting fully integrated colorimetric analysis system for Fe(III) on multifunctional nitrogen-doped MoO<sub>3</sub>/cellulose paper. *Talanta 2018*. Vol. 180, P. 352-357. doi:10.1016/j.talanta.2017.12.069

11. Vallejos S., Muñoz A., García F.C., Colleoni R., Biesuz R., Alberti G., García J.M. Colorimetric detection, quantification and extraction of Fe(III) in water by acrylic polymers with pendant Kojic acid motifs. *Sensors and Actuators B: Chemical 2016*. Vol. 233, P. 120-126. doi:10.1016/j.snb.2016.04.040

12. Trigo-López M., Muñoz A., Ibeas S., Serna F., García F.C., García J.M. Colorimetric detection and determination of Fe(III), Co(II), Cu(II) and Sn(II) in aqueous media by acrylic polymers with pendant terpyridine motifs. *Sensors and Actuators B: Chemical 2016*. Vol. 226, P. 118-126. doi:10.1016/j. snb.2015.11.116

13. Heo J., Manivannan R., Kim H., Kim M.J., Min K.S., Son Y. Developing an RGB - Arduino device for the multi-color recognition, detection and determination of Fe(III), Co(II), Hg(II) and Sn(II) in aqueous media by a terpyridine moiety. *Sensors and Actuators B: Chemical 2019.* Vol. 297, P. 126793. doi:10.1016/j.snb.2019.126723

14. Fan K., Wang Xi., Yu Sh., Han G., Xu D., Zhou L., Song J. A chitosan-based fluorescent hydrogel for selective detection of Fe<sup>2+</sup> ions in gel-to-sol mode and turn-off fluorescence mode. *Polymer Chemistry 2019.* Vol. 10, P. 5037-5043. doi:10.1039/C9PY01179J

15. Ivkova T.I. The indicator system based on bathophenanthroline for rapid determination of Fe(II, III) in water. *Journal of Water Chemistry and Technology 2008*. Vol. 30(6), P. 368-374. doi:10.3103/S1063455X08060064

16. Tsay H.-T., Bhorge Y.R., Pape A.J. Janaki S.N., Yen Y.-P. A Selective Colorimetric and Fluorescent Chemodosimeter for Fe(III) Ion Based on Hydrolysis of Schiff Base. *Journal of Chinese Chemical Society 2015*. Vol. 62(4), P. 316-320. doi:10.1002/jccs.201400394

17. Swank H.W., Mellon M.G. Determination of iron: with 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid. *Industrial and Engineering Chemistry 1937*. Vol. 9(9), P. 406-409. doi:10.1021/ac50113a002

18. Storm A.R., Langmyhr F.J. Complex formation of ferric iron with 7-iodo-8-hydroxy-quinoline-5-sulfonic acid (Ferron). *Acta Chemica Scandinavica 1961*. Vol. 15, P. 1765-1771. doi:10.3891/acta. chem.scand.15-1765

19. Przeszlakowski S., Habrat E. Extraction of Iron(III) from Aqueous Solution with Mixtures of Aliquat 336 and Ferron in Chloroform. *Analyst 1982.* Vol. 107, P. 1320-1329. doi:10.1039/AN9820701320

20. Zaky M., Hanna W.G., Nour E.M., Killa H.M. Complexation of Ferron with some Metal Ions of Biological Interest. *Analytical Letters 1985*. Vol. 18, P. 803-814. doi:10.1080/00032718508066178

21. Goswami A., Singh A.K., Venkataramani B. 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic

absorption spectrometric determination. *Talanta 2003*. Vol. 60, P. 1141-1154. doi:10.1016/S0039-9140(03)00218-2

22. Moldovan Z., Neagu E.-A. Spectrophotometric determination of trace iron(III) in natural water after its preconcentration with chelating resin. *Journal of Serbian Chemical Society* 2002. Vol. 67(10), P. 669-676. doi:10.2298/JSC0210669M

DOI: 10.17516/1998-2836-0189

УДК 542.61:669.85/.86

## The Extraction of the Nitrates of the Rare Earth Metals by Mixtures of Binary and Neutral Extractants

Sergey N. Kalyakin, Marina A. Mulagaleeva\* and Anna A. Kuzmina

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 28.05.2020, received in revised form 04.06.2020, accepted 18.08.2020

*Abstract.* The extraction of the nitrates of the rare earth metals with mixtures consisting of binary extractants was explored: 2-ethylhexyl-mono-2-ethylhexyl ether phosphonate tri-n-octylamine, di-(2-ethylhexyl) phosphate tri-n-octylamine and a neutral extractant (solvating reagent) – tri-n-octylamine nitrate. It was established that the extraction of the nitrates of the REM occurs in accordance with the patterns of binary extraction. Extraction systems are characterized by high selectivity in regard to rare-earth metals.

Keywords: REM, binary extraction, tri-n-octylamine, DEHPA, EHEHPA.

*Citation*: Kalyakin S.N., Mulagaleeva M.A., Kuzmina A.A. The extraction of the nitrates of the rare earth metals by mixtures of binary and neutral extractants, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 363-371. DOI: 10.17516/1998-2836-0189

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: maral7508@mail.ru

# Экстракция нитратов редкоземельных металлов смесями бинарных и нейтральных экстрагентов

### С.Н. Калякин, М.А. Мулагалеева, А.А. Кузьмина

Институт химии и химической технологии ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Исследована экстракция нитратов редкоземельных металлов (P3M) смесями, состоящими из бинарных экстрагентов: 2-этилгексил-моно-2-этилгексил эфир фосфонат три-н-октиламина, ди-(2-этилгексил)фосфат три-н-октиламина и нейтрального экстрагена (сольватирующий реагент) – нитрат триоктиламина. Установлено, что извлечение нитратов РЗМ происходит в соответствии с закономерностями бинарной экстракции. Экстракционные системы характеризуются высокой селективностью по отношению к РЗМ.

Ключевые слова: РЗМ, бинарная экстракция, три-н-октиламин, Д2ЭГФК, ЕНЕНРА.

Цитирование: Калякин, С.Н. Экстракция нитратов редкоземельных металлов смесями бинарных и нейтральных экстрагентов / С.Н. Калякин, М.А. Мулагалеева, А.А. Кузьмина // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 363-371. DOI: 10.17516/1998-2836-0189

### Введение

Бинарные экстрагенты – это растворы в органических разбавителях солей, полученных из органических высокомолекулярных кислот и оснований [1-3]. Соответственно, бинарные экстрагенты могут быть приготовлены на основе стехиометрических смесей известных катионои анионообменных экстрагентов. В предыдущих исследованиях нами установлено [4-6], что наиболее высокую избирательность при экстракции солей лантаноидов проявляют бинарные экстрагенты, приготовленные на основе фосфорсодержащих кислот, таких как 2-этилгексилмоно-2-этилгексил эфир фосфоновой кислоты (*EHEHPA*, *HA*) и ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (*DEHPA*, *HA*). В качестве органического основания удобнее всего использовать триоктиламин (*TOA*, *NR*<sub>3</sub>).

Один из существенных недостатков указанных бинарных экстрагентов – ограниченная растворимость продуктов экстракции РЗМ в органической фазе. Нами установлено, что эффективной сольватирующей добавкой [5], исключающей образование третьей фазы, для бинарных экстрагентов служит нитрат *TOA* (*NR*<sub>3</sub>*HNO*<sub>3</sub>). Однако указанное соединение является продуктом экстракции по механизму бинарной экстракции, а также может экстрагировать нитраты лантаноидов в виде нейтральных комплексов по сольватационному механизму [7]. Поэтому основная цель исследований, представленных в статье, – изучение особенностей экстракции нитратов РЗМ в системах: бинарный экстрагент *EHEHPA*/ *TOA* плюс сольватирущая добавка – нитрат *TOA*; бинарный экстрагент *DEHPA*/*TOA* плюс *NR*<sub>3</sub>*HNO*<sub>3</sub>.

### Материалы и методы

Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (торговые названия Д2ЭГФК, DEHPA, P 204, TOPS 99). 2-этилгексил-моно-2-этилгексил эфир фосфоновой кислоты (торговые названия EHEHPA, PC-88A, P-507, Ionquest 801) [8, 9].

Для приготовления бинарных экстрагентов точные навески *DEHPA* или *EHEHPA* и *NR*<sub>3</sub>*H*-*Cl* (взятые в стехиометрическом соотношении) растворяли в органическом разбавителе (80 % полного объема). Органическую фазу однократно промывали раствором аммиака (отношение объемов фаз 1:0,9) с концентрацией, равной концентрации *DEHPA* или *EHEHPA*. Затем органическую фазу доводили до полного необходимого объема. Затем экстрагент семикратно обрабатывали равными объемами раствора *NH*<sub>3</sub> 0.001 М до pH водной фазы  $\geq$ 7 и до отсутствия *Cl* в реэкстрактах. Далее трехкратно промывали водой. Точные содержания *DEHPA* или *EHEHPA* и *NR*<sub>3</sub>*HCl* в исходных реагентах определяли методами алкалиметрического и аргентометрического титрования.

Для приготовления бинарных экстрагентов с добавкой  $NR_3HNO_3$  смешивали рассчитанные объемы раствора с известной концентрацией  $NR_3HNO_3$  и раствора бинарного экстрагента  $(NR_3HA)$ .

Растворы Nd (III) готовили растворением соответствующего оксида РЗЭ (99,9 %) в концентрированной азотной кислоте, выпаривали и разбавляли дистиллированной водой.

Соль  $NR_3HCl$  получали в виде белого твердого вещества из гептанового раствора  $NR_3$  и водного раствора HCl [10]. Растворы  $NR_3HNO_3$  получали 3-кратной обработкой растворов  $NR_3HCl$ в органическом разбавителе, водными растворами 4 М  $NaNO_3$ .

Спектрофотометрические измерения проводили с использованием волоконно-оптического спектрометра *AvaSpec-ULS2048L*. Концентрации элементов в водных фазах анализировали масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой с помощью *ICP-MS Agilent 7500A*. pH растворов определяли потенциометрически pH-метром «Эксперт-001».

### Результаты и обсуждение

Бинарная экстракция нитратов лантаноидов ( $Ln(NO_3)_3$ ) может быть описана следующим уравнением (1) основной гетерогенной реакции (без учета специфических взаимодействий в органической фазе, в частности, процессов сольватации):

$$Ln_{(6)}^{3+} + 3 NO_{3(6)} + 3NR_{x}H_{(4-x)}A_{(0)} \hookrightarrow LnA_{3(0)} + 3NR_{x}H_{(4-x)}NO_{3(0)},$$
(1)

где  $R_x NH_{(4-x)}A$  – бинарный экстрагент (соль, образованная амином  $R_x NH_{(3-x)}$  и органической кислотой HA); символы (о) и (в) обозначают принадлежность компонентов к органической и водной фазам соответственно. Переход катиона и аниона экстрагируемой неорганической соли является сопряженным и обратимым, соответственно, реэкстракция может быть проведена водой. Отмеченная особенность бинарной экстракции обеспечивает возможность создания новых, экономически эффективных технологий разделения P3M. Например, в противоточных экстракционных каскадах на участках экстракции и реэкстракции возможно на порядок уменьшить расход минеральных оснований и кислот.

Форма изотерм экстракции нитратов лантаноидов легкой и средней групп на примере *Nd(NO<sub>3</sub>)*<sub>3</sub> (рис. 1) из нейтральных водных растворов растворами *EHEHPA/TOA* (*NR*<sub>3</sub>*HA*) в



Рис. 1. Изотермы экстракции  $Nd(NO_3)_3$  бинарными экстрагентами на основе *EHEHPA* и *TOA*, содержащими различную концентрацию нитрата три-н-октиламина. С( $NR_3HA$ ) 0,2 моль/л, pH 4,3. Разбавитель – толуол. Точки – экспериментальные данные, кривые – модельные данные: 1 – С( $NaNO_3$ )<sub>(в)</sub> 0,01 моль/л; 2 – С( $NR_3HNO_3$ )<sub>(о)</sub> 0 моль/л; 3 – С( $NR_3HNO_3$ )<sub>(о)</sub> 0,055 моль/л; 4 – С( $NR_3HNO_3$ )<sub>(о)</sub> 0,105 моль/л

Fig. 1. Isotherms of  $Nd(NO_3)_3$  extraction with binary extractants based on EHEHPA and TOA containing different concentrations of tri-n-octylamine nitrate.  $C(NR_3HA)$  0,2 mol/l, pH 4,3. Diluent is toluene. Points represent experimental data, while curves correspond to model data.  $1 - C(NaNO_3)_{(B)}$  0,01 mol/l;  $2 - C(NR_3HNO_3)_{(0)}$  0 mol/l;  $3 - C(NR_3HNO_3)_{(0)}$  0,055 mol/l;  $4 - C(NR_3HNO_3)_{(0)}$  0,105 mol/l

органическом разбавителе качественно соответствует процессу излечения неорганической соли по механизму бинарной экстракции (уравнение 1). Изотермы экстракции линейны (рис. 1, кривая 2) на начальном участке (в области большого избытка экстрагента, при отсутствии высаливающих добавок в водной и органической фазе). Введение в водную или органическую фазу исходных или конечных продуктов реакции (высаливающих добавок) смещает химическое равновесие. Для экстракционной системы  $Nd(NO_3)_3 - NR_3HA$  наблюдаются: значительное повышение  $D_{Nd}$  при введении одноименного аниона ( $NO_3^-$ , натриевая соль) в водную фазу (рис. 1, кривая 1); уменьшение  $D_{Nd}$  при введении  $NR_3HNO_3$  в органическую фазу (рис. 1, кривые 3, 4).

При бинарной экстракции солей pH водной фазы изменяется мало (в отличие от катионообменной). Для исходного водного раствора 0,01 моль/л  $Nd(NO_3)_3$  начальное значение pH 5,2, для равновесных растворов, соответствующих изотермам (рис. 1), в диапазоне 4,2-4,3. Для бинарных экстрагентов *EHEHPA* /TOA и *DEHPA* /TOA  $D_{Nd(NO_3)_3}$  мало зависят от pH в диапазонах 4,6 – 6,2 и 4,0 – 6,2 соответственно. В области больших значений pH уменьшение  $D_{Nd}$ , повидимому, обусловлено образованием в водной фазе гидроксокомплексов (например, Nd(OH)( $NO_3$ )<sub>2</sub>). В области меньших значений pH происходит конкурирующая экстракция минеральной кислоты (по механизму бинарной экстракции кислот) (уравнения 2, 3):

$$H_{(6)}^{+} + NO_{3(6)}^{-} + 2NR_{3}HA_{(0)} \hookrightarrow NR_{3}H(HA_{2})_{(0)} + NR_{3}HNO_{3(0)}, \tag{2}$$

$$2H_{(e)}^{+} + 2NO_{3(e)}^{-} + 2NR_{3}HA_{(o)} \hookrightarrow (HA)_{2(o)} + 2NR_{3}HNO_{3(o)}.$$
(3)

Область pH наиболее резкого изменения  $D_{Nd}$  соответствует *pKa* катионообменных экстрагентов. Образующийся в ходе реакции (2) продукт ( $NR_3H(HA_2)$ ) также может являться бинарным экстрагентом для  $Nd(NO_3)_3$ , а (HA)<sub>2</sub> – катионообменым экстрагентом. Поэтому в сильно кислой области экстракция солей лантаноидов бинарными экстрагентами не отличается от обычной катионообменной экстракции. Однако возможно уменьшение  $D_{Ln}$  за счет эффектов сольватации (HA)<sub>2</sub> солями аминов. При низких значениях  $D_{Ln}$  необходимо учесть параллельную экстракцию неорганических солей по сольватационному механизму (уравнение 4).

$$Ln_{(e)}^{3+} + 3NO_{3(e)}^{-} + nNR_{3}HNO_{3(o)} \hookrightarrow [Ln(NO_{3})_{3}] \cdot (NR_{3}HNO_{3})_{n(o)}.$$

$$\tag{4}$$

При высоких концентрациях Ln в органической фазе коэффициент распределения ( $D_{Ln}$ ) уменьшается – изотерма выходит на плато в область насыщения экстрагента. Оценка предельной концентрации металла в органической фазе ( ${}^{max}C_{Ln(o)}$ ) проведена на основе линейных зависимостей, типичных для области насыщения изотерм:

$$\vec{C}_{Ln(_{0})}^{l} = k \cdot \vec{C}_{Ln(_{6})}^{l} + {}^{Max}\vec{C}_{Ln(_{0})}^{l}.$$
(5)

Соотношение общей концентрации экстрагента и  ${}^{Max}C_{Ln(_0)}$  находится в промежутке от 2,8 до 3,0, что удовлетворительно согласуется со стехиометрическим коэффициентом 3 при  $NR_3HA_{(o)}$  для уравнения (1). По-видимому, небольшое превышение содержания Ln в органической фазе над стехиометрическим обусловлено дополнительной (параллельной) экстракцией Ln по сольватному механизму (уравнение 4).

Для экстракционных систем  $Nd(NO_3)_3 - NR_3HNO_3 - EHEHPA/TOA$  (DEHPA/TOA) оценка типа комплексов Nd, образующихся в органической фазе, проведена на основе исследования спектров поглощения  $Nd^{3+}$  в области 550-620 нм, соответствующей «гиперчувствительному» (к координационному окружению металла) электронному переходу  ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2,4}G_{7/2;5/2}$ . При концентрации Nd в органической фазе, соответствующей линейным участкам изотерм, форма полос поглощения  $Nd^{3+}$  для систем  $Nd(NO_3)_3 - NR_3HA - NR_3HNO_3$  качественно повторяет спектры поглощения  $Nd(HA_2)_3$  (рис. 2a, b, спектры 3, 4).

Нейтральные комплексы  $Nd^{3+}$  с различными анионными фосфорсодержащими лигандами (*DEHPA*, *EHEHPA* и др.) характеризуются октаэдрической координацией и идентичными спектрами поглощения. В экстракционной фазе, содержащей нитрат триоктиламина (без *EHEHPA*), нитратные комплексы неодима ( $[Nd(NO_3)_3] \cdot (NR_3HNO_3)_n$ )) имеют другой вид спектра поглощения (рис. 26), спектр 1) [7]. Этот спектр очень похож на спектр нейтрального комплекса нитрата неодима с трибутилфосфатом –  $[Nd(NO_3)_3] \times TE\Phi_{(o)}$  (рис. 26), спектр 2). Таким образом, для исследованных смешанных бинарных экстрагентов не происходит координация  $Nd^{3+}$  с нитрат-ионом. Обнаруженные эффекты значительного повышения растворимости  $LnA_{3(o)}$  (до 0,5 моль/л) в присутствии ( $NR_3HNO_3$ ), по-видимому, связаны с сольватационными взаимодействиями и внешнесферной координацией.

Для рассматриваемых экстракционных систем характерен S-образный вид изотерм межфазного распределения P3M. Поэтому стандартные графические методы для описания и расчета экстракции одновременно нескольких элементов (рис. 3) неудобны (в отличие от систем с линейными изотермами).

- 367 -



Рис. 2. Спектры поглощения соединений  $Nd^{3+}$ : A) 1 –  $C(Nd(NO_3)_3)_{(6)}$  0,04 моль/л; 2 –  $C(Nd(NO_3)_3)_{(6)}$  0,02 моль/л +  $C(NaNO_3)_{(6)}$  6 моль/л; 3 – C(HDEHP/TOA) 0,2 моль/л,  $C(NR_3HNO_3)_{(0)}$  0,1 моль/л; 4 –  $C(HDEHP)_{(0)}$  0,2 моль/л; Б) 1 –  $C(NR_3HNO_3)_{(0)}$  0,5 моль/л; 2 – 50 % *ТБФ*<sub>(0)</sub>; 3 –  $C(EHEHPA/TOA)_{(0)}$  0,2 моль/л,  $C(NR_3HNO_3)_{(0)}$  0,1 моль/л; 4 –  $C(RR_3HNO_3)_{(0)}$  1 моль/л; 2 – 50 % *ТБФ*<sub>(0)</sub>; 3 –  $C(EHEHPA/TOA)_{(0)}$  0,2 моль/л,  $C(NR_3HNO_3)_{(0)}$  0,1 моль/л; 4 –  $C(RR_3HNO_3)_{(0)}$  1 моль/л; 4 –  $C(RR_3HNO_3)_{(0)}$ 

Fig. 2. Absorption spectra of extracted *Nd* complex: A)  $1 - C(Nd(NO_3)_3)_{(e)} 0.04 \text{ mol/l}; 2 - C(Nd(NO_3)_3)_{(e)} 0.02 \text{ mol/l}\pi + C(NaNO_3)_{(e)} 6 \text{ mol/l}; 3 - C(HDEHP/TOA) 0.2 \text{ mol/l}, C(NR_3HNO_3)_{(o)} 0.1 \text{ mol/l}; 4 - C(HDEHP)_{(o)} 0.2 \text{ mol/l}; 5) 1 - C(NR_3HNO_3)_{(o)} 0.5 \text{ mol/l}; 2 - 50 \% TBP_{(o)}; 3 - C(EHEHPA/TOA)_{(o)} 0.2 \text{ mol/l}, C(NR_3HNO_3)_{(o)} 0.1 \text{ mol/l}; 4 - C(EHEHPA)_{(o)} 1 \text{ mol/l}. Diluent is toluene$ 



Рис. 3. Изотерма совместного извлечения пяти нитратов РЗМ бинарным экстрагентом на основе *ЕНЕНРА*, *ТОА*, *NR*<sub>3</sub>*HNO*<sub>3</sub>. С(*EHEHPA*/*TOA*) (о) 0,2 моль/л, С(*NR*<sub>3</sub>*HNO*<sub>3</sub>)(о) 0,105 моль/л, разбавитель – толуол, рН 5,0, О:В =1. Исходные концентрации пяти металлов в водной фазе равны

Fig. 3. Isotherm of the joint extraction of five rare-earth nitrates with binary extractant based on *EHEHPA*, *TOA*,  $NR_3HNO_3$ . pH=5. O:B =1. Diluent is toluene. The initial concentrations of five metals in the aqueous phase are equal

Для количественного описания процесса бинарной экстракции может быть применен численный метод с решением системы нелинейных уравнений, представляющих равновесия с участием различных компонентов в гетерогенной системе. При этом необходимо учитывать дополнительные значимые взаимодействия в органической фазе, не включенные в уравнение (1). Соответственно, важно выбрать компоненты органической фазы, которые преимущественно существуют в системе в широком диапазоне составов и концентраций, минимизировав набор значимых равновесных процессов (и констант их характеризующих).

На основании математического моделирования набора экспериментальных изотерм (для нитратов средних и легких P3M) установлено, что корректное описание экстракционных систем  $Ln(NO_3)_3 NR_3HA - NR_3HNO_3$  возможно при учете дополнительных взаимодействий: сольватации  $LnA_{3(o)}$  нитратом амина и самоассоциации  $NR_3HNO_3$ . С учетом процессов сольватации уравнение бинарной экстракции можно записать в виде

$$Ln_{(e)}^{3+} + 3NO_{3(e)}^{-} + 3NR_{3}HA_{(o)} \hookrightarrow LnA_{3}(NR_{3}HNO_{3})_{s(o)} + (3-ns)NR_{3}HNO_{3(o)},$$
(6)

где *ns* – число сольватации. Для количественного описания экстракционных систем предложено уравнение концентрационной константы бинарной экстракции (*K*<sub>bex</sub>):

$$K_{bex} = ([Ln^{3+}_{(6)}] \cdot [NO_{3(6)}]^{3} \cdot \gamma_{\pm}^{4} \cdot [NR_{3}HA_{(0)}]^{3})^{-1} \cdot [LnA_{3}(NR_{3}HNO_{3})_{ns(0)}] \cdot [NR_{3}HNO_{3(0)}]^{(3-ns)},$$
(7)

где  $\gamma_{\pm}$  – среднеионный коэффициент активности  $Ln(NO_3)_3$  в водной фазе (коэффициенты активности компонентов органической фазы включены в концентрационную константу). Используя константу димеризации ( $K_{dim}$ ), возможно получить уравнение, связывающее равновесную и общую концентрации нитрата амина в органической фазе:

$$[NR_{3}HNO_{3(o)}] = 0.25 \cdot K_{dim}^{-1} \cdot ((1+8 \cdot K_{dim} \cdot C(NR_{3}HNO_{3(o)}))^{0.5} - 1).$$
(8)

Для уточнения значений  $K_{bex(Ln)}$ ,  $K_{dim}$ , и *ns* для набора экспериментальных изотерм экстракции нитратов различных РЗМ минимизировали сумму квадратов разницы измеренных и расчетных значений коэффициентов распределения ( $\Sigma(^{exp}D_{Ln} - ^{calc}D_{Ln})^2$ ). При допущении, что в ряду РЗМ легкой и средней групп постоянны  $K_{dim}$ =87,3 и *ns*=1. Пример модельных изотерм приведен на рис. 1,  $K_{bex(Ln)}$  – в табл. 1.

Небольшие различия экспериментальных и расчетных значений  $D_{Ln}$  наблюдаются в области насыщения изотерм. По-видимому, это связано с дополнительными механизмами экстракции (уравнение 4). Тем не менее, по нашему мнению, полученное описание изотерм для экстракционных систем  $Ln(NO_3)_3 - NR_3HA - NR_3HNO_3$  позволяет моделировать поведение Ln для последующих расчетов противоточных экстракционных каскадов.

Table 1. Separation factors ( $\beta_{Ln/Nd}$ ) and concentration constants of binary extraction ( $LgK_{bexLn}$ ) of nitrates in the series of rare-earth metals. Diluent is toluene

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
EHEHPA/ TOA NR <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	$\beta_{Ln/Nd}$	0,052	0,44	0,92	1,00	3,55	4,56	5,24	9,85	14,7
	LgK <sub>bexLn</sub>	-0,62	3,08	4,38	4,51	6,71	7,15	7,39	8,49	9,18
DEHPA/ TOA NR <sub>3</sub> HNO <sub>3</sub>	$\beta_{Ln/Nd}$	0,078	0,39	0,83	1,00	6,79	6,98	7,03	8,71	13,4
	LgK <sub>bexLn</sub>	-0,53	2,27	3,10	3,91	7,24	7,29	7,30	7,67	8,42

Таблица 1. Коэффициенты разделения ( $\beta_{Ln/Nd}$ ) и концентрационные константы бинарной экстракции ( $LgK_{bexLn}$ ) нитратов в ряду РЗМ. Разбавитель – толуол

Таким образом, для экстракционных систем  $Ln(NO_3)_3 - EHEHPA/TOA - NR_3HNO_3$  и  $Ln(NO_3)_3 - DEHPA/TOA - NR_3HNO_3$ , где Ln - La...Dy, разработано модельное описание, позволяющее в широком диапазоне составов и концентраций компонентов рассчитывать коэффициенты распределения и разделения РЗМ. Полученное количественное описание условий экстракции-реэкстракции РЗМ в смесях является базисом для расчета противоточных экстракционных каскадов их разделения и очистки с применением бинарных экстрагентов.

#### Выводы

Исследована экстракция нитратов P3M смесями экстрагентов – бинарных (на основе фосфорсодержащих кислот и третичного амина) и нейтральных (на основе нитрата аминов). Показано, что в подобных смешанных экстрагентах нитрат амина выступает не только как сольватирующая, но и как высаливающая добавка. Установлено, что дополнительные взаимодействия в органической фазе незначительно снижают селективность извлечения P3M. При этом за счет эффекта сольватации значительно повышается растворимость металлов в органической фазе, что является условием применимости экстрагентов для промышленного разделения P3M. Эффект высаливания понижает коэффициенты распределения металлов, что позволяет проводить их реэкстракцию водой и, в свою очередь, позволит значительно сократить расход минеральных кислот и оснований в экстракционных противоточных каскадах при разделении P3M.

### Благодарности / Acknowledgements

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.1. The studies were carried out as part of the base project V.46.1.1.

### Список литературы / References

1. Холькин А.И., Кузьмин В.И., Пашков Г.Л. и др. Бинарная экстракции и перспективы ее применения. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук 1990. Вып. 5. С. 3-17. [Khol'kin A.I., Kuz'min V.I., Pashkov G.L. et al. Binary extraction and perspectives for its application. Math. Sib. Dep. USSR Academy of Sciences. Ser. chem. Sciences 1990. (5), P. 3-17. [In Russ.]]

2. Belova V.V., Voshkin A.A., Khol'kin A.I., Payrtman A.K. Solvent extraction of some lanthanides from chloride and nitrate solutions by binary extractants, *Hydrometallurgy 2009*. Vol. 97, P. 198-203.

3. Belova V.V., Khol'kin A.I. Extraction of mineral acids and lanthanum salts with binary extractants. *Russ. J. Inorg. Chem. 2015.* Vol. 60, P. 1157-1162.

4. Kalyakin S.N., Kuz'min V.I., Mulagaleeva M.A. Binary extraction of lanthanide(III) chlorides using carboxylates and dialkylphosphates of secondary and tertiary amines. *Hydrometallurgy 2015*. Vol. 151, P. 116–121.

5. Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A. Binary extraction of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and tri-n-octylamine. *Journal of Molecular Liquids 2019*. Vol. 273, P. 45-49.

6. Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалеева М.А. Извлечение нитратов лантаноидов (III) смесями бинарных экстрагентов – карбоксилатов и диалкилфосфатов аминов. *Журнал СФУ. Химия 2015.* Т. 8(4), С. 580-589. [Kalyakin S.N., Kuzmina V.I., Mulagaleeva M.A. Solvent Extrac-

tion the Nitrate of Lanthanide (III) Binary Mixtures Extragents – Carboxylate and Dialkyl Phosphate Amines. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2015.* Vol. 8 (4), P. 580-589 (in Russ.)]

7. Quinn J.E., Soldenhoff K.H., Stevens G.W. Solvent Extraction of Rare Earth Elements Using a Bifunctional Ionic Liquid. Part 2: Separation of Rare Earth Elements. *Hydrometallurgy 2017*. Vol. 169, 621–628.

8. Li D., Bai Y., Sun X., Liu S., in: I.M. London, Goode J.R., Moldoveanu G., Rayat M.S. (Eds.), Advances in solvent extraction and separation of rare earths. 52<sup>nd</sup> Conference of Metallurgists (COM). Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada 2013. P. 367–374.

9. Khaironie M.T., Masturah M., Meor Yusoff M.S., Nazaratul Ashifa S. Solvent Extraction of Light Rare Earth Ions Using D2EHPA from Nitric Acid and Sulphuric Acid Solutions. *Advanced Materials Research 2014*. Vol. 970, P. 209-213.

10. Katsuta Sh., Yoshimoto Y., Okai M., Takeda Ya., Bessho K. Selective Extraction of Palladium and Platinum from Hydrochloric Acid Solutions by Trioctylammonium-Based Mixed Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res. 2011.* Vol. 50, P. 12735–12740.

 $\sim$   $\sim$   $\sim$ 

DOI: 10.17516/1998-2836-0190

УДК 544.773.422

## The Influence of the Reaction Conditions on the Size of Silver Nanoparticles in Carey Lea's Concentrated Sols

Sergey A. Vorobyev<sup>a\*</sup>, Maksim N. Likhatski<sup>a</sup>, Alexander S. Romanchenko<sup>a</sup>, Timur Y. Ivanenko<sup>b</sup>, Diana A. Masharova<sup>b</sup>, Mikhail N. Volochaev<sup>c,d</sup> and Yuri L. Mikhlin<sup>a</sup> <sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation <sup>b</sup>Siberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation <sup>c</sup>Kirensky Institute of Physics SB RAS Krasnoyarsk, Russian Federation <sup>d</sup>Reshetnev Siberian State Aerospace University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 11.06.2020, received in revised form 22.06.2020, accepted 23.08.2020

*Abstract.* The reaction of reduction solution of Ag (I) by Fe (II) citrate complex was studied herein. This allows you to receive silver nanoparticles with high stability with a concentration above 60 g/l. It was determined that the nanoparticles size depends on the injection rate, mixing rate, reagent concentration, pH and some post-synthetic operations on the average size of nanoparticles. It was shown that decreasing the concentration of Ag (I) and increasing the concentration of stabilizer also bringing pH to 7 lead to small and uniform particles. Optimal conditions were found that made it possible to reduce particle size and reduce the concentration of reagents by 33 % in the results. According to XPS, TEM, DLS and FTIR datas, nanoparticles of metallic silver with a size of 6.5±1.8 nm were obtained, which stabilized by the product of partial decay of the citrate ion.

Keywords: silver nanoparticles, concentrated sols, influence of reaction conditions, citrate ion.

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: yekspatz@ya.ru

*Citation*: Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., Ivanenko T.Y., Masharova D.A., Volochaev M.N., Mikhlin Yu.L. The influence of the reaction conditions on the size of silver nanoparticles in carey lea's concentrated sols, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 372-384. DOI: 10.17516/1998-2836-0190

## Влияние реакционных условий на размер наночастиц серебра в концентрированных золях Carey Lea

С.А. Воробьев<sup>а</sup>, М.Н. Лихацкий<sup>а</sup>, А.С. Романченко<sup>а</sup>, Т.Ю. Иваненко<sup>б</sup>, Д.А. Машарова<sup>б</sup>, М.Н. Волочаев<sup>в,г</sup>, Ю.Л. Михлин<sup>а</sup> <sup>а</sup>Институт химии и химической технологии ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск <sup>6</sup>Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск <sup>е</sup>Институт физики им. Киренского, КНЦ СО РАН Российская Федерация, Красноярск <sup>2</sup>Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В данной работе был изучен процесс восстановления растворов Ag (I) цитратными комплексами Fe (II), который позволяет получать наночастицы серебра с высокой стабильностью и концентрацией более 60 г/л. В ходе работы было установлено влияние скорости введения, скорости перемешивания, концентрации реагентов, pH среды и некоторых постсинтетических операций на средний размер наночастиц. Показано, что снижение концентрации Ag (I) и повышение концентрации стабилизатора, доведение pH реакционной среды до 7 позволяют получать наиболее мелкие и однородные частицы. В результате были найдены оптимальные условия, которые дали возможность уменьшить размер частиц и вместе с тем снизить концентрацию реактивов на 33 %. По данным РФЭС, ПЭМ, DLS и ИК были получены наночастицы металлического серебра с размером 6.5±1.8 нм, стабилизированные продуктом частичного распада цитрат-иона.

*Ключевые слова*: наночастицы серебра, концентрированные золи, влияние реакционных условий, цитрат-ион.

Цитирование: Воробьев, С.А. Влияние реакционных условий на размер наночастиц серебра в концентрированных золях Carey Lea / С.А. Воробьев, М.Н. Лихацкий, А.С. Романченко, Т.Ю. Иваненко, Д.А. Машарова, М.Н. Волочаев, Ю.Л. Михлин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 372-384. DOI: 10.17516/1998-2836-0190

### Введение

Наночастицы (НЧ) серебра могут быть использованы для производства гетерогенных катализаторов, антимикробных материалов, оптических систем, электронных и сенсорных устройств, фотонной техники, композитных материалов и структур, 2D- и 3D-печати, SERS и т.д. [1, 2]. Существует масса способов получения НЧ серебра, однако наиболее распространен т.н. мокрый химический синтез, где растворы солей серебра в присутствии стабилизаторов обрабатывают растворами химических восстановителей [3]. Данный метод относительно прост и позволяет контролировать размер, форму и состав частиц [3]. Однако ввиду склонности частиц к агрегации и укрупнению синтез необходимо проводить в разбавленных растворах. В результате чего выход наночастиц, как правило, составляет 0.05–1.0 г/л, что требует дополнительных процедур для концентрирования, выделения и очистки наночастиц, а также утилизации отработанных растворов [4, 5]. Протокол синтеза может требовать использования дорогих и токсичных реагентов [6-8]. Кроме того, для стабилизации наночастиц часто в больших концентрациях используют поверхностно-активные вещества с высокой молекулярной массой, которые необратимо блокируют поверхность частиц, что может быть неприемлемым для многих областей их применения [9, 10].

Исключением является простой метод синтеза гидрозолей серебра с концентрацией до 60 г/л, предложенный ученым Carey Lea (Кэри Ли) 130 лет назад, где нитрат серебра восстанавливают раствором цитратного комплекса железа (II) [11]. Образующиеся в гидрозоле наночастицы серебра размером 6-15 нм демонстрируют высокую коллоидную стабильность и могут быть многократно диспергированы после коагуляции электролитом. В типичной процедуре Carey Lea молярное отношение AgNO<sub>3</sub> : FeSO<sub>4</sub> : Na<sub>3</sub>Cit составляет 1.0 : 1.8 : 3.2. Таким образом, методика синтеза Кэри Ли могла бы быть использована для простого и недорогого промышленного производства наночастиц серебра с заданными характеристиками. Однако, несмотря на продолжительную историю и уникальность, эта система осталась практически неизученной. Отсутствуют исчерпывающие данные о влиянии условий реакции на размер наночастиц и их стабильность. Кроме того, методика синтеза Кэри Ли неизменна с момента ее разработки, практически не изучалось влияние условий реакции и постреакционных манипуляций на размер частиц.

На данный момент существует ряд исследований по кинетике агрегации [12–14], структуре, химической активности защитной оболочки [12, 14, 15] и практическому применению наночастиц Кэри Ли для производства электро- и теплопроводящих паст [16–19]. Однако нам известна только одна работа [20], где изучали влияние некоторых условий реакции на размер и стабильность частиц. Авторы синтезировали гомогенные наночастицы с размером 20 нм при скорости перемешивания 1410 об/мин и молярном отношении AgNO<sub>3</sub> : FeSO<sub>4</sub> : Na<sub>3</sub>Cit = 1.0 : 1.8 : 4.8, что даже больше, чем в классической рецептуре Кэри Ли. Кроме того, как показал литературный обзор и наши предварительные эксперименты, синтез наночастиц методом Кэри Ли плохо воспроизводим. Часто авторы добавляют реагенты вручную с разными скоростями, в различные части реакционной ячейки и под разными углами, используемые магнитные мешалки не калиброваны, а температура синтеза равна температуре окружающей среды и не контролируется.

Задача данной работы состояла в создании установки для синтеза наночастиц методом Кэри Ли в контролируемых и воспроизводимых условиях, в изучении влияния различных фак-

торов на размер и стабильность наночастиц серебра, нахождении оптимальных условий синтеза частиц и их исследовании физико-химическими методами.

### Экспериментальная часть

Все использованные реактивы были аналитической чистоты и дополнительной очистке не подвергались. Растворы реагентов готовили непосредственно перед проведением экспериментов с применением деионизированной воды (электропроводность менее ~ 15 мкСм).

Синтез наночастиц серебра проводили по модифицированной методике Кэри Ли [11] при контролируемой температуре, скорости впрыска и скорости перемешивания в специально собранном и откалиброванном устройстве (рис. 1). Устройство содержало блок ввода раствора AgNO<sub>3</sub>, приводимый в действие Nema 23HS5628, и реакционную ячейку с перемешиванием шаговым двигателем Nema 17HS2408. Ошибка объема впрыска AgNO<sub>3</sub> составляла 0.5-0.9%, скорости впрыска AgNO<sub>3</sub> 0.6-0.8% и скорости перемешивания 0.1-0.3%. Оба блока реакционной установки были термостатированы с использованием криотермостата FT-211-25 (25.0  $\pm$  0.2 °C).

В реакционную ячейку загружали водные растворы Na<sub>3</sub>Cit (0.6-1.8 M; 5 мл), FeSO<sub>4</sub> (0.6-0.9 M; 5 мл) и NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (12 M; 0.0 – 0.25 мл) и термостатировали при температуре эксперимента 25 °C и скорости перемешивания 100 – 1000 об/мин в течение 5 мин, далее производили инжекцию раствора AgNO<sub>3</sub> (0.05 – 0.6 M; 5 мл) со скоростью 1.0-25.0 мл/с, после чего реакционную смесь продолжали перемешивать еще в течение 5 мин. После смешивания реагентов наблюдалось осаждение черно-коричневого осадка агрегированных наночастиц серебра:

$$FeSO_4 + Na_3Cit + AgNO_3 \rightarrow FeCit + Na_2SO_4 + NaNO_3 + Ag\downarrow.$$
(1)

Для очистки полученный осадок собирали и центрифугировали в течение 10 мин с ускорением 1 – 600 g, осадок отделяли и растворяли в 5 мл воды, после чего добавляли раствор NaNO<sub>3</sub> (0.2 – 1.0 M; 5 мл) для осаждения частиц, снова центрифугировали и осадок растворя-



Рис. 1. Внешний вид установки для синтеза наночастиц серебра при контролируемых условиях, содержащий: дозирующий блок – 1, термостатированные инжекционный – 2 и реакционный блоки – 3, магнитную мешалку – 4 и реакционную ячейку – 5

Fig. 1. Facility for the synthesis of silver nanoparticles under controlled conditions and a reaction cell with prepared silver sol consisted of dosing unit – 1; thermostatically injection and reaction blocks – 2, 3; magnetic stirrer – 4; reaction cell – 5
ли в воде. Полученный таким образом очищенный гидрозоль серебра был подвергнут дальнейшему изучению.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) были записаны на спектрометре SPECS (SPECS, Германия), оборудованном анализатором PHOIBOS150 MCD-9 с использованием для возбуждения монохроматического излучения Al K<sub>a</sub> (1486.6 эВ). Давление в аналитической камере было  $10^{-9}$  мБар. Исследования методом динамического рассеяния света (DLS) проводили с помощью спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания) под углом рассеяния  $173^{\circ}$  в поликарбонатной ячейке при температуре 25 °C. По данным DLS были определены средние гидродинамические размеры частиц (далее средний размер частиц), которые использовали для нахождения влияния реакционных условий на исследуемую систему. Микрофотографии наночастиц были получены на электронном просвечивающем микроскопе HT7700 (Hitachi, Япония) с ускоряющим напряжением 110 кВ. ИК-Фурье спектры были записаны для порошков наночастиц серебра в таблетках КВг с помощью Фурье-спектрометра Vector 22 (Bruker, Германия).

# Результаты и их обсуждение

Как правило, полученные наночастицы Кэри Ли [11-19] для очистки осаждают 1.0 М раствором NaNO<sub>3</sub>, центрифугируют, надосадочный раствор сливают, а осадок пептизируют в деионизованной воде, процедуру повторяют до 3 раз. Нами было изучено влияние концентрации коагулянта NaNO<sub>3</sub> (0.2 – 1.0 M) и ускорения центрифугирования (1 – 600 g) на размер выделенных наночастиц.

На рис. 2*а* видно, что при увеличении концентрации коагулянта средний размер частиц постепенно снижается. Видимо, при низкой концентрации NaNO<sub>3</sub> происходит сначала осаждение наиболее крупных и менее стабильных частиц, однако с ростом концентрации коагулянта осаждаются все более мелкие и стабильные частицы.

На рис. 26 представлена зависимость размера частиц от ускорения центрифугирования. При ускорении 1 g происходит неполное отделение электролита, что, вероятнее всего, приво-



Рис. 2. Влияние концентрации NaNO<sub>3</sub> (a) и (б) ускорения центрифугирования на средний размер частиц после очистки

Fig. 2. Effect of the concentration of  $NaNO_3$  (a) and on centrifugation acceleration (6) on average particle size after nanoparticle purification

дит к электролитической агломерации частиц. Таким образом, рост ускорения центрифугирования до 200 g ведет к ожидаемому снижению размера частиц, однако при больших значениях ускорения наблюдаем увеличение размера частиц, связанное со сращиванием частиц при центрифугировании. Установленные оптимальные условия очистки (концентрация NaNO<sub>3</sub> = 1.0 M; ускорение центрифугирования = 200 g), минимально влияющие на систему, были использованы для всех дальнейших опытов.

На рис. 3 приведены зависимости влияния скорости инжекции раствора AgNO<sub>3</sub> (1.0 – 25.0 мл/с) и скорости перемешивания реакционной среды (100 – 1000 об/мин) на средний размер частиц. Видно (рис. 3*a*), что увеличение скорости инжекции раствора AgNO<sub>3</sub> с 1 до 5 мл/с вызывает резкое снижение среднего размера частиц, после чего зависимость выходит на плато. Увеличение скорости перемешивания реакционной среды (рис. 3*б*) приводит к закономерному снижению среднего размера частиц. Высокие скорости перемешивания растворов и инжекции растворов и инжекции реагентов позволяют создать более однородные условия по всему реакционному объему и, как следствие, получить более мелкие и однородные частицы. Таким образом, далее для синтеза наночастиц серебра мы использовали максимальные скорости инжекции AgNO<sub>3</sub> (25.0 мл/с) и скорости перемешивания реакционной среды (1000 об/мин).

Концентрации стабилизатора и восстановителя имеют ключевые значения для синтеза наночастиц металлов. В классической рецептуре Кэри Ли молярное отношение AgNO<sub>3</sub> : FeSO<sub>4</sub> : Na<sub>3</sub>Cit равно 1.0 : 1.8 : 3.2. Нами было изучено влияние концентраций цитрата натрия и нитрата серебра (рис. 4). Как видно на рис. 4*a*, при восстановлении 0.6 М растворов AgNO<sub>3</sub> с ростом концентрации стабилизатора вплоть до 1.5 М происходит закономерное снижение среднего размера частиц. Согласно рис. 4*б* снижение концентрации нитрата серебра до 0.4 М в присутствии 1.2 М растворов цитрата натрия приводит к постепенному снижению размера частиц, после чего выходит на плато. Таким образом, для синтеза наиболее мелких частиц минимальное необходимое отношение AgNO<sub>3</sub> : Na<sub>3</sub>Cit составляет около 2.5, что на 20% ниже, чем было предложено Кэри Ли.



Рис. 3. Влияние скорости инжекции раствора AgNO<sub>3</sub> (а) и (б) скорости перемешивания реакционной среды на средний размер частиц

Fig. 3. The influence of the injection rate of  $AgNO_3$  (a) and the mixing rate (6) of the reaction medium on the average particle size

- 377 -



Рис. 4. Влияние концентраций цитрата натрия (a) и (б) нитрата серебра на средний размер частиц Fig. 4. Effect of the concentration of NaNO<sub>3</sub> (a) and AgNO<sub>3</sub> (б) on the average particle size



Рис. 5. Влияние молярного отношения  $NH_3 \cdot H_2O$ : Ад при концентрации стабилизатора 1 - 0.9 M, 2 - 1.2 M и 3 - 1.5 (а) и (б) концентрации FeSO<sub>4</sub> на средний размер частиц

Fig. 5. Effect of molar ratio of  $NH_3 \cdot H_2O$ : Ag with stabilizer concentrations of 1 - 0.9 M, 2 - 1.2 M, 3 - 1.5 M (a) and the concentration of  $FeSO_4$  (6) on the average paricle size

Было установлено влияние добавок аммиака на размер образующихся в ходе синтеза частиц. Как видно на рис. 5a, средний размер частиц при повышении молярного отношения NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O : Ад снижается, проходит через минимум при значении около 0.6, после чего снова возрастает. При этом зависимость приобретает более выраженный характер при снижении концентрации стабилизатора с 1.5 до 0.9 М. Видимо, молекулы аммиака в данной системе проявляют стабилизирующий эффект [21-24], частично замещая цитрат натрия, что наряду со снижением pH способствует образованию более мелких частиц [25]. Однако при повышении концентрации аммиака выше критического значения растворяются уже сформированные мелкие и наиболее химически активные частицы серебра.

На рис. 56 представлена зависимость среднего размера частиц от концентрации восстановителя FeSO<sub>4</sub>. Видно, что концентрация восстановителя в диапазоне 0.6 – 0.9 М практически не влияет на средний размер частиц. Это позволяет снизить молярное отношение AgNO<sub>3</sub> : FeSO<sub>4</sub> почти в два раза, с 1.8 до 1.0, по сравнению с классической методикой Кэри Ли.

- 378 -

В результате проведенных экспериментов были найдены оптимальные условия синтеза и выделения частиц, которые позволили снизить молярное отношение AgNO<sub>3</sub> : FeSO<sub>4</sub> : Na<sub>3</sub>Cit c 1.0 : 1.8 : 3.2 до 1.0 : 1.0 : 2.5 и получить при этом более тонкие и менее загрязненные частицы, чем в классической методике Кэри Ли. А именно, в оптимальном режиме в смесь растворов Na<sub>3</sub>Cit (1.5 M; 5 мл) и FeSO<sub>4</sub> (0.6 M; 5 мл) при перемешивании на скорости 1000 об/мин вводили раствор AgNO<sub>3</sub> (0.6 M; 5 мл) со скоростью 25.0 мл/с. Очистку полученных частиц проводили при ускорении центрифугирования 200 g и концентрации коагулянта NaNO<sub>3</sub> 1.0 M.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 6*a*) в оптимальных условиях были получены частицы со средним размером 6.5±1.8 нм и формой, близкой к сферической. Анализ изображения микродифракции электронов SAED (рис. 6*б*) показал наличие рефлексов, типичных для фазы чистого металлического серебра [4, 5, 9, 15].

Анализ поверхности частиц методами РФЭС и ОЭС представлен на рис. 7. Согласно данным обзорных спектров (рис. 6*a*), образец содержит около 1.2% Na и 0.0% Fe. Линия Ag 3d хорошо описывается одной полосой с энергией связи при 368.3 эB, характерной для металлического серебра [15]. Оже-спектры Ag M5N45N45 с кинетической энергией при 357.7 эB также подтверждают, что основное состояние наночастиц – Ag<sup>0</sup> [26, 27]. Таким образом, мы не обнаружили на поверхности образцов никаких следов Ag<sup>+</sup> и Fe<sup>3+</sup> соединений, которые присутствуют, по утверждениям некоторых исследователей [14, 28, 29]. Спектр С 1s содержит компоненты, специфичные для ВОПГ (284.5 эB), алифатического углерода (285.0 эB), включая некоторый случайный углерод, спирта C-OH (286.5 эB), карбоновой группы СОО<sup>-</sup> (288.6 эB), и слабый широкий пик при 290.7 эB обусловлен спутником из графитового углерода [15, 30]. Стоит отметить, что энергия связи карбоксильной группы СОО<sup>-</sup> (288.6 эB) выше, чем для таковой в соединении Na<sub>3</sub>Cit (288.6 эB), что может указывать на перенос электронной плотности на металлический остов наночастицы [26].

Также из спектра C 1s видно, что отношение количества групп COO<sup>-</sup>: C-OH для полученного образца равно 1.6, вместо 3.0, как полагается для соединения Na<sub>3</sub>Cit. Спектры O 1s содержат полосы C=O (531.1 эB) в карбоксильной группе, C-O<sup>•</sup> (532.0 эB) – в спиртовой и карбоксильной группах и для молекулярной воды (533.4 эB и более) [15, 26, 31]. В целом спектры O 1s под-



Рис. 6. Микрофотография ПЭМ с гистограммой распределения по размеру частиц (а) и электронограмма наночастиц серебра, полученных в оптимальных условиях (б)

Fig. 6. TEM images with the histogram of the size distribution of the particles (a) and electronograms of silver nanoparticles (6)

тверждают выводы о снижении количества карбоксильных групп в 1.5 – 2.0 раза по сравнению с исходным цитрат-ионом.

До сих пор было принято считать, что поверхность частиц Кэри Ли стабилизирована цитрат-ионами, однако мы показали здесь и ранее [15], что на самом деле в качестве стабилизатора выступает некоторый продукт их частичного окисления. Тем не менее вопрос о маршруте окисления цитрат-ионов и его влиянии на стабильность системы Кэри Ли остается открытым и требует дальнейшего изучения.

Спектры ИК Фурье (рис. 8) исходного цитрат натрия содержат полосы симметричного и асимметричного колебания СОО<sup>-</sup> (1592 и 1399 см<sup>-1</sup>), деформационного колебания СОО<sup>-</sup> (892 и 838 см<sup>-1</sup>), асимметричного колебания С-ОН (1300 и 1078 см<sup>-1</sup>) и растяжения С-О (1196, 1158 и 1137 см<sup>-1</sup>) [32, 33]. В спектрах полученных наночастиц полосы симметричного и асимметричного растяжения СОО<sup>-</sup> сдвигаются в область 1623 и 1350 см<sup>-1</sup>, что можно объяснить связыванием карбоксильных групп с поверхностью частиц [33-35]. Наряду с этим появление слабой широкой полосы при 1518 см<sup>-1</sup> может отвечать появлению по крайне мере еще одного типа связывания карбоксильных групп с поверхностью частиц [33-35]. Относительный вклад полос в диапазоне 1298 – 1031 см<sup>-1</sup>, в основном отвечающих колебаниям С-О, становится более выраженным, что можно связать с уменьшением количества карбоксильных групп.

#### Заключение

С использованием специально собранной установки для синтеза в воспроизводимых условиях было изучено влияние реакционных условий на средний размер частиц серебра, образую-



Рис. 7. Рентгеновские фотоэлектронные спектры исходного Na<sub>3</sub>Cit · 5.5H<sub>2</sub>O (крив. 1) и (крив. 2) синтезированных в оптимальных условиях наночастиц серебра

Fig. 7. XPS spectrum of the Na<sub>3</sub>Cit · 5.5H<sub>2</sub>O (curve 1) and (curve 2) silver nanoparticles under optimal conditions



Рис. 8. ИК-Фурье-спектры Na<sub>3</sub>Cit · 5.5H<sub>2</sub>O (крив. 1) и (крив. 2) синтезированных в оптимальных условиях наночастиц серебра

Fig. 8. FTIR spectrum of Na<sub>3</sub>Cit · 5.5H<sub>2</sub>O (curve 1) and (curve 2) silver nanoparticles under optimal conditions

щихся при восстановлении нитрата серебра цитратным комплексом железа (II). Было показано, что для синтезированных частиц коагуляция 1.0 М раствором NaNO<sub>3</sub> и центрифугирование при ускорении 200 g приводят к минимальной агрегации при их выделении. Использование максимальных скоростей перемешивания реакционной среды (1000 об/мин) и инжекции раствора AgNO<sub>3</sub> (25 мл/с) позволяет получить наиболее однородные условия для синтеза наночастиц серебра. Установлено, что для получения наиболее мелких частиц минимальная концентрация стабилизатора может быть снижена до 1.5 М против 1.8 М, предложенных в классической методике Кэри Ли. Также было обнаружено, что концентрация восстановителя незначительно влияет на систему и может быть снижена до 0.6 М против 1.08 М в исходной рецептуре Кэри Ли. Найденные закономерности и разработанная на их основе оптимальная методика позволили снизить размер частиц, общую концентрацию реагентов на 33% и повысить чистоту продукта.

Методом ПЭМ было показано, что в оптимальных условиях были получены чистые металлические частицы со средним размером 6.5±1.8 нм. Методом РФЭС было установлено, что поверхность частиц достаточно чиста и не содержит соединений Ag (I) и Fe (II, III).

Кроме того, было показано, что поверхность частиц стабилизирована не цитрат-ионами, как считалось ранее, а продуктом его частичного окисления. Методом ИК-Фурье-спектроскопии было подтверждено, что цитрат-ион в образце находится в частично окисленном виде и существует, по крайней мере, два вида связывания карбоксильных групп с поверхностью наночастиц.

# Благодарности

Исследования были выполнены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-73-00142.

We are grateful to the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS». This research was funded by RUSSIAN SCIENCE FOUNDATION, grant number 18-73-00142.

# Список литературы / References

1. Alarcon E.I., Griffith M., Udekwu K.I. Silver Nanoparticle Applications In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices. Springer.: New York, 2015. 157 p.

2. Welles A.E. Silver Nanoparticles: Properties, Characterization and Applications (Nanotechnologh Science and Technology). Nova Sci. Publ.: New York, 2010. 363 p.

3. Awan T., Bashir A., Tehseen A. Chemistry of Nanomaterials (Fundamentals and Applications). Elsevier.: Amsterdam, 2020. 342 p.

4. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., Popovetskiy P.S., Plyusnin P.E., Bulavchenko O.A. Synthesis and Concentration of Organosols of Silver Nanopartcles Stabilized by AOT: Emulsion vs Microemulsion. *Langmuir 2018*. Vol. 34(8), P. 2815-2822.

5. Popovetskiy P.S., Arymbaeva A.T., Bordzilovskiy D.S., Mayorov A.P., Maksimovskiy E.A., Bulavchenko A.I. Synthesis and Electrophoretic Concentration of Silver Nanoparticles in Water-in-Oil Emulsions of Sodium Bis(2-Ethylhexyl) Sulfosuccinate and Preparation of Conductive from Them Coatings by Selective Laser Sintering. *Colloid Journal* 2019. Vol. 81(4), P. 439-445.

6. Shaik A.H., Reddy D.S. Formation of 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles inside an emulsion droplet. *Materials Research Express 2017*. Vol. 4(3), P. 1-9.

7. Wei C.C., Yu C.T., Chih L.Y. Encapsulated silver nanoparticles in water/oil emulsion for conductive inks. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2018*. Vol. 92, P. 8-14.

8. Liu J., Lee J.B., Kim D.H., Kim Y. Preparation of high concentration of silver colloidal nanoparticles in layered laponite sol. *Colloid Surface A 2007*. Vol. 302, P. 276–279.

9. Kumar A., Aerry S., Goia D.V. Preparation of concentrated stable dispersions of uniform Ag nanoparticles using resorcinol as reductant. *Journal of Colloid and Interface Science 2016*. Vol. 470, P. 196–203.

10. Lodeiro P., Achterberg E.P., Pampín J., Affatati A., El-Shahawi M.S. Silver nanoparticles coated with natural polysaccharides as models to study AgNP aggregation kinetics using UV-Visible spectrophotometry upon discharge in complex environments. *Science of the Total Environment 2016*. Vol. 539, P. 7–16.

11. Carey L.M. Allotropic forms of silver. Am. J. Sci. 1987. Vol. 37, P. 476-491.

12. Frens G., Overbeek J.Th.G. Carey Lea's colloidal silver. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 1969*. Vol. 233 (1-2), P. 922-929.

13. Fornasiero D., Grieser F. The Kinetics of Electrolyte Induced Aggregation of Carey Lea Silver Colloids. *J. Colloid Interface Sci.* 1991. Vol. 141 (1), P. 168-179.

14. Jolivet J.P., Gzara M., Mazieres J., Lefebvre J. Physicochemical Study of Aggregation in Silver Colloids. J. Colloid Interface Sci. 1985. Vol. 107 (2), P. 429-441.

15. Mikhlin Y.L., Vorobyev S.A., Saikova S.V., Vishnyakova E.A., Romanchenko A.S., Zharkov S.M., Larichev Y.V. On the nature of citrate-derived surface species on Ag nanoparticles: Insights from X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci. 2018*. Vol. 427, P. 687–694.

16. Li M., Xiao Y., Zhang Z., Yu J. Bimodal Sintered Silver Nanoparticle Paste with Ultrahigh Thermal Conductivity and Shear Strength for High Temperature Thermal Interface Material Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces 2015.* Vol. 7, P. 9157–9168.

17. Wang Z., Wang W., Jiang Z., Yu D. Low temperature sintering nano-silver conductive ink printed on cotton fabric as printed electronics. *Prog. Org. Coat. 2016.* Vol. 101, P. 604–611.

18. Liu Z., Ji H., Wang S., Zhao W., Huang Y., Feng H., Wei J., Li M. Enhanced Electrical and Mechanical Properties of a Printed Bimodal Silver Nanoparticle Ink for Flexible Electronics. *Phys. Status Solidi A 2018*. Vol. 215, P. 1-9.

19. Xiao Y., Zhang Z.H., Yang M., Yang H.F., Li M.Y., Cao Y. The effect of NaOH on room temperature sintering of Ag nanoparticles for high-performance flexible electronic application. *Mater. Lett.* 2018. Vol. 222, P. 16–20.

20. Kim K.Y., Choi Y.T., Seo D.J., Park S.B. Preparation of silver colloid and enhancement of dispersion stability in organic solvent. *Mater. Chem. Phys.* 2004. Vol. 88, P. 377–382.

21. Maaz K. Silver Nanoparticles: Fabrication, Characterization and Applications. IntechOpen.: London, 2018. 275 p.

22. Buccolieri A., Serra A., Giancane G., Manno D. Colloidal solution of silver nanoparticles for label-free colorimetric sensing of ammonia in aqueous solutions. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. Vol. 9, P. 499–507.

23. Montazer M., Shamei A., Alimohammadi F. Synthesis of nanosilver on polyamide fabric using silver/ammonia complex. *Materials Science and Engineering* C 2014. Vol. 38, P. 170–176.

24. Gorup L.F., Longo E., Leite E.R., Camargo E.R. Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method. *J. Colloid Interf. Sci. 2011.* Vol. 360, P. 355–358.

25. Shenashen M.A., El-Safty S.A., Elshehy E.A. Synthesis, Morphological Control, and Properties of Silver Nanoparticles in Potential Applications. Part. *Part. Syst. Charact.* 2014. Vol. 31, P. 293–316.

26. Mikhlin Yu.L., Vishnyakova E.A., Romanchenko A.S., Saikova S.V., Likhatski M.N., Larichev Yu.V., Tuzikov F.V., Zaikovskii V.I., Zharkov S.M. Oxidation of Ag nanoparticles in aqueous media: Effect of particle size and capping. *Appl. Surf. Sci. 2014.* Vol. 297, P. 75–83.

27. Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Pajetnov E.M., Koscheev S.V., Zaykovskii V.I., Boronin A.I. The investigation of oxidized silver nanoparticles prepared by thermal evaporation and radio-frequency sputtering of metallic silver under oxygen. *Appl. Surf. Sci. 2010.* Vol. 257, P. 404–413.

28. Munro C.H., Smith W.E., Garner M., Clarkson J., White P.C. Characterization of the Surface of a Citrate-Reduced Colloid Optimized for Use as a Substrate for Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering. *Langmuir 1995.* Vol. 11, P. 3712-3720.

29. Jolivet J.P., Gzara M., Mazieres J., Lefebvre J. Physicochemical Study of Aggregation in Silver Colloids. *J. Colloid 1985*. Vol. 107(2), P. 429-441.

30. Park J.W., Shumaker-Parry J.S. Structural study of citrate layers on gold nanoparticles: role of intermolecular interactions in stabilizing nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc. 2014.* Vol. 136, P. 1907 – 1921.

31. Lopez G.P., Castner D.G., Ratner B.D. XPS O 1s Binding Energies for Polymers Containing Hydroxyl, Ether, Ketone and Ester Groups. *Surface and Interface Analysis 1991*. Vol. 17, P. 267-272.

32. Bichara L.C., Lan'us H.E., Ferrer E.G., Gramajo M.B., Brandan S.A. Vibrational Study and Force Field of the Citric Acid Dimer Based on the SQM Methodology. *Advances in Physical Chemistry* 2011. Vol. 1, P. 1-10.

33. Thottoli A.K., Unni A.K.A. Effect of trisodium citrate concentration on the particle growth of ZnS nanoparticles. *Journal of Nanostructure in Chemistry 2013*. Vol. 3(56), P. 1-12.

34. Kilin D.S., Prezhdo O.V., Xia Y. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: Ab initiostudy of preferential surface coordination with citric acid. *Chemical Physics Letters 2008*. Vol. 458, P. 113–116.

35. Monti S., Barcaro G., Sementa L., Carravetta V., Agren H. Characterization of the adsorption dynamics of trisodium citrate on gold in water solution. *RSC Adv. 2017.* Vol. 7, P. 49655–49663.

DOI: 10.17516/1998-2836-0191

УДК 541.138:547.1.13:546.719:546.92

Phenylvinylidene RePt Complexes Containing Diphenylphosphine Ligands at the Platinum Atom: Synthesis, IR, NMR Spectroscopic and Electrochemical Properties

> Oleg S. Chudin, Victor V. Verpekin\*, Galina V. Burmakina, Dmitry V. Zimonin, Alexander A. Kondrasenko and Anatoly I. Rubaylo Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS" Krasnoyarsk, Russin Federation

Received 23.03.2020, received in revised form 12.04.2020, accepted 18.08.2020

*Abstract.* The  $\mu$ -phenylvinylidene complexes Cp(CO)<sub>2</sub>RePt( $\mu$ -C=CHPh)(PPh<sub>2</sub>H)(L) [L = PPh<sub>3</sub> (1), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (2)] were synthesized for the first time. Their IR, NMR spectroscopic and redox properties were studied. Based on IR, NMR spectroscopic data their molecular structures were proposed. The pathways of redox-reactions of the complexes were determined.

*Keywords*: electrochemistry, redox properties, binuclear complexes, phenylvinylidene, rhenium, platinum, carbonyl, diphenylphosphine.

*Citation*: Chudin O.S., Verpekin V.V., Burmakina G.V., Zimonin D.V., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. Phenylvinylidene RePt complexes containing diphenylphosphine ligands at the platinum atom: synthesis, IR, NMR spectroscopic and electrochemical properties, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 385-394. DOI: 10.17516/1998-2836-0191

- This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).
- \* Corresponding author E-mail address: vvv@icct.ru, vvv@sany-ok.ru

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

# Фенилвинилиденовые RePt-комплексы с дифенилфосфиновыми лигандами при атоме платины: синтез, ИК, ЯМР-спектроскопические и электрохимические свойства

О.С. Чудин, В.В. Верпекин, Г.В. Бурмакина, Д.В. Зимонин, А.А. Кондрасенко, А.И. Рубайло Институт химии и химической технологии ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Синтезированы новые  $\mu$ -фенилвинилиденовые комплексы Cp(CO)<sub>2</sub>RePt( $\mu$ -C=CHPh) (PPh<sub>2</sub>H)(L) [L = PPh<sub>3</sub> (1), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (2)]. Методами ИК, ЯМР-спектроскопии и электрохимии изучены их физико-химические свойства. На основании полученных данных предложено строение комплексов, установлена схема их редокс-превращений.

*Ключевые слова*: электрохимия, редокс-свойства, биядерные комплексы, фенилвинилиден, рений, платина, карбонил, дифенилфосфин.

Цитирование: Чудин, О.С. Фенилвинилиденовые RePt-комплексы с дифенилфосфиновыми лигандами при атоме платины: синтез, ИК, ЯМР-спектроскопические и электрохимические свойства / О.С. Чудин, В.В. Верпекин, Г.В. Бурмакина, Д.В. Зимонин, А.А. Кондрасенко, А.И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 385-394. DOI: 10.17516/1998-2836-0191

#### Введение

Внимание исследователей к гетерометаллическим комплексам и кластерам переходных металлов с мостиковыми ненасыщенными углеводородными лигандами обусловлено возможностями их применения в различных областях современной химии [1-6]. Наличие различных атомов металлов в одной молекуле делает гетерометаллические соединения более эффективными и интересными катализаторами, чем комплексы на основе одного металла [2, 3]. Кроме того, благодаря строго определенному соотношению атомов металлов в гетерометаллических соединениях они могут выступать в качестве прекурсоров полиметаллических материалов с точным распределением металлов [4]. Наиболее известные методы синтеза таких соединений основаны на взаимодействии непредельных углеводородов (алкены, алкины) с уже сформированными гетерометаллическими системами [5, 6], а также на последовательном увеличении нуклеарности их металлоостова в результате присоединения координационно-ненасыщенных металлофрагментов по связям М=С и С=С к моноядерным комплексам [7]. Существует интерес в расширении возможностей подобных комплексов присоединять дополнительные атомы металлов, т.е. образовывать соединения большей нуклеарности. Одним из таких способов является введение в комплексы лигандов, например дифенилфосфиновых [8], которые способны дополнительно координировать атомы других металлов.

Ранее [9] нами был предложен метод получения биядерных  $\mu$ -фенилвинилиденовых комплексов типа Cp(CO)<sub>2</sub>MnPt( $\mu$ -C=CHPh)(PPh<sub>2</sub>H)(L) [L = PPh<sub>3</sub>, P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>], содержащих в координационной сфере атома платины дифенилфосфиновый PPh<sub>2</sub>H лиганд. В настоящей работе этот подход распространен на комплексы с RePt металлоостовом, синтезированы соответствующие комплексы Cp(CO)<sub>2</sub>RePt( $\mu$ -C=CHPh)(PPh<sub>2</sub>H)(L) [L = PPh<sub>3</sub> (1), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (2)], изучены их физико-химические свойства методами ИК, ЯМР-спектроскопии и электрохимии.

# Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере аргона. В работе использовали растворители (бензол, диэтиловый эфир, петролейный эфир, хлористый метилен), предварительно очищенные от примесей, следов воды и кислорода перегонкой в инертной атмосфере над соответствующими осушителями. Исходные соединения Cp(CO)<sub>2</sub>RePt(µ-C=CHPh)(CO)(L) (L = PPh<sub>3</sub>, P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> синтезировали по методикам [10, 11].

Измерение спектров ИК проводили на ИК Фурье-спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (Япония). Регистрация спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>Р выполняли на Фурье-спектрометре ЯМР AVANCEIII 600 (Вгикег, Германия). Химические сдвиги в спектрах определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей и приведены в миллионных долях (м.д.). Константы спин-спиновых взаимодействий указаны в герцах (Гц).

Комплексы  $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(L)$  [L = PPh<sub>3</sub> (1), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (2)] синтезировали по следующей общей методике:

К раствору 0.100 ммоль Cp(CO)<sub>2</sub>RePt( $\mu$ -C=CHPh)(L)(CO) в 2 мл бензола прибавляли стехиометрическое количество 18 мкл (0.104 ммоль) Ph<sub>2</sub>PH. Полученный раствор перемешивали 5 мин и сконцентрировали в вакууме. Остаток растворяли в минимальном количестве смеси (бензол/гексан = 1/2) и наносили на хроматографическую колонку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d = 2 см, L = 12 см).

Комплекс Cp(CO)<sub>2</sub>RePt(µ-C=CHPh)(PPh<sub>2</sub>H)(PPh<sub>3</sub>) (1)

Широкую светло-желтую зону элюировали бензолом. После удаления растворителя при пониженном давлении получено 100 мг (95%) мелкокристаллического комплекса 1.

Найдено: С, 52.24; Н, 3.62%. Вычислено (C<sub>45</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>PtRe, 1053.02): С, 51.33; Н, 3.54%.

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, vCO см<sup>-1</sup>): 1930, 1858.

Изомер 1а

<sup>1</sup>H SIMP (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta$ , *J*  $\Gamma$ <sub>II</sub>: 4,86 (c, C<sub>5</sub>*H*<sub>5</sub>); 5,74 (ддд<sup>1</sup>, *J*<sub>HP</sub> = 346, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 4,8, <sup>2</sup>*J*<sub>HPt</sub> = 9,7, Ph<sub>2</sub>P*H*); 6,96-7,65 (*Ph*<sub>2</sub>PH, *Ph*<sub>3</sub>P, =C<sup>2</sup>H*Ph*); 7,79 (ддд, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub>= 23,6, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub>= 14,2, <sup>3</sup>*J*<sub>PtH</sub>= 17,8, =C<sup>2</sup>*H*);

<sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) δ, *J* Гц: 37,91 (дд, *J*<sub>PP</sub>= 25,0, *J*<sub>PtP</sub>= 4494, <u>*P*</u>Ph<sub>3</sub>); 6,49 (дд, *J*<sub>PP</sub>= 25,0, *J*<sub>PtP</sub>= 2428, H<u>*P*</u>Ph<sub>2</sub>).

Изомер 16

<sup>1</sup>Н ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta$ , *J* Гц: 5,01 (c, C<sub>5</sub><u>H</u><sub>5</sub>); 6,37 (ддд, *J*<sub>HP</sub> = 363, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 10,3, <sup>2</sup>*J*<sub>HPt</sub> = 14,7, Ph<sub>2</sub>P<u>H</u>); 6,96-7,65 (<u>*Ph*<sub>2</sub>PH, <u>*Ph*<sub>3</sub>P, =C<sup>2</sup>H</u><u>*Ph*)</u>; 7,82 (ддд, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub>= 26,1, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub>= 15,3, <sup>3</sup>*J*<sub>PtH</sub>= 15,6, =C<sup>2</sup><u>H</u>);</u>

<sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) δ, *J* Гц: δ: 27,80 (дд, *J*<sub>PP</sub>= 22,9, *J*<sub>PtP</sub>= 2514, <u>*P*</u>Ph<sub>3</sub>); 12,13 (дд, *J*<sub>PP</sub>= 22,9, *J*<sub>PtP</sub>= 4386, H<u>*P*</u>Ph<sub>2</sub>).

Комплекс Cp(CO)<sub>2</sub>RePt(µ-C=CHPh)(PPh<sub>2</sub>H)[P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>] (2) с выходом 92 %

ддд – дублет дублет дублетов.

Широкую зону ярко-желтого цвета элюировали смесью гексан/бензолом (1/4). После удаления растворителей при пониженном давлении получено 90 мг (90%) комплекса **2** в виде мелких кристаллов оранжевого цвета.

Найдено: С, 44.30; Н, 4.52%. Вычислено (С<sub>36</sub>Н<sub>43</sub>О<sub>5</sub>Р<sub>2</sub>РtRe, 998.97): С, 43.28; Н, 4.34%.

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, v(CO) см<sup>-1</sup>): 1931, 1855.

<sup>1</sup>Н ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C)  $\delta$ , *J* Гц: 1,22 (д, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6,27, -C<u>*H*</u><sub>3</sub>); 4,82 (м, -C<u>*H*</u>); 4,99 (с, C<sub>5</sub><u>*H*</u><sub>5</sub>); 6,84 (ддд, *J*<sub>HP</sub> = 352, <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub> = 6,27, <sup>2</sup>*J*<sub>HPt</sub> = 14,1, Ph<sub>2</sub>P<u>*H*</u>); 7,10-7,70 (<u>*Ph*</u><sub>2</sub>PH, =C<sup>2</sup>H<u>*Ph*</u>); 8,47 (дд, <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub>  $\approx$ <sup>4</sup>*J*<sub>PH</sub> = 16,2, =C<sup>2</sup><u>*H*</u>);

<sup>31</sup>Р{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) δ, *J* Гц: 131,00 (дд, *J*<sub>PP</sub>= 2,7, *J*<sub>PtP</sub>= 7005 <u>*P*</u>(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>); 4,06 (дд, *J*<sub>PP</sub>= 25,0, *J*<sub>PtP</sub>= 2186, H*P*Ph<sub>2</sub>);

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} 9MP (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) δ, *J* Γ<sub>Ψ</sub>: 23,6 (д,  ${}^{3}J_{CP} = 4,6, -\underline{C}H_{3}$ ); 69,8 (д,  ${}^{3}J_{CPt} = 24,1, -\underline{C}H$ ); 85,3 (c,  $\underline{C}_{5}H_{5}$ ); 123,6 – 129,6 (<u>*Ph*\_2</u>PH, =C<sup>2</sup>H<u>*Ph*</u>); 137,3 (ддд,  ${}^{3}J_{CP}\approx{}^{3}J_{PH}= 3,3,{}^{2}J_{CPt} = 119,7, =\underline{C}^{2}HPh$ ); 143,4 (дд,  ${}^{4}J_{PP} = 10,4, {}^{4}J_{PP} = 15,6, \underline{C}_{\kappa q} = C^{2}H\underline{Ph}$ ); 228,1 (ддд,  ${}^{2}J_{CP} = 6,5, {}^{2}J_{CP} = 64,4, J_{CPt} = 827, \mu-\underline{C}^{1}=$ ).

Электрохимические измерения проводили с использованием свежеприготовленных растворов соединений в очищенном ацетонитриле, с добавлением 0.1 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в качестве фонового электролита, в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полярограммы и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве рабочих электродов<sup>2</sup> использовали ртутный капельный электрод с принудительным отрывом капель (m = 3.6 мг/с, t = 0.23 с) и стационарный: платиновый (d = 1 мм) или стеклоуглеродный (d = 5 мм) электрод, в тефлоновых корпусах (d = 10 мм). Электродом сравнения служил полуэлемент Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> в MeCN, соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Луггина, вспомогательным – платиновая спираль, помещенная в стеклянную трубку с пористым фильтром. Число электронов, участвующих в каждой редокс-стадии, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой одноэлектронной волны хорошо изученного комплекса Cp(CO)<sub>2</sub>Re=C=CHPh [12]. Электролиз при контролируемом потенциале (ЭКП) проводили на потенциостате IPC-Pro M (рабочий электрод – платиновая пластина площадью 4 см<sup>2</sup>, электрод сравнения – Ag/0.1 М AgNO<sub>3</sub> в MeCN, вспомогательный – Pt) при интенсивном барботировании аргоном. Для химического окисления использовали ферроцения борфторид  $[Fc][BF_4] (Fc = [(C_5H_5)_2Fe]^+) [13].$ 

#### Результаты и обсуждение

Подобно MnPt-соединениям [9], комплексы  $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(L)_2$  [L = PPh<sub>3</sub> (3), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>(4)] не способны к прямому взаимодействию с дифенилфосфином. Поэтому была предложена двухстадийная схема получения биядерных  $\mu$ -винилиденовых комплексов  $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(L)$  [L = PPh<sub>3</sub> (1), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (2)], включающая:

1) карбонилирование соединений  $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(L)_2$  [L = PPh<sub>3</sub> (**3**), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (**4**)] с помощью  $Co_2(CO)_8$ , с образованием комплексов  $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(CO)(L)$  [L = PPh<sub>3</sub> (**5**) [2], P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (**6**)];

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Использование различных рабочих электродов позволяет исследовать процессы окисления и восстановления соединений в более широкой области потенциалов. Так, рабочая область измерения потенциалов в ацетонитриле (относительно Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> в MeCN) на р.к.э. находится в пределах от 0,30 до -3,20 В, на Pt и CУ электродах – от 2,00 до -2,20 В и от 2,00 до -2,60 В соответственно.



Рис. 1. Схема синтеза Cp(CO)<sub>2</sub>RePt( $\mu$ -C=CHPh)(PPh<sub>2</sub>H)(L) [L = PPh<sub>3</sub> (1), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (2)] Fig. 1. Scheme of Cp(CO)<sub>2</sub>RePt( $\mu$ -C=CHPh)(PPh<sub>2</sub>H)(L) [L = PPh<sub>3</sub> (1), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (2)] synthesis

 замещение карбонильного лиганда при атоме платины в полученных на первой стадии комплексах 5 и 6 на дифенилфосфин Ph<sub>2</sub>PH (рис. 1).

Наибольшие выходы, 90 – 95%, промежуточных и целевых продуктов достигаются при проведении реакций в бензоле при комнатной температуре. Для выделения комплексов 1, 2, 5 и 6 использовали метод колоночной хроматографии.

Комплексы 1 и 2 изучены методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Их строение предложено на основании спектров ЯМР<sup>1</sup>Н и <sup>31</sup>Р, содержащих характеристичные сигналы фенилвинилиденового и дифенилфосфинового лигандов (табл. 1). В спектре ПМР комплекса 2 сигналы протона винилидена  $\mu$ -C=C(Ph)*H* и дифенилфосфина Ph<sub>2</sub>P*H* находятся при 8.47 и 6.84 м.д. ( $J_{PH}$  = 352 Гц,  ${}^{3}J_{\text{PH}} = 6.27 \, \Gamma \mu^{3}, {}^{2}J_{\text{PH}} = 14.1 \, \Gamma \mu$ ). Однако для **1** наблюдаются два набора сигналов протона фенилвинилидена (7.83 и 7.78 м.д.) и протона лиганда Ph<sub>2</sub>P-*H*[δ 5.74 м.д. (*J*<sub>PH</sub> = 346 Гц, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 4.68 Гц) и 6.37 м.д. (*J*<sub>PH</sub> = 364 Гц, <sup>3</sup>*J*<sub>PH</sub> = 9.9 Гц)], свидетельствующих о том, что этот комплекс в растворах существует в виде двух изомеров. На основании данных спектров ЯМР <sup>31</sup>Р установлено, что изомеры комплекса 1 отличаются различным расположением фосфорных лигандов при атоме Pt относительно фрагмента [Cp(CO)<sub>2</sub>Re] и винилиденового лиганда и находятся в соотношении 1:1.8. В спектрах ЯМР <sup>31</sup>Р сигналы ядер атома фосфора дифенилфосфинового лиганда при 6.49 м.д. (комплекс 1а) и 4.75 м.д. (комплекс 2) содержат константы спин-спинового взаимодействия  $J_{\rm PP}$  2428 и 2195 Гц соответственно, что свидетельствует о цис-положении лиганда  $Ph_2PH$  относительно атома Re [14, 15]. Однако в изомерном комплексе 16 значения констант  $J_{PtP}$ . равные 2514 Гц для PPh<sub>3</sub> лиганда при 27.80 м.д. и 4386 Гц для Ph<sub>2</sub>PH при 12.13 м.д., указывают на транс-расположение лиганда Ph<sub>2</sub>PH. Значения констант J<sub>PtP</sub> сигналов, отвечающих трансрасположенным лигандам PPh<sub>3</sub> (1a), при 37.91 м.д. и P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (2) при 130.62 м.д. составляют 4494 и 7058 Гц соответственно (табл. 1).

ИК-спектры комплексов 1 и 2 в области валентных колебании СО-групп содержат две полосы: высокочастотную при 1930 см<sup>-1</sup> (1), 1931 см<sup>-1</sup> (2), соответствующую терминальной СОгруппе при атоме рения, и низкочастотную при 1858 см<sup>-1</sup> (1), 1855 см<sup>-1</sup> (2), относящуюся ко второй карбонильной группе при атоме рения, которая участвует в полумостиковом взаимодействии

	ЯМР (d, м.д.; J, Гц)							
№		$^{1}\mathrm{H}$			<sup>13</sup> C		31	Р
	=CH	$C_5H_5$	$PPh_2H$	μ-C <sup>1</sup>	μ-C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> HPh		PPh <sub>3</sub> /	PPh <sub>2</sub> H
				$C^{l}=$	$=C^{2}$	55	$P(OPr^{1})_{3}$	2
1a	7,79 ддд ${}^{4}J_{\rm PH} = 23,6$ ${}^{4}J_{\rm PH} = 14,2$ ${}^{3}J_{\rm PtH} = 17,8$	4,86 c	5,74ддд $J_{\rm HP} = 346$ ${}^3J_{\rm HP} = 4,8$ ${}^2J_{\rm HPt} = 9,7$	232,2 д <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 65,0	138,4 дд <sup>2</sup> J <sub>CPt</sub> = 103,4	85.6 c	37.91дд $J_{PP} = 25,0$ $J_{PtP} = 4494$ PPh <sub>3</sub>	6,49 дд <i>J</i> <sub>PP</sub> = 25,0 <i>J</i> <sub>PtP</sub> = 2428
16	7,82 ддд ${}^{4}J_{\rm PH} = 26,1$ ${}^{4}J_{\rm PH} = 15,3$ ${}^{3}J_{\rm PtH} = 15,6$	5,01 c	6,37ддд $J_{\rm HP} = 363$ ${}^3J_{\rm HP} = 10,3$ ${}^2J_{\rm HPt} = 14,7$	230,5 c	136,8 дд <sup>2</sup> J <sub>CPt</sub> = 115,1	85.5 c	27,80 дд <i>J</i> <sub>PP</sub> = 22,9 <i>J</i> <sub>PtP</sub> = 2514 PPh <sub>3</sub>	12,13 дд <i>J</i> <sub>PP</sub> = 22,9 <i>J</i> <sub>PtP</sub> = 4386
2	8,47 дд <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> » <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> =16,2	4,99 c	6,84 ддд $J_{\rm HP} = 352$ ${}^{3}J_{\rm HP} = 6,27$ ${}^{2}J_{\rm HPt} = 14,1$	228,1 ддд ${}^{2}J_{CP} = 6,5$ ${}^{2}J_{CP} = 64,4$ $J_{CPt} = 827$	137,3 ддд <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CP</sub> » <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>PH</sub> = 3,3 <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CPt</sub> = 119,7	85,3 c	131,00 дд $J_{\rm PP} = 2,7$ $J_{\rm PtP} = 7005$ P(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub>	4,06 дд <i>J</i> <sub>PP</sub> = 25,0 <i>J</i> <sub>PtP</sub> = 2186

Таблица 1. Данные спектров ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>Р и <sup>13</sup>C (δ, м.д., [*J*, Гц], CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) комплексов **1** и **2** Table 1. NMR <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C (δ, ppm, [*J*, Hz], CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) spectroscopic data of **1** and **2** 

с соседним атомом платины за счет перекрывания  $\pi^*$  орбиталей СО-группы с заполненными d-орбиталями платины. При этом, в отличие от изученных ранее MnPt комплексов [9], в RePtкомплексах введение дифенилфосфинового лиганда в координационную сферу атома платины практически не влияет на изменение степени взаимодействия Pt $\rightarrow$ CO<sub>пм</sub>. Так, величина  $\Delta v$ (CO), характеризующая степень полумостикового взаимодействия и определяющаяся разностью частот валентных колебаний терминальной и полумостиковой CO-групп [16], практически не меняется при переходе от комплексов Cp(CO)<sub>2</sub>RePt( $\mu$ -C=CHPh)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**) ( $\Delta v$ (CO) = 75 см<sup>-1</sup>) и Cp(CO)<sub>2</sub>RePt( $\mu$ -C=CHPh)[P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>](PPh<sub>3</sub>) ( $\Delta v$ (CO) = 76 см<sup>-1</sup>) к **1** и **2** ( $\Delta v$ (CO) = 72 и 76 см<sup>-1</sup>) соответственно, тогда как ранее для MnPt-комплексов введение дифенилфосфиновых лигандов приводило к сдвигу v(CO)<sub>пм</sub> в низкочастотную область на 10 и 14 см<sup>-1</sup> относительно значений исходных комплексов и, соответственно, к усилению полумостикового взаимодействия [9] (табл. 2).

Редокс-свойства новых комплексов 1 и 2 исследованы методами циклической вольтамперометрии на Pt и СУ электродах, полярографии на р.к.э. и электролиза при контролируемом

Комплекс	v(CO), см <sup>-1</sup> (в р-ре CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Δν(CO)
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(PPh_3)$ (1)	1930, 1858	72
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2(3)$	1933, 1858	75
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(CO)(PPh_3)$ (5)	2030, 1941, 1876	63
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)[P(OPr^i)_3]$ (2)	1931, 1855	76
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)[P(OPr^i)_3]_2$ (4)	1943, 1873	70
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(CO)[P(OPr^i)_3]$ (6)	2030, 1940, 1878	62

Таблица 2. Данные ИК-спектров комплексов  $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(L)(L')$ Table 2. IR data for the  $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(L)(L')$ 

потенциале в ацетонитриле. Электрохимические характеристики 1 и 2, а также ранее изученных биядерных 3, 4 [11] и моноядерного Cp(CO)<sub>2</sub>Re=C=CHPh (7) [12] фенилвинилиденовых комплексов приведены в табл. 3, ЦВА соединений 2 и 7 на Pt электроде – на рис. 2.

Комплексы 1 и 2 окисляются на Pt и CУ электродах и восстанавливаются на р.к.э. в две необратимые стадии (табл. 3). Сравнение значений потенциалов первых стадий окисления и восстановления комплексов 1, 2 с 3, 4 показывает, что замена одного из лигандов PPh<sub>3</sub> или

Таблица 3. Электрохимические характеристики фенилвинилиденовых комплексов рения (MeCN, 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, 2 мM, Ag/ 0.1 M AgNO<sub>3</sub> в MeCN)

Table 3	. Electrochemical	characteristics	of the	phenylvinylidene	rhenium	complexes	(MeCN,	0.1 M	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> ,
2 мМ, А	Ag/ 0.1 M AgNO <sub>3</sub>	in MeCN)							

		E <sub>1/2</sub> ,B	(n)
Соединение	Окис	ление	Восстановление
	Pt	СУ	Р.к.э.
$Cn(CO)_{a}RePt(\mu_{a}C=CHPh)(PPh_{a}H)(PPh_{a})$ (1)	-0.09(1)	-0.06(1)	-2.70(1)
	0.32(1)	0.38(1)	-2.83(<1)
$C_{P}(C_{O}) P_{a}D_{t}(\mu_{C} - C_{H}D_{b})(DD_{b} H)[D(OD_{r}^{i})](2)$	-0.14(1)	-0.09(1)	-2.88(1)
$Cp(CO)_2 Ref ((\mu - C - Cfff f))(ff f)_2 f)(f(Off)_3)(2)$	0.30(1)	0.40(1)	-3.04(<1)
	-0.07(1)	0.00(1)	-2.60(1)
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2(3)$	0.26(<1)	0.29(<1)	-2.80(1)
	0.33(<1)	0.36(<1)	-3.00(1)
	-0.12(1)	-0.07(1)	
$Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)[P(OPr^i)_3]_2$ (4)	0.26(<1)	0.35(<1)	-2.87(1)
	0.33(<1)		
$C_{n}(C_{0}) P_{0} = C = C H D h(7)$	0.33(1)	0.36(1)	-2.21(1)
$Cp(CO)_2Rc - C - Cnrn(7)$			-2.82(1)

Примечание: n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны).



Рис. 2. ЦВАкомплексов: (a)  $- Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)[P(OPr^i)_3]$  (2), (б)  $- Cp(CO)_2Re=C=CHPh$  (7) (Pt, MeCN, 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> в MeCN, C = 2 MM, V = 25 MB/c)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of complexes (a)  $- Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)[P(OPr^i)_3]$  (2), (6)  $- Cp(CO)_2Re=C=CHPh$  (7) (Pt, MeCN, 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Ag/0.1 M AgNO<sub>3</sub> in MeCN, C = 2 mM, scan rate 25 mV c<sup>-1</sup>)

 $P(OPr^i)_3$  в **3** и **4** на PPh<sub>2</sub>H приводит к незначительному смещению величин  $E_{1/2}$  комплексов **1** и **2** в катодную область, а в случае восстановления **2** и **4** на р.к.э. они практически совпадают. Однако следует отметить, что замена лиганда PPh<sub>3</sub> в **1** на  $P(OPr^i)_3$  также приводит к смещению значений редокс-потенциалов **2** в катодную область (табл. 3), несмотря на то, что в этом случае, согласно электронодонорной способности лигандов PPh<sub>3</sub> и  $P(OPr^i)_3$ , должна наблюдаться обратная зависимость. Аналогичное влияние природы фосфорсодержащих лигандов на редокс-потенциалы RePt комплексов выявлено ранее для родственных марганцевых соединений [17].

Значение потенциалов вторых стадий окисления биядерных RePt комплексов 1 и 2 (табл. 3, рис. 1*a*, пик A<sub>2</sub>) близко к  $E_{1/2}$  одноэлектронного окисления моноядерного комплекса Cp(CO)<sub>2</sub>Re=C=CHPh (7) (табл. 3, рис. 1*б*, пик Б<sub>1</sub>), что свидетельствует о его образовании после одноэлектронного необратимого окисления комплексов 1 и 2. Для доказательства этого предположения проведен ЭКП предельного тока первой волны окисления комплексов 1 и 2, а также их химическое окисление с использованием [Fc][BF<sub>4</sub>], с последующей идентификацией продуктов окисления комплексов методами электрохимии и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах растворов, отобранных из электрохимической ячейки как после ЭКП, так и после химического окисления комплексов, в области валентных колебаний СО-групп наблюдаются две полосы с частотами (1994 и 1920 см<sup>-1</sup>), соответствующими колебания карбонильных групп комплексов 1 и 2 на Pt и СУ электродах приводит к отщеплению Pt-содержащего фрагмента и образованию моноядерного винилиденового комплекса рения 7:

 $\begin{array}{c} Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(L) \xrightarrow{-e^{-}} \\ \xrightarrow{-e^{-}} [Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_2H)(L)]^{+*} \rightarrow \\ \rightarrow Cp(CO)_2Re=C=CHPh + [Pt(PPh_2H)(L')]^{+*}_{solv} \\ Cp(CO)_2Re=C=CHPh \xrightarrow{-e^{-}} [Cp(CO)_2Re=C=CHPh]^{+}. \end{array}$ 

Таким образом, на примере получения новых µ-фенилвинилиденовых комплексов типа Cp(CO)<sub>2</sub>RePt(µ-C=CHPh)(PPh<sub>2</sub>H)(L) [L = PPh<sub>3</sub> (1), P(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub> (2)], содержащих дифенилфосфиновые лиганды при атоме платины, показана возможность использования ранее предложенного синтетического подхода [9]. Новые соединения изучены методами ИК и ЯМР спектроскопии и электрохимии. На основании спектроскопических данных предложено строение комплексов 1 и 2. Полученные электрохимические данные хорошо согласуются с результатами изучения комплексов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также с данными исследования редокссвойств родственных марганцевых соединений [17].

# Благодарности / Acknowledgements

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310221-7) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

This work was conducted within the framework of the budget project AAAA-A17-117021310221-7 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

## Список литературы / References

1. Sánchez-Cabrera G., Zuno-Cruz F.J., Rosales-Hoz M.J. Reactivity of alkyne-substituted transition metal clusters: an overview. *J. Clust. Sci. 2014.* Vol. 25(1), P. 51–82.

2. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic catalysis based on heterometallic complexes and clusters. *Chem. Rev. 2015.* Vol. 115, P. 28-126.

3. Böhmer M., Kampert F., Tan T.T.Y., Guisado-Barrios G., Peris E., Hahn F.E. IrIII/AuI and RhIII/AuI heterobimetallic complexes as catalysts for the coupling of nitrobenzene and benzylic alcohol. *Organometallics 2018*. Vol. 37, P. 4092-4099.

4. Chor B.Y., Koh W.X., Gangully R., Li Y., Chen L., Raja R., Leong W.K. Cobalt-Platinum heterometallic clusters containing N-heterocyclic carbene ligands. *J. Organomet. Chem.* 2017. Vol. 849-850, P. 48-53.

5. Mohamed A.S., Jourdain I., Knorr M., Boullanger S., Brieger L., Strohmann C. Heterodinuclear diphosphane-bridged Iron–Platinum diyne complexes as metalloligands for the assembly of polymetallic systems (Fe, Pt, Co). *J. Clust. Sci. 2019.* Vol. 30, P. 1211-1225.

6. Knorr M., Jourdain I. Activation of alkynes by diphosphine- and μ-phosphido-spanned heterobimetallic complexes. *Coord. Chem. Rev. 2017.* Vol. 350, P. 217-247.

7. Antonova A.B. Use of the Mn=C=C system in organometallic and organic synthesis. *Coord. Chem. Rev. 2007.* Vol. 251(12), P. 1521-1560.

8. Alonso E., Forniés J., Fortuño C., Martín A., Orpen A.G. Reactivity of a secondary phosphine Platinum(II) complex with [Pt(norbornene)<sub>3</sub>] and PPh<sub>3</sub>. Synthesis of new single phosphido-bridged derivatives of Platinum(I) and phosphido-bridged Platinum(II) hydrides. *Organometallics 2001*. Vol. 20, P. 850-859.

9. Chudin O.S., Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I. Syntheses and physical-chemical properties of phenylvinylidene complexes with MnPt core, containing diphenylphosphine ligand at the Platinum atom. *J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2018.* Vol. 11(3), P. 390–400.

10. Verpekin V.V., Vasiliev A.D., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. Chemistry of vinylidene complexes. XXIV. A new μ-vinylidene complex containing RePt core, and platinum-bound carbonyl ligand. Spectroscopic, structural and electrochemical study. *J. Mol. Struct.* 2018. Vol. 1163, P. 308-315.

11. Chudin O.S., Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Piryazev D.A., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. Chemistry of vinylidene complexes. XXV. Synthesis and reactions of binuclear μ-vinylidene RePt complexes containing phosphite ligands. Spectroscopic, structural and electrochemical study. *Inorganica Chim. Acta. Elsevier S.A. 2020*. Vol. 505, P. 119463.

12. Burmakina G.V., Verpekin V.V., Chudin O.S., Zimonin D.V., Pavlenko N.I., Antonova A.B., Rubaylo A.I. Electrochemical study of new binuclear heterometallic vinylidene complexes with the Re-Pt bond. *J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2013.* Vol. 1(6), P. 51–59.

13. Connelly N.G., Geiger W.E. Chemical redox agents for organometallic chemistry. *Chem. Rev.* 1996. Vol. 96(2), P. 877–910.

14. Antonova A.B., Chudin O.S., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Vasiliev A.D., Verpekin V.V., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes 19.\* New heterometallic  $\mu$ -vinylidene complexes with Re-M (M = Pd, Pt) bonds. Molecular structure of ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)RePt( $\mu$ -C=CHPh)( $\mu$ -CO)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>). *Russ. Chem. Bull. 2009.* Vol. 58(5), P. 955-963.

15. Antonova A.B., Verpekin V.V., Chudin O.S., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes. XXI. Synthesis, spectroscopic and structural study of the RePt and MnPt μ–vinylidene complexes. *Inorganica Chim. Acta. Elsevier B.V.* 2013. Vol. 394, P. 328–336.

16. Johansson A.A., Antonova A.B., Pavlenko N.I., Rubaylo A.I. Infrared study of transformation of a terminal carbonyl ligand into a bridging one in the MnPt and MnPd μ-vinylidene complexes. *J. Mol. Structure.* 1997. Vol. 408/409, P. 329-332.

17. Burmakina G.V., Verpekin V.V., Zimonin D.V., Chudin O.S., Rubaylo A.I. Effect of ligands coordinated at Platinum atom on redox properties of binuclear Manganese-Platinum phenylvinylidene complexes. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2018. Vol. 11(4), P. 543–551.

DOI: 10.17516/1998-2836-0192

УДК 691.54

# Influence of Chemical Additives on the Properties of Composite Materials Based on Fine-Dispersed High-Calcium Fly Ash

# Olga M. Sharonova<sup>\*a</sup>, Valerii M. Kirilets<sup>a</sup>, Leonid A. Solovyov<sup>a</sup> and Alexander G. Anshits<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation <sup>b</sup>Siberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 10.07.2020, received in revised form 21.08.2020, accepted 11.09.2020

*Abstract.* Composite materials (CM) were obtained on the basis of fine- dispersed high-calcium fly ash (HCFA), selected from the 4th field of electrostatic precipitators of Krasnoyarsk TPP-2, with the addition of Melflux 5581F superplasticizer at the water: binder ratio W/B = 0.25. The influence of the concentration of superplasticizer in the range 0.06-0.6 wt. % on the strength properties of composite materials was studied. The effect of the addition of sodium sulfate as an accelerator of hydration hardening and additives-retarders of sodium phosphate, sodium tetraborate and citric acid, were studied. The optimal concentration of superplasticizer was established (0.3 wt. %). It was determined that sodium sulfate helps to improve the strength of CM, and the addition of sodium tetraborate and citric acid can effectively regulate the setting time.

Keywords: composite material, high-calcium fly ash, superplasticizer, hardening accelerator, retarder.

*Citation*: Sharonova O.M., Kirilets V.M., Solovyov L.A., Anshits A.G. Influence of chemical additives on the properties of composite materials based on fine-dispersed high-calcium fly ash, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 395-407. DOI: 10.17516/1998-2836-0192

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

Corresponding author E-mail address: sharon05@yandex.ru

# Влияние химических добавок на свойства композитных материалов на основе тонкодисперсной высококальциевой летучей золы

# О.М. Шаронова<sup>а</sup>, В.М. Кирилец<sup>а</sup>, Л.А. Соловьев<sup>а</sup>, А.Г. Аншиц<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск <sup>б</sup>Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Композитные материалы (КМ) получали на основе тонкодисперсной высококальциевой летучей золы (ВКЛЗ), отобранной с 4-го поля электрофильтров Красноярской ТЭЦ-2, с добавкой суперпластификатора Melflux 5581F при отношении вода : связующее В/С = 0.25. Изучено влияние концентрации суперпластификатора в интервале 0.06-0.6 мас. % на прочностные свойства композитных материалов, а также влияние добавки сульфата натрия в качестве ускорителя гидратационного твердения и добавок-замедлителей – фосфата натрия, тетрабората натрия и лимонной кислоты. Установлена оптимальная концентрация суперпластификатора (0.3 мас. %). Определено, что сульфат натрия способствует улучшению прочности КМ, а добавки тетрабората натрия и лимонной кислоты позволяют эффективно регулировать время схватывания.

*Ключевые слова*: композитный материал, высококальциевая летучая зола, гидратация, суперпластификатор, ускоритель твердения, замедлитель твердения.

Цитирование: Шаронова, О.М. Влияние химических добавок на свойства композитных материалов на основе тонкодисперсной высококальциевой летучей золы / О.М. Шаронова, В.М. Кирилец, Л.А. Соловьев, А.Г. Аншиц // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 395-407. DOI: 10.17516/1998-2836-0192

# Введение

Функциональные добавки являются необходимыми компонентами в современных технологиях минеральных вяжущих материалов, бетонов и композитных материалов (КМ), изготавливаемых на основе портландцемента, для управления их реологическими, прочностными и другими свойствами. Согласно стандарту [1], по основному эффекту действия добавки классифицируют на пластифицирующие, водоредуцирующие, стабилизирующие, регулирующие подвижность, кинетику твердения (ускорители, замедлители), повышающие прочность, морозостойкость, коррозионную стойкость, расширяющие, а также добавки, придающие специальные свойства.

Важной вехой в развитии технологии бетонов служит разработка водоредуцирующих добавок, приводящих к эффективному диспергированию тонкодисперсных цементирующих компонентов в жидкой фазе без увеличения количества добавляемой воды. С применением третьего поколения таких добавок – поликарбоксилатных суперпластификаторов (Polycarboxylate Ether Superplasticizers – PCE) – стало возможным изготавливать высокотехнологичные бетоны, такие как высокопрочные бетоны (прочность на сжатие 50-100 МПа), сверхвысокопрочные бетоны (UHPC) с прочностью на сжатие >150 МПа или самоуплотняющийся бетон (SCC) [2, 3]. Механизм действия PCE основан на том, что карбоксильные группы (-COOH) основной цепи полимера обеспечивают адсорбцию на поверхности зерен цемента, а боковые цепочки создают стерические помехи, предотвращая слипание тонкодисперсных частиц [3]. Адсорбционные характеристики суперпластификаторов отличаются для разных компонентов минералогического состава цементов. Более сильное влияние на адсорбцию РСЕ имеют алюминат  $Ca_3Al_2O_6$  и алюмоферрит  $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$  по сравнению с силикатами кальция  $Ca_3SiO_5$  и  $Ca_2SiO_4$  [4].

Водорастворимые неорганические соли щелочных и щелочноземельных металлов применяют для ускорения твердения цемента и увеличения ранней прочности [5, 6]. Это, например, CaCl<sub>2</sub>, CaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> [7]. Из органических веществ к добавкам-ускорителям относятся формиат кальция Ca(HCOO)<sub>2</sub>, щавелевая кислота  $C_2H_2O_4$ . Эффект воздействия связан, в первую очередь, с активацией реакции гидратации трехкальциевого силиката 3CaO·SiO<sub>2</sub>:

# $3CaO \cdot SiO_2 + zH_2O \otimes Ca_xSi(OH)_y \cdot nH_2O + (3-x)Ca(OH)_2.$

Механизм активации может быть обусловлен: 1) изменением состава поровых растворов, приводящего к увеличению растворимости компонентов вяжущего материала; 2) химическим взаимодействием с исходными компонентами вяжущего материала и с продуктами гидратации. Добавки с кристаллографическими характеристиками, близкими продуктам гидратации, служат центрами кристаллизации новообразованных фаз [7].

В ряде случаев необходимо применять добавки, замедляющие схватывание и твердение. Этими свойствами обладают многие органические вещества, например гидроксикарбоновые кислоты (винная, лимонная) и их соли, лигносульфонат кальция и неорганические вещества – гипс, фосфаты (фосфат Na), бораты (бура) [6-8]. Механизм их действия проявляется через разные типы взаимодействия частиц вяжущего материала с водой – адсорбция, осаждение, комплексообразование и нуклеация. Например, действие добавок, замедляющих схватывание, таких как сахароза, цитрат Ca, ЭДТА, объясняют адсорбцией их на продуктах гидратации, особенно на Ca(OH)<sub>2</sub> и гидросиликатах кальция (C-S-H). Замедлители более эффективны для цементов с низким содержанием алюминатов, так как алюминатная фаза цемента поглощает большое количество замедлителя. В связи с этим используют добавки гипса для связывания алюмината кальция в эттрингит, что сохраняет эффективность добавок замедлителей гидратации и твердения других фаз.

Летучие золы от промышленного сжигания углей, применение которых в качестве заместителя цемента в композитных бетонах становится все более масштабным [9, 10], значительно отличаются по фазово-минералогическому составу от цемента, а следовательно, действие химических добавок также может существенно отличаться.

Целью работы было установить влияние концентрации поликарбоксилатного суперпластификатора, а также влияние добавок активаторов и замедлителей гидратационного твердения на свойства композитных материалов на основе тонкодисперсной высококальциевой летучей золы (ВКЛЗ).

### Объекты и методы

В качестве исходного материала для композитных образцов использовалась тонкодисперсная высококальциевая летучая зола (ВКЛЗ) от промышленного пылевидного сжигания низкозольного (11%) бурого угля марки Б2 Канско-Ачинского бассейна при температуре 1400-1500 °C в котлоагрегатах типа БКЗ-420 с жидким шлакоудалением на Красноярской ТЭЦ-2. Проба ВКЛЗ отобрана с 4-го поля электрофильтров (ЭФ) на установке с эффективностью улавливания  $\geq$ 98%. Методы исследования ВКЛЗ, в частности распределение по размерам частиц, макроэлементный состав и морфология детально описаны ранее [11, 12]. Для сравнения приводятся характеристики цемента ПЦ 42.5 Н Красноярского цементного завода. В качестве добавок применяли поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 5581F и реактивы – сульфат натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фосфат натрия 12-ти водный Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, тетраборат натрия Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, лимонная кислота C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.

Композитные образцы высокой прочности приготовлены из 100% этой ВКЛЗ при отношении вода : связующее B/C = 0.25 с добавкой 0.06, 0.12, 0.3 и 0.6 мас. % суперпластификатора Melflux 5581F в виде отвержденных кубиков 20х20х20 мм. Образцы хранили во влажной атмосфере в течение 1-120 сут. Испытания прочности образцов выполнены с помощью настольной двухколонной испытательной машины Instron модель 3360 (Instron, США), со скоростью движения траверса 5 мм/мин. Время схватывания определялось в соответствии с ГОСТ 310.3-76 на лабораторном приборе Вика.

Количественный фазовый анализ выполнен с применением полнопрофильного метода Ритвельда и минимизации производной разности, детали анализа приведены в [12]. Рентгенограммы снимали в геометрии на отражение с использованием Со К $\alpha$  излучения на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с детектором PIXcel и графитовым монохроматором. Сканирование рентгенограмм проводили в диапазоне углов дифракции  $2\theta = 7-100^\circ$ . Весовой процент кристаллической и аморфной компоненты определяли методом внешнего стандарта (использовали корунд). Коэффициенты поглощения образцов рассчитывали исходя из общего элементного состава по данным химического анализа.

Синхронный термический анализ (СТА) гидратированных образцов КМ после сушки в течение 2 ч при 60 °C выполнен на приборе Jupiter STA 449C («Netzsch», Германия) с массспектральным анализатором Aeolos QMS403C («Netzsch», Германия) в Pt-Rh-тиглях с крышкой с использованием навески 20.0±0.1 мг. Регистрацию изменения массы (ТГ, ДТГ), теплового потока (ДСК) и состава газообразных продуктов (по молекулярным ионам Ar<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> и SO<sub>2</sub><sup>+</sup>) проводили в режиме линейного подъема температуры со скоростью 10 °C/мин в диапазоне температур 40-1000 °C с подачей газовой смеси 20% O<sub>2</sub>+80% Ar (общий поток – 50 см<sup>3</sup> HTД/мин). Коэффициент чувствительности сенсора ДСК-ТГ определяли из теплоемкости стандартного сапфирового диска, относительная ошибка определения  $\Delta$ H не превышала 4%.

#### Результаты и обсуждение

Исходная ВКЛЗ имеет размеры  $d_{90} - 10$  мкм и является существенно более дисперсным материалом по сравнению с ПЦ 42.5H (рис. 1). В химическом составе ВКЛЗ (табл. 1) преобладает CaO (39.6 мас. %), при этом содержится достаточно много SiO<sub>2</sub> (24.6 мас. %) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14.3 мас. %). Основные отличия от состава ПЦ 42.5H – меньшее содержание CaO и более высокое содержание  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и MgO. В фазовом составе присутствуют кристаллические Ca-содержащие фазы  $Ca_2Fe_xAl_yO_5 - 17$ ,  $Ca_3Al_2O_6 - 10$ ,  $CaSO_4 - 7$ ,  $CaCO_3 - 5$ , CaO - 4 мас. % и стеклофаза -42 мас. % (табл. 2). Наблюдается ряд отличий фазового состава ВКЛЗ от ПЦ 42.5H – отсутствие фаз силикатов кальция  $Ca_3SiO_5$  и  $Ca_2SiO_4$ , которые в ПЦ составляют 73.7 мас. %, преобладающим компонентом ВКЛЗ является аморфная фаза (42 мас. %), содержание клинкерных фаз – трехкальциевый алюминат 3CaO-Al\_2O\_3 (9.9 мас. %) и алюмоферрит кальция  $Ca_2Fe_xAl_yO_5$ (16.9 мас. %) – несколько выше и, наконец, в составе ВКЛЗ содержится значительное количество фаз несвязанных оксидов CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, а также CaCO<sub>3</sub> и CaSO<sub>4</sub> (табл. 2).

На поведение ВКЛЗ в процессе гидратации влияет активность как кристаллических фаз, обладающих самостоятельными вяжущими свойствами (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, CaO, CaSO<sub>4</sub>), так и стекла, содержание которого может составлять от 20 до 87% [13, 14]. Исследование стеклокристаллических микросфер в высококальциевой летучей золе [15] показало, что содержание CaO в них может меняться от 0 до 60 мас. % и при его уменьшении снижается реакционная способность микросфер к растворению в воде и кислотах. С увеличением содержания кальция



Рис. 1. Распределение по размерам частиц исходной ВКЛЗ и портландцемента ПЦ 42.5H Fig. 1. Particle size distribution of the initial HCFA and Portland cement PC 42.5N

Таблица 1. Химический состав (мас. %) исходной высококальциевой летучей золы (ВКЛЗ) и портландцемента ПЦ 42.5H (ПЦ)

Table 1. The chemical composition (wt. %) of the initial high calcium fly ash (HCFA) and Portland cement PC 42.5N

Образец	Компоненты										
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	п.п.п.	Σ
ВКЛЗ	39.60	24.60	7.30	14.29	8.24	2.29	0.71	0.20	0.25	1.96	99.5
ПЦ	63.9	20.41	4.87	4.18	-	2.46	-	-	-	-	95.91

							Фа	зы						
Образец	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	$\alpha - \mathrm{SiO}_2$	CaCO <sub>3</sub>	$CaSO_4$	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	$Ca_2SiO_4$	Ферро- шпинель	CaSO <sub>4</sub> •0.5H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	Аморфная фаза
ВКЛЗ	9.9	16.9	4.2	5.7	5.3	4.9	6.5	2.1	-	-	2.4	-	-	42.1
ПЦ	5.8	13.2	-	-	0.5	2.4	-	-	64.5	9.2	-	3.9	0.5	-

Таблица 2. Фазовый состав (мас. %) исходной ВКЛЗ и портландцемента ПЦ 42.5H (ПЦ) Table 2. The phase composition (wt. %) of the initial HCFA and Portland cement PC 42.5N

в алюмосиликатных и силикатных стеклах у них появляются самостоятельные вяжущие свойства, которые зависят от величины основности  $R = CaO/SiO_2$  [16]. В системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> при R<0.5 стекла проявляют только пуццоланические свойства; самостоятельные вяжущие свойства улучшаются для стекол с R от 0.5 до 1.3 и лучшие вяжущие свойства имеют стекла с R>1.3.

В работах [11, 12] описан бесцементный композитный материал (КМ), полученный на основе тонкодисперсной ВКЛЗ 4 поля ЭФ Красноярской ТЭЦ-2. В работе [12] приведен состав стекла этой ВКЛЗ, из которого следует, что величина R для него составляет в среднем около 0.8, следовательно, такие стекла могут проявлять вяжущую активность. Для улучшения пластичности образцов на основе тонкодисперсной ВКЛЗ использован поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 5581F при концентрации 0,12%, что позволило снизить отношение «вода/цементирующий материал» (В/Ц) до 0.25. Прочность на сжатие образцов КМ возрастала от 17 до 72 МПа при сроках отверждения от 1 до 120 сут. Из этих данных следует, что тонкодисперсная ВКЛЗ может применяться в качестве самостоятельного вяжущего материала и обеспечивать высокую прочность за счет гидратации как гидравлически активных кристаллических фаз, так и активного стекла. Дополнительное регулирование свойств возможно с помощью варьирования концентрации суперпластификатора, а также добавок ускорителей и замедлителей процесса твердения.

#### Влияние концентрации суперпластификатора

На рис. 2 приведены зависимости прочности на сжатие от концентрации суперластификатора Melflux 5581F при разных сроках твердения. Для образцов, приготовленных из тонкодисперсной ВКЛЗ при B/C = 0.4 без добавки суперпластификатора, величина прочности составляет 11, 22 и 30 МПа при сроках твердения 3, 28 и 80 сут соответственно. Для образцов, приготовленных с добавкой суперпластификатора в интервале от 0.06 до 0.6 мас. % при B/C = 0.25, кривые проходят через максимум. В частности, при добавке 0.06% величина прочности возросла до 24, 34 и 58 МПа при сроках твердения 3, 28 и 80 сут соответственно. Максимальное значение прочности наблюдалось при увеличении концентрации суперпластификатора до 0.3%, которое возросло до ~ 45, 60 и 78 МПа при сроках твердения 3, 28 и 80 сут соответственно. Пройдя через максимум, дальнейшее повышение концентрации суперпластификатора до 0.6% приводит к уменьшению прочности композитных образцов (рис. 2). В литературе аналогичные результаты объясняются неоднородностью распределения жидкости и твердой фазы вследствие локального расслоения в цементирующих растворах высокой текучести, которая возникает при добавлении высоких концентраций суперпластификатора [3].

Зависимости прочности на сжатие от времени твердения в течение 140 сут изображены на рис. 3, самую низкую величину прочности (11–30 МПа) имеют образцы на основе ВКЛЗ при B/C = 0.4 (рис. 3, кривая 1). При этом прочность образцов, полученных на основе 100%-го портландцемента ПЦ 42.5H, в сравнимых условиях в ~2 раза выше и составляет 24–66 МПа (рис. 3, кривая 2). При добавке суперпластификатора Melflux 5581F с концентрацией 0.12 мас. % было уменьшено отношение B/C до 0.25, что позволило достичь прочности 24–68 МПа в эти же сроки твердения (рис. 3, кривая 3), которая сопоставима с прочностью образцов на основе ПЦ 42.5H без добавки суперпластификатора (рис. 3, кривая 2). При увеличении концентрации суперпластификатора до 0.3 мас. % прочность образцов КМ на основе тонкодисперсной ВКЛЗ возросла до ~ 45–84 МПа, что значительно превышает прочность образцов на основе цемента (рис. 3, кривая 4).

Melflux 5581F – это поликарбоксилатный суперпластификатор, состоящий из боковых цепочек метоксиполиэтиленгликоля, прикрепленных к основной цепи полиметакриловой кислоты [17]. Механизм диспергирования с помощью Melflux 5581F считается связанным с электростатическими силами отталкивания, создаваемыми карбоксильными функциональными группами (-COO<sup>-</sup>) основной цепи на поверхности зерен цемента, и с эффектом стерического затруднения, создаваемым гидрофобными боковыми цепями метоксиполиэтиленгликоля [18]. Эффективное диспергирование тонкодисперсного вяжущего материала способствует более быстрому и полному взаимодействию компонентов при растворении и образовании новых фаз.



Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие от концентрации суперпластификатора Melflux 5581F для композитных образцов на основе тонкодисперсной ВКЛЗ при В/С = 0.25

Fig. 2. The dependence of compressive strength on the concentration of Melflux 5581F superplasticizer for composite samples based on fine-dispersed HCFA at W/B = 0.25

-401 -



Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие от времени твердения для образцов, приготовленных при B/C = 0.4 на основе тонкодисперсной ВКЛЗ (1) и на основе портландцемента ПЦ 42.5 H (2); при B/C = 0.25 на основе тонкодисперсной ВКЛЗ с добавкой суперпластификатора 0.12 % (3) и 0.3 % (4)

Фазовые превращения в КМ на основе 100%-го ВКЛЗ детально описаны ранее в работах [11, 12], и установлено, что на третьи сутки полностью прореагировали алюмоферрит кальция  $Ca_2Fe_xAl_yO_5$  и сульфат кальция  $CaSO_4$ . При этом активно образуются эттрингит  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ , карбонат кальция  $CaCO_3$ , портландит  $Ca(OH)_2$ . На 28-е сутки твердения наблюдается значительное уменьшение количества  $CaCO_3$  и образование гидратов карбоалюминатов кальция  $Ca_4Al_2(OH)_{13}(CO_3)_{0,5} \cdot 4H_2O$  и  $Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 5H_2O$  с очень низкой кристалличностью, а также значительно возрастает количество  $Ca(OH)_2$  и уменьшается содержание аморфной фазы (табл. 3). Главными новообразованными фазами являются эттрингит  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$  и гидраты карбоалюминатов кальция  $Ca_4Al_2(OH)_{13}(CO_3)_{0,5} \cdot 4H_2O$  и  $Ca_4Al_2(OH)_{13}(CO_3)_{0,5} \cdot 4H_2O$  и  $Ca_4Al_2(OH)_{12}(OH)_{13}(CO_3)_{0,5} \cdot 4H_2O$  и  $Ca_4Al_2(OH)_{12}(OH)_{12}(OH)_{13}(CO_3)_{0,5} \cdot 4H_2O$  и  $Ca_4Al_2(OH)_{12}(OH)_{12}(OH)_{12}(OH)_{13}$ 

# Влияние сульфата натрия

Одной из добавок-активаторов гидратации является сульфат натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Например, применение в качестве активатора 3-4% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> способствует увеличению активности алюмосиликатного стекла летучей золы и кальцийалюмосиликатного стекла доменного шлака в смеси с CaO в соотношении ЛЗ : CaO = 80 : 20 и ЛЗ : Шлак : CaO = 60 : 27 : 13, а также в смеси ЛЗ с ПЦ (30 : 70) [19] и ЛЗ : ПЦ = 80 : 20 [20]. С добавлением Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> протекает его реакция с Ca(OH)<sub>2</sub>, в результате которой возрастает pH раствора, что увеличивает растворение зольного и шлакового стекол и скорость пуццоланических реакций с образованием гидросиликатов и гидроалюмосиликатов кальция. Кроме того, возрастает количество гидрата CaSO<sub>4</sub>•xH<sub>2</sub>O,

Fig. 3. The dependence of compressive strength on hardening time for samples prepared at W/B = 0.4 based on fine-dispersed HCFA (1) and based on Portland cement PC 42.5 N (2); at W/B = 0.25 based on fine-dispersed HCFA with the addition of superplasticizer 0.12 % (3) and 0.3 % (4)

Таблица 3. Фазовый состав (мас. %) исходной ВКЛЗ и композитных образцов на ее основе с 0.12 % Melflux 5581F при B/C = 0.25 без добавки и с добавкой 5 %  $Na_2SO_4$  после 28 сут твердения

Фаза	Исходная ВКЛЗ	28 сут [12]	28 сут (5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )						
	Кристаллическ	кие фазы							
Ca <sub>2</sub> Fe <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> O <sub>5</sub>	16.9	-	-						
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	9.9	8.1	8.7						
CaSO <sub>4</sub>	6.5	-	-						
MgO	5.7	4.0	4.7						
а-SiO <sub>2</sub> (кварц)	5.3	5.7	5.6						
CaCO <sub>3</sub>	4.9	2.1	2.8						
CaO	4.2	2.3	2.4						
Феррошпинель	2.4	2.7	2.9						
Ca(OH) <sub>2</sub>	2.1	9.6	5.9						
Са <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> ·26H <sub>2</sub> O (эттрингит)	-	12.4	13.4						
Са <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (ларнит)	-	3.4	3.3						
Σ	57.9	50.3	49.7						
Слабоокристаллизованные и аморфная фазы									
Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>13</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0.5</sub> •4H <sub>2</sub> O	-	14.1	3.6						
$Ca_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \bullet 5H_2O$	-	5.3	-						
Аморфная фаза	42.1	30.3	46.7						
Σ	42.1	49.7	50.3						
Прочность на сжатие, МПа	-	45	49						

Table 3. The phase composition (wt. %) of the initial HCFA and composite samples based on it with 0.12 % Melflux 5581F at W/B = 0.25 without additives and with the addition of 5 %  $Na_2SO_4$  after 28 days of hardening

приводящего к образованию дополнительного эттрингита. В совокупности эти процессы способствовали увеличению прочности [19, 20].

В табл. 3 приведены данные по фазовому составу и прочности КМ на основе тонкодисперсной ВКЛЗ, полученных при В/С = 0.25, концентрации суперпластификатора 0.12 мас. % без добавки и с добавкой 5 мас. % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Из этих данных следует, что содержание эттрингита увеличилось от 12.4 до 13.4 мас. %. Более значительные изменения наблюдаются в превращении гидратов карбоалюминатов – исчезла фаза монокарбоалюмината Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O и уменьшилась от 14.1 до 3.6 мас. % фаза полукарбоалюмината Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>13</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>•4H<sub>2</sub>O, а также – в увеличении количества аморфной фазы от 30.3 до 46.7 мас. %. При этом прочность отвержденных образцов несколько увеличилась (от 45 до 49 МПа). Наиболее вероятным результатом этих превращений является образование аморфных фаз моносульфоалюмината 3CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•CaSO<sub>4</sub>•12H<sub>2</sub>O и фаз AFm общего состава [Ca<sub>2</sub>(Al,Fe) (OH)<sub>6</sub>]·X·xH<sub>2</sub>O, где в качестве X могут быть анионы OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, содержащих меньшее количество воды по сравнению с эттрингитом [5].

Из данных синхронного термического анализа (СТА) также следует, что при добавлении 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на кривых ТГ, ДТГ, ДСК наблюдаются видимые изменения, включая уменьшение



Рис. 4. Данные СТА (ТГ/ДТГ и масс-спектры H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>) для образцов, приготовленных на основе тонкодисперсной ВКЛЗ при B/C = 0.25 с добавкой суперпластификатора 0.12 мас. % (1) и дополнительной добавкой 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) при времени твердения 28 сут

Fig. 4. STA data (TG / DTG and mass spectra of  $H_2O$  and  $CO_2$ ) for samples prepared on the basis of fine-dispersed HCFA at W/B = 0.25 with the addition of superplasticizer 0.12 wt. % (1) and additional addition of 5 %  $Na_2SO_4$  (2) at the time of hardening 28 days

потерь массы во всех обозначенных интервалах температур (рис. 4) в 1.1-1.2 раза, которые означают различия в составе гидратных фаз. В частности, исчезновение точек перегиба при 195 и 362 °C в образце с  $Na_2SO_4$  связано с уменьшением содержания гидратов карбоалюминатов. Снижение массы в 1.5 раза наблюдалось в интервале дегидратации Ca(OH)<sub>2</sub> (410-520 °C), что согласуется с данными РФА (табл. 3) и означает активирующее действие  $Na_2SO_4$  на степень превращения Ca(OH)<sub>2</sub> по сравнению с бездобавочным образцом.

#### Влияние добавок-замедлителей

Самым лучшим неорганическим замедлителем для цемента является трифосфат натрия Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [8]. Он адсорбируется на поверхности частиц цемента и первых продуктов гидратации, образуя защитный слой фосфата кальция. Однако в случае ВКЛЗ добавка 1% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, напротив, ускоряет схватывание, что приводит к быстрой потере пластичности цементирующей композиции. Уменьшение концентрации Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> до 0.2 мас. % не дало ожидаемого эффекта. По-видимому, высокая плотность отрицательного заряда аниона PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> обеспечивает его более высокую активность по сравнению с карбоксильными функциональными группами (-COO<sup>-</sup>) суперпластификатора при взаимодействии с поверхностью зольных микросфер.

Известными добавками-замедлителями являются также тетраборат натрия  $Na_2B_4O_7$  и лимонная кислота  $C_6H_8O_7$  [6, 7]. Даже при близком химическом составе и относительно небольших отличиях в фазовом составе для ВКЛЗ разных источников наблюдались радикальные отличия в составе поровых растворов, особенно в содержании ионов  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$  и в соотношении образующихся гидратных фаз – эттрингита 6CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·32H<sub>2</sub>O, моносульфоалюмината кальция 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, стратлингита 2CaO· Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· SiO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O [14, 21]. Видимо, как результат влияния этих факторов для высококальциевых зол с 15 теплоэлектростанций США, близких по химическому составу (содержание CaO варьируется от 26 до 28%), показано, что прочность на 28-е сут отличалась на порядок (от 3 до 30 МПа) и наблюдалось противоречивое влияние добавки тетрабората натрия, предназначенной для регулирования твердения [22].

Испытания композитных образцов на основе тонкодисперсной ВКЛЗ с добавкой 1%  $Na_2B_4O_7$  увеличивает время схватывания в 6 раз, при этом прочность на сжатие образцов на 106-е сутки уменьшается на 12% по сравнению с бездобавочным образцом. Очень сильное замедляющее действие наблюдалось при добавке 1%  $C_6H_8O_7$  (время схватывания больше в 90 раз), при этом прочность образцов на 86-е сутки была ниже на 16% относительно образца сравнения. Эффективное регулирование времени схватывания было при концентрации  $C_6H_8O_7$  в интервале 0.1–0.3 мас. %, в котором обеспечивается увеличение времени схватывания в 2.5-20 раз при снижении прочности образцов менее 10%.

#### Заключение

Для композитного материала на основе тонкодисперсной ВКЛЗ исследовано влияние концентрации суперпластификатора Melflux 5581F на величину прочности на сжатие в интервале от 0.06 до 0.6 мас. %. Установлено, что лучшими прочностными характеристиками 45–84 МПа при различных временах твердения обладает композитный материал, полученный с добавкой 0.3 мас. % суперпластификатора Melflux 5581F при низком соотношении B/C = 0,25, что существенно превышает значения прочности на сжатие 24–66 МПа для образцов на основе портландцемента ПЦ 42.5H.

Изучено влияние добавок активаторов и замедлителей. Установлено, что при добавке 5%  $Na_2SO_4$  возрастает активность превращения  $Ca(OH)_2$ , значительно изменяется состав слабоокристаллизованных и аморфных продуктов, что несколько увеличивает прочность композитов. Изучено действие добавок-замедлителей  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2B_4O_7$  и  $C_6H_8O_7$ , среди которых  $Na_3PO_4$  не имеет эффекта для композитного материала на основе тонкодисперсной ВКЛЗ с добавкой суперпластификатора Melflux 5581F. Установлено, что наиболее эффективное регулирование замедления оказывает  $C_6H_8O_7$  (лимонная кислота) в интервале концентраций 0.1-0.3 мас. % при снижении прочности образцов примерно на 10%.

# Благодарности / Acknowledgements and Funding

Авторы выражают благодарность сотруднику ИХХТ СО РАН В.В. Юмашеву за выполнение синхронного термического анализа образцов композитного материала. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310222-4) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

We are grateful to staff members of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Krasnoyarsk) V.V. Yumashev for performing the simultaneous thermal analysis analysis.

The study was performed at the Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences within the framework of a state contract (AAAA-A17-117021310222-4) using the equipment of the Krasnoyarsk regional center of collective use of FRC KSC SB RAS.

#### Список литературы / References

1. Межгосударственный стандарт ГОСТ 24211–2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия. Москва: Стандартинформ, 2010. 16 с. [Interstate standard GOST 24211-2008. Admixtures for concretes and mortars. General specifications. Moscow: Standartinform, 2010. 16 p. (In Russ.)]

2. Lange A., Plank J. Contribution of non-adsorbing polymers to cement dispersion. *Cement and Concrete Research 2016.* Vol. 79, P. 131-136.

3. Li Z. Advanced concrete technology. New Jersey: Wiley & Sons, 2011. 506 p.

 Yoshioka K., Tazawa E., Kawai K., Enohata T. Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research 2002*. Vol. 32, P. 1507–1513.

5. Taylor H.F.W. Cement Chemistry, 2nd Edition. London: Tomas Telford, 1997. 476 p.

6. Lee T., Lee J., Kim Y. Effects of admixtures and accelerators on the development of concrete strength for horizontal form removal upon curing at 10 °C. *Construction and Building Materials 2020*. Vol. 237, article 117652.

7. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. Москва: Высшая школа, 1980. 472 с. [Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. Chemical technology of binders. Moscow: Higher school, 1980.472 с. (In Russ.)]

8. Zhang Y., Yang J., Cao X. Effects of several retarders on setting time and strength of building gypsum. *Construction and Building Materials 2020*. Vol. 240, article 117927.

9. Azimi-Pour M., Eskandari-Naddaf H., Pakzad A. Linear and non-linear SVM prediction for fresh properties and compressive strength of high volume fly ash self-compacting concrete. *Construction and Building Materials 2020.* Vol. 230, article 117021.

10. Yu J., Lu C., Leung Ch. K.Y., Li G. Mechanical properties of green structural concrete with ultrahigh-volume fly ash. *Construction and Building Materials 2017*. Vol. 147, P. 510–518.

11. Sharonova O.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. The fine high-calcium fly ash as the basis of composite cementing material. *Magazine of Civil Engineering 2019*. Vol. 91(7), P. 60–72.

12. Sharonova O.M., Kirilets V.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. Phase composition of high strength binding materials based on fine microspherical high-calcium fly ash, *Construction and Building Materials 2019.* Vol. 216, P. 525–530.

13. Акимочкина Г.В., Роговенко Е.С., Фоменко Е.В. Определение сопротивления раздавливанию и кислотостойкости узких фракций микросфер летучих зол как основы композитных материалов. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия 2020.* 13(2). С. 189-200. [Akimochkina G.V., Rogovenko E.S., Fomenko E.V. Crush and acid resistance of microsphere narrow fractions fromfly ash as the basis of composite materials, *J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020*, 13(2), P. 189-200 (In Russ.)].

14. Tishmark J.K., Olek J., Diamond S., Sahu S. Characterization of pore solutions expressed from high-calcium fly-ash-water pastes. *Fuel 2001*. Vol. 80, P. 815-819.

15. Zhao Y., Zhang J., Tian C., Li H., Shao X., Zheng C. Mineralogy and chemical composition of high-calcium fly ashes and density fractions from a coal-fired power plant in China. *Energy and Fuels 2010.* 24(2). P. 834–843.

16. Sharonova O. M., Solovyov L.A., Oreshkina N.A., Yumashev V.V., Anshits A.G. Composition of high-calcium fly ash middlings selectively sampled from ash collection facility and prospect of their utilization as component of cementing materials. *Fuel Processing and Technology* 2010. Vol. 91(6), P. 573–581.

17. Fediuk R.S., Timokhin R.A., Mochalov A.V., Otsokov K.A, Lashina I.V. Performance properties of high-density impermeable cementitious paste, *Journal of Materials in Civil Engineering* 2019. Vol. 31(4), 04019013.

18. Ferrari L., Kaufmann J., Winnefeld F., Plank J. Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions, *Cement and Concrete Research 2011*, Vol. 41, P. 1058–1066.

19. Jueshia Q., Caijun S., Zhi W. Activation of blended cements containing fly ash. *Cement and Concrete Research 2001.* Vol. 31, P. 1121–1127.

20. Donatello S., Fernandez-Jimenez A., Palomo A. Very high volume fly ash cements. Early age hydration study using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as an activator. *Journal of the American Ceramic Society 2013*. Vol. 96, P. 900–906.

21. Huang X., Wang F., Hu S., Lu Y., Rao M., Mu Y. Tishmark J.K., Olek J., Diamond S. Brownmillerite hydration in the presence of gypsum: The effect of Al/Fe ratio and sulfate ions. *Journal of the American Ceramic Society 2018*. Vol. 102, P. 5545-5554.

22. Roskos C., Cross D., Berry M., Stephens J. Identification and verification of self-cementing fly ash binder for "Green" concrete, Proc. 2011 World of Coal Ash (WOCA) conference, 9-12 May, 2011. Denver, USA.

 $\sim$   $\sim$ 

DOI: 10.17516/1998-2836-0193

УДК 691.175

# Polyolefin Composition Materials Filled with Oil Asphaltenes and their Functionalized Derivatives

Alsu M. Minzagirova<sup>\*a,b</sup>, Alfina R. Gilmanova<sup>a,b</sup>, Yulia Y. Borisova<sup>a</sup>, Dmitry N. Borisov<sup>a</sup>, Mansur F. Galikhanov<sup>b</sup>, Marat A. Ziganshin<sup>c</sup> and Mahmut R. Yakubov<sup>d</sup> <sup>a</sup>FRC Kazan Scientific Center RAS Kazan, Russian Federation <sup>b</sup>Kazan National Research Technological University Kazan, Russian Federation <sup>c</sup>Kazan Federal University Kazan, Russian Federation <sup>d</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry FRC Kazan Scientific Center RAS Kazan, Russian Federation

# Received 09.05.2020, received in revised form 17.08.2020, accepted 05.09.2020

*Abstract.* In this work, composite materials based on LLDPE and asphaltenes, their functionalized derivatives, and an industrial residue of solvent deasphalting oftar were investigated. Physicomechanical, thermal and electret properties of composite materials were studied. The behavior of the compositions during melting and crystallization was studied by DSC, and crystallinity degree was calculated. The dispersion of oil fillers in a polymer matrix was investigated using SEM.

Keywords: LLDPE, filler, composition, heavy oil residues, asphaltenes, sulfonation, properties.

*Citation*: Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Borisova Yu.Y., Borisov D.N., Galikhanov M.F., Ziganshin M.A., Yakubov M.R. Polyolefin composition materials filled with oil asphaltenes and their functionalized derivatives, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 408-417. DOI: 10.17516/1998-2836-0193

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: alsu.minzagirova@mail.ru

# Полиолефиновые композиционные материалы, наполненные нефтяными асфальтенами и их функционализированными производными

А.М. Минзагирова<sup>а,б</sup>, А.Р. Гильманова<sup>а,б</sup>, Ю.Ю. Борисова<sup>а</sup>, Д.Н. Борисова<sup>а</sup>, М.Ф. Галиханов<sup>6</sup>, М.А. Зиганшин<sup>в</sup>, М.Р. Якубов<sup>г</sup> <sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» Российская Федерация, Казань <sup>б</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет Российская Федерация, Казань <sup>в</sup>Казанский федеральный университет Российская Федерация, Казань <sup>г</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН Российская Федерация, Казань

Аннотация. В данной работе исследованы композиционные материалы на основе ЛПНП и асфальтенов, их функционализированных производных и промышленного остатка сольвентной деасфальтизации гудрона. Были изучены физико-механические, термические и электретные свойства композиционных материалов. Методом ДСК изучено поведение композиций при плавлении и кристаллизации, рассчитана степень кристалличности. С помощью СЭМ исследована дисперсия нефтяных наполнителей в полимерной матрице.

*Ключевые слова*: ЛПНП, наполнители, композиционные материалы, тяжелые нефтяные остатки, асфальтены, сульфирование, свойства.

Цитирование: Минзагирова, А.М. Полиолефиновые композиционные материалы, наполненные нефтяными асфальтенами и их функционализированными производными / А.М. Минзагирова, А.Р. Гильманова, Ю.Ю. Борисова, Д.Н. Борисов, М.Ф. Галиханов, М.А. Зиганшин, М.Р. Якубов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 408-417. DOI: 10.17516/1998-2836-0193

## Introduction

Heavy oils and industrial oil residues in increased quantities contain asphaltenes – polycondensed high molecular weight heteroatomic compounds that complicate oil production and refining processes. At the same time, due to their structural features, they can be used to obtain a large amount of valuable materials. Nowadays, it is known that ion exchangers, sorbents, catalysts and various carbon materials can be obtained based on asphaltenes [1-6]. Asphaltenes are also actively used for filling polymers and obtaining various composites [7-9]. However, asphaltenes have a threshold concentration, the excess

of which leads to the formation of small agglomerates that are sources of stress in composite materials [8, 9]. To improve the filling of polymeric materials, the compatibility of asphaltenes with the polymer matrix must be ensured.

Earlier, through the example of HDPE compositions with oil fillers it was shown that the combined use of asphaltenes and resins, as well as in the composition of industrial oil residues of solvent deasphalting (RSDA) of tar, is optimal for high dispersion in a polymer matrix [10]. Another way to improve the dispersion of the filler in the polymer matrix can be the modification of asphaltenes – the introduction of functional groups into their structure.

A simple method of asphaltenes functionalization is the effect of strong acids (sulfuric, nitric, etc.). Thus, the interaction of sulfuric acid with asphaltenes leads to the formation of not only sulfonic acid, but also hydroxyl and carboxyl groups [3, 8].

The work objective was to study the complex of properties of LLDPE compositions with oil fillers. The fillers were asphaltenes isolated from the tar, their functionalized derivatives and industrial residue of solvent deasphalting (RSDA) of tar. First, the physical and mechanical properties of polyethylene compositions, and the dispersion of fillers in the polymer matrix (by SEM) were estimated. Then the DSC method was used to study their behavior during melting and crystallization, as well as the change in the crystallinity degree. The effect of fillers on the electret properties of LLDPE was evaluated.

#### Experimental

# Materials

As a polymer matrix in the composite material LLDPE of the 5118QM grade (PJSC "Nizhnekamskneftekhim") and oil fillers: RSDA, asphaltenes, sulfonated asphaltenes were used. RSDA is the industrial residue of propane-butane deasphalting of tar from PJSC ANK BashNeft Refinery Complex (Bashneft-Novoil).

Asphaltenes were extracted from the tar produced by PJSC TATNEFT (JSC TANECO) by precipitation using 20-fold excess of hexane, followed by filtration and extraction by hexane from coprecipitated resins and oils in a Soxhlet apparatus.

Sulfonation of asphaltenes (S-asphaltenes) was carried out as follows. A portion of asphaltenes (1 g) was dissolved in 100 ml of benzene until complete dissolution and formation of a homogeneous solution. Then a 20-fold excess of sulfuric acid, concentrated by weight, was poured and sulfonation was carried out at a temperature of 80 °C for 4 hours. Afterwards, an excess of water was added and the product was filtered off and dried.

#### Methods and equipment

Elemental composition was determined using a CHNS-O Euro EA3028-HT-OM analyzer (EuroVector).

Infrared (IR) spectra of the compounds were recorded in the range of 4000-400 cm<sup>-1</sup> on a Vector-22 IR-Fourier spectrometer (Bruker) with the optical resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. Samples were prepared in tablets with KBr (Acros Organics 206391000). To study the structural and group composition of samples, spectral coefficients were calculated: Al= $D_{1450}/D_{1600}$  (aliphaticity), Ar= $D_{1600}/D_{720+1380}$  (aromaticity), Cn= $D_{1600}/D_{740+860}$  (degree of condensation), Ox =  $D_{1700}/D_{1600}$  (degree of oxidation), Sl =  $D_{1030}/D_{1600}$  (degree of sulfonation), Hd =  $D_{3425}/D_{1600}$  (hydroxylity).

The preparation of the composition was carried out in the melt at the laboratory station Plastograph EC (Brabender, Germany) with adjustable electric heating at a temperature of 180 °C and a rotor speed of 50–150 rpm for 300 seconds. Fillers were introduced into the polymer matrix in an amount of 2.5; 5; 7.5%wt. Samples in the form of plates were made on a GT-7014-H10C thermo-hydraulic press (Gotech, Taiwan): the composition was heated to  $180\pm5$  °C, then pressure was applied, and after exposure under pressure (3 min), the samples were cooled without relieving pressure.

Tensile strength (TS), Elongation at break ( $\epsilon$ ), and Yield strength ( $\sigma$ ) of the compositions were determined according to ISO 527-2:2012 on an Inspect mini tensile machine. The melt flow rate (MFR) of polyethylene and its compositions was determined on an IIRT-5M plastometer at 190 °C and the load of 2.16 kgs.

The scanning electron microscope Hitachi Tabletop Microscope TM-1000 with a solid-state backscattered electron detector at an accelerating voltage of 15 kV was used.

The DSC experiments were performed using the DSC204 F1 Phoenix differential scanning calorimeter (Netzsch, Germany) in an argon atmosphere (flow rate 150 mL min<sup>-1</sup>) with the heating/ cooling rate of 10 K min<sup>-1</sup>. DSC was calibrated according to the manufacturer's recommendations by measuring six standard compounds (Hg, In, Sn, Bi, Zn, and CsCl). The 40  $\mu$ L aluminum crucibles sealed with a pierced lid having a hole of 0.5 mm hole were used. Before the experiment, aluminum crucibles were annealed at 473 K for 30 min. For experiments, 14-20 mg samples of polymer were used. The degree of crystallinity X<sub>cryst</sub> was calculated by division of the melting enthalpy of PE specimen,  $\Delta$ H<sub>m</sub>, by the melting enthalpy of PE with 100% crystallinity. It is suggested that the melting enthalpy of 100% crystalline PE is 293 J/g [10].

The plates (2 mm) were electrified in a corona discharge field using an electrode consisting of 196 pointed needles equally spaced in an area of 49 cm<sup>2</sup> in the form of a square. The distance between the plate and the electrode was 20 mm, the voltage supplied to the corona electrode was 30 kV, and the polarization time was 30 sec. Before electretization, the plates were preheated in a furnace to 90-100 °C.

The surface potential  $V_s$ , the effective surface charge density  $\sigma_{ef}$ , and the electric field strength E of the samples were measured by the method of periodic shielding of the receiving electrode using an IPEP-1 electrostatic field meter located at a distance of 2 cm from the surface of the electret.

# **Results and discussion**

*Characterization of oil fillers.* Asphaltenes in their pure state are not readily available industrial products, but they are concentrated in the residual heavy products of oil refining, such as tar. The study of the structure of asphaltenes, isolated from tar and their functionalized derivatives, according to elemental analysis (Table 1) and IR spectroscopy (Table 2) showed that the following structural group changes occur: a decrease in aliphaticity (Al), an increase in aromaticity (Ar), condensation degree (Cn), oxidation degree (Ox), sulfonation degree (Sl) and hydroxylity (Hd). That is, in S-asphaltenes, the content of -OH and C=O, S=O groups increases and the structure becomes more condensed in comparison with initial asphaltenes.

On an industrial scale, a source with a high content of asphaltenes is RSDA – a residual product of solvent deasphalting of tar after separation of deasphalted oil (DAO) [11, 12]. RSDA, in addition to asphaltenes (13.7%wt.), also contains resins (40.7%wt.), saturated and aromatic hydrocarbons
Sample					
Sample	С	Н	Ν	S	H/C
RSDA	83.78	9.62	0.25	5.17	1.38
asphaltenes	85.07	7.80	2.04	2.47	1.10
S-asphaltenes	61.06	4.60	0.80	9.72	0.90

Table 1. Elemental composition of oil fillers

Table 2. Structural-group composition of oil fillers according to FTIR data

Sample	Al	Ar	Cn	Ox	Sl	Hd
RSDA	3.35	0.37	0.95	0.32	0.63	0.96
asphaltenes	2.0	0.6	1.0	0.3	0.6	0.33
S-asphaltenes	1.05	0.86	1.3	0.48	1.03	0.88

(45.6%wt.) [10]. Elemental analysis data and structural characteristics of RSDA are presented in Tables 1 and 2.

*Physicomechanical properties and SEM observations.* The introduction of oil fillers into the LLDPE matrix in all cases leads to an increase in the tensile strength TS of materials (Table 3). The best result is demonstrated by polyethylene compositions with RSDA. Figure 1 shows the dispersion of filler particles in the LLDPE matrix and inhomogeneities of some particles are visible for samples filled with asphaltenes (1c) and S-asphaltenes (1d). According to SEM studies, the LLDPE composition with RSDA has the best dispersion in the polymer matrix.

The good dispersion of the samples with RSDA and the increase in the strength of the material can be explained by the plasticizing effect of resins, which are part of the filler and contribute to the better distribution of asphaltenes in the polymer matrix [10].

An increase in the elongation at break  $\varepsilon$  (Table 3) occurs for almost all polyethylene compositions, except for samples with S-asphaltenes. With the introduction of 7,5%wt. S-asphaltenes in LLDPE material becomes more brittle with lower elongation at break, while the yield strength  $\sigma$  is increased. Although for all other compositions the  $\sigma$  value is somewhat underestimated in comparison with the initial LLDPE.

MFR characterizes the viscosity of melts, and the indicator is used to select the technology for polymer processing. The introduction of RSDA into LLDPE leads to a slight increase in MFR, and, consequently, to a decrease in the melt viscosity. This can be explained by the presence of resinous substances in the filler, which reduce the internal friction of molecules and increase the plasticity of the material.

The introduction of asphaltenes into LLDPE leads first to a decrease in the viscosity of the polymer melt (2.5%wt. of a filler), and then to an increase (5 and 7.5%wt. of a filler). The introduction of S-asphaltenes leads to a significant increase in the viscosity of the polymer melt at all degrees of filling. This increase is presumably associated with the formation of rigid particles in the transitional layer of the melt with a reduced mobility, as a result of which the movement (flow) of molecules is impeded.



Fig. 1. SEM images of cross-sectional of LDPE (a) and composition with 7.5%wt. of fillers (RSDA (b), asphaltenes (c) and S-asphaltenes (d))

Sample	TS, MPa	ε, %	σ, MPa	MFR, g/10 min
LLDPE	10.2	582.4	7.6	1.89
LLDPE + RSDA				
2.5%wt.	18.9	719.8	7.3	1.96
5%wt.	17.4	697.2	6.9	2.1
7.5%wt.	18.3	768.1	6.7	2.2
LLDPE + asphaltenes				
2.5%wt.	15.5	582.7	7.3	1.91
5%wt.	17.1	637.6	7.2	1.73
7.5%wt.	17.1	687.1	6.9	1.7
LLDPE + S-asphaltenes				
2.5%wt.2	14.4	537.4	7.5	0.51
5%wt.	14.3	559.6	7.5	1.21
7.5%wt.	13.7	497.5	7.9	1.7

Table 3. Physicomechanical properties of LLDPE and compositions with oil fillers

*Thermal properties.* To study the melting behavior of LLDPE and all of its compositions, DSC thermograms were recorded, and results obtained at the maximum filling (7.5%wt.) are presented in Fig. 2. Peak melting temperatures  $T_m$  and total heat of melting  $\Delta H_m$  obtained from the DSC curves for all samples are shown in Table 4. As seen, all curves are similar, and melting temperature for all



Fig. 2. DSC thermograms of LLDPE (PE) and its composites with 7.5%wt. of oil filler (PE1.3 – RSDA, PE2.3 – asphaltenes, PE3.3 – S-asphaltenes) obtained during heating (a) and cooling (b)

Sample	T <sub>m</sub> , ⁰C	$\Delta H_m$ , J/g	T <sub>C</sub> , ⁰C	$\Delta H_{cryst}, J/g$	X <sub>cryst</sub> , %
LLDPE	127.9	121.2	105.4	83.9	41.36
LLDPE +RSDA					
2.5%wt.	127.4	115.0	105.6	78.58	39.25
5%wt.	127.1	116.5	105.8	80.57	39.76
7.5%wt.	127.3	109.5	105.8	78.34	37.37
LLDPE + asphaltenes					
2.5%wt.	126.1	116.8	107.1	77.27	39.86
5%wt.	127.5	120.2	105.8	84.48	41.02
7.5%wt.	130.4	114.9	103.5	78.03	39.21
LLDPE + S-asphaltenes					
2.5%wt.	128.0	102.5	105.4	77.65	34.98
5%wt.	127.8	107.8	104.2	75.94	36.79
7.5%wt.	127.2	108.7	104.8	80.55	37.10

Table 4. Results from DSC measurements,  $T_m$  melting peak temperature,  $T_c$  crystallization peak temperature,  $\Delta H_m$  total heat of melting,  $\Delta H_c$  total heat released during crystallization,  $X_{cryst}$  degree of crystallinity

samples is approximately the same – 127.5 °C, except for the sample filled with 7.5%wt. of asphaltenes (PE2.3 in Fig. 2), where the largest increase in  $T_m$  to 130.4 °C is observed. The lowest values of  $\Delta H_m$  and crystallinity degree  $X_{cryst}$  are observed for LLDPE samples filled with 2.5%wt. of S-asphaltenes (Table 4).

Crystallization of the samples was also recorded upon cooling from the melt. The results are shown in Figure 2 and Table 4. Fig. 2 shows that the crystallization peak temperature is slightly shifted to lower values with the addition of 7.5%wt. of asphaltenes (PE 2.3). This means that asphaltenes have little nucleating effect on LLDPE crystallization. In general, for all filled polyethylenes, there is a decrease in total heat released during crystallization  $\Delta H_c$ , due to the lower crystallinity  $X_{cryst}$  of the compositions compared to the initial LLDPE.

*Electret properties.* Polymeric materials have a number of properties important for electronics. They have a low specific weight, are easily processed and are chemically inert. Most polymers are insulators, so they are widely used as dielectrics and insulating materials. There is a possibility to

create an electret state for dielectric polymers – to obtain an electret. Electrets can generate constant, relatively high electric fields for a long time without any additional power supplies and high-voltage converters [13].

It is important to study the electrical properties of polyethylene compositions with petroleumderived dispersed fillers. It is known from the literature [14] that, due to the ability to absorb visible light, asphaltenes can be used as dyes to create dye sensitized solar cells (DSSC), where asphaltenes are a light absorber and photoreceptor sensitizing the conductor. Also, it should be noted that asphaltene fractions are a strong electron donor and acceptor. The paramagnetic phase of asphaltenes can be used as available semiconductors for nanoelectronics [15].

The compositions were electreted using the corona discharge method. It was found that the introduction of fillers such as RSDA, asphaltenes, and S-asphaltenes mainly leads to an increase in the electret properties, expressed on the graph by the surface potential index V (Fig. 3). Changes in the indicators of the effective surface charge density  $\sigma_{ef}$  and the electric field strength E occur similarly to the change in the surface potential. It was found that compositions filled with sulfonated asphaltenes are characterized by the ability to accumulate and maintain a charge, especially at a filling degree of 7.5%wt. (Fig. 3).



Fig. 3. The dependence of the surface potential on the storage time

An increase in electret properties upon the introduction of fillers into a polyethylene matrix is associated with the appearance of new structural elements capable of acting as traps for injected charge carriers [16]. It is believed that charge traps can be chemically active impurities, specific surface defects, adsorbed molecules, differences in the order of arrangement of molecules on the surface and in the volume. The phase boundary is characterized by a denser packing of polymer chains, retardation

of molecular mobility, and the presence of energetically deeper traps for charge carriers in comparison with the polymer matrix outside the boundary layer [17].

#### Conclusion

The study of LLDPE compositions with oil fillers showed that the industrial product RSDA, containing asphaltenes and resins, is optimal for polymer filling. With the use of sulfuric acid functionalized asphaltenes, a significant increase in the electret properties of LLDPE is noted. These features are favorable for creating new highly stable electret materials based on them.

#### Acknowledments

The work was carried out within the framework of the state assignment of FRC Kazan Scientific Center of RAS. The authors thank the staff of the Distributed Collective Spectral-Analytical Center for Studying the Structure, Composition, and Properties of Substances and Materials of the Federal Research Center Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences for the conducted studies.

#### References

1. Chen F., Zhu Q., Li S., Xu Z., Sun X., Zhao S. The function of poly aromatic nuclei structure for adsorption of vanadyl/nickel etioporphyrin on asphaltene/graphene. *Fuel Processing Technology* 2018. Vol. 174, P. 132 – 141.

2. Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubov M.R. Thermal stability and sorption properties of asphaltene sulfocathionites. *Petroleum Science and Technology 2018*. Vol. 36(22), P. 1837-1842.

3. Foss L.E., Shabalin K.V., Musin L.I., Nagornova O.A., Salikhov R.Z., Borisov D.N., Musin R.Z., Yakubov M.R. Synthesis of Asphaltene-Base ongly Acidic Sulfonated Cation Exchangers and Determination of Their Catalytic Properties in the 2,2-Dimethyl-1,3-Dioxolane Synthesis Reaction. *Petroleum Chemistry 2020.* Vol. 60(6), P. 709–715.

4. Camacho-Bragado G.A., Santiago P., Marin-Almazo M., Espinosa M., Romero E.T., Murgich J., Rodrigues Lugo V., Lozada-Cassou M., Jose-Yacaman M. Fullerenic structures derived from oil asphaltenes. *Carbon 2002*. Vol. 40(15), P. 2761-2766.

5. Wang X., Guo J., Yang X., Xu B. Monodisperse carbon microspheres synthesized from asphaltene. *Materials Chemistry and Physics 2009*. Vol. 113(2-3), P. 821-823.

6. Atta A.M., Abdullah M., Al-Lohedan H.A., Mohamed N.H. Novel superhydrophobic sand and polyurethane sponge coated with silica/modified asphaltene nanoparticles for rapid oil spill cleanup. *Nanomaterials 2019.* Vol. 9(2), P. 187.

7. Wu H., Thakur V.K., Kessler M.R. Novel low-cost hybrid composites from asphaltene/SBS tri-block copolymer with improved thermal and mechanical properties. *Journal of materials science* 2016. Vol. 51(5), P. 2394-2403.

8. Ignatenko V.Y., Kostyuk A.V., Kostina J.V., Bakhtin D.S., Makarova V.V., Antonov S.V., & Ilyin S.O. Heavy crude oil asphaltenes as a nanofiller for epoxy resin. *Polymer Engineering & Science* 2020. Vol. 60, P. 1530-1545.

9. Siddiqui M.N. Preparation and properties of polypropylene-asphaltene composites. *Polymer Composites 2017*. Vol. 38(9), P. 1957-1963.

10. Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Galikhanov M.F., Borisov D.N., Yakubov M.R. Heavy Oil Residues: Application as a Low-Cost Filler in Polymeric Materials. *Civil Engineering Journal 2019.* Vol. 5(12), P. 2554-2568.

11. Castañeda L.C., Muñoz J.A.D., Ancheyta J. Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum. *Fuel 2012*. Vol. 100, P. 110-127.

12. Ahn S., Shin S., Im S. I., Lee K.B., Nho N.S. Solvent recovery in solvent deasphalting process for economical vacuum residue upgrading. *Korean Journal of Chemical Engineering 2016*. Vol. 33(1), P. 265-270.

13. Gorokhovatskii Yu.A. The electret effect and its application. *Soros Educational Journal 1997*. Vol. 8, P. 92-98.

14. Deemer E.M., Chianelli R.R. Novel Applications with Asphaltene Electronic Structure. *Modified Asphalt 2018*. Vol. 3, P. 41-59.

15. Dolomatov M.Y., Petrov A.M., Bakhtizin R.Z., Dolomatova M.M., Khairudinov I.R., Shutkova S.A., Paymurzina N.K. Asphaltenes as new objects for nanoelectronics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2017*, V. 195 (1), P. 1-4.

16. Galikhanov M.F. Coronoelectrets manufactured of the polyethylene based composites. *Inorganic Materials: Applied Research 2008.* Vol. 7, P. 15-29.

17. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets in engineering: fundamentals and applications. New York: Springer Science and Business Media, 2013. 280 p.

DOI: 10.17516/1998-2836-0194

УДК 542.61; 546.633

# **Extraction of Scandium Halides with Mixtures** of Tributylphosphate and Molecular Iodine

Vladimir I. Kuzmin\*, Anna A. Kuzmina, Sergey N. Kalyakin and Marina A. Mulagaleeva

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 04.06.2020, received in revised form 08.07.2020, accepted 09.09.2020

Abstract. The extraction of scandium chlorides, bromides and iodides from aqueous solutions with mixtures of tributyl phosphate (TBP) and molecular iodine was studied. Extraction of scandium halides using TBP with the addition of iodine increases by more than 100 times. Salt distribution coefficients increase in the series ScCl<sub>3</sub> <ScBr<sub>3</sub> <ScI<sub>3</sub>. The composition of the complexes was determined by isotherms of extraction and electrical conductivity of the organic phase. For chloride and bromide systems, compounds are formed with the ratio  $ScX_3$ :  $I_2 = 1:1$  or 1:2, depending on the iodine concentration; for iodide systems, the formation of a solvate with the ratio  $ScI_3:I_2 = 1:4$  is established. The recovered compounds decompose into ions in the organic phase. When iodine is added to TBP, the extraction of all metal halides also increases with a predominant increase in the extraction of low charged alkali metal cations.

Keywords: extraction, scandium, chlorides, bromides, iodides, tributyl phosphate, iodine, ionic dissociation.

Citation: Kuzmin V.I., Kuzmina A.A., Kalyakin S.N., Mulagaleeva M.A. Extraction of scandium halides with mixtures of tributylphosphate and molecular iodine, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 418-429. DOI: 10.17516/1998-2836-0194

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0). Corresponding author E-mail address: kuzmin@icct.ru

# Экстракция галогенидов скандия смесями трибутилфосфата и молекулярного йода

## В.И. Кузьмин, А.А. Кузьмина, С.Н. Калякин, М.А. Мулагалеева Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Красноярск, Российская Федерация

Аннотация. Изучена экстракция хлоридов, бромидов и йодидов скандия из водных растворов смесями трибутилфосфата (ТБФ) и молекулярного йода. Извлечение галогенидов скандия с использованием ТБФ при добавлении йода увеличивается более чем в 100 раз. Коэффициенты распределения солей растут в ряду ScCl<sub>3</sub> <ScBr<sub>3</sub> <ScI<sub>3</sub>. Состав комплексов определяли по данным изотерм экстракции и электропроводности органической фазы. Для хлоридных и бромидных систем образуются соединения с отношением ScX<sub>3</sub>:I<sub>2</sub> =1:1 или 1:2, в зависимости от концентрации йода, для йодидных – установлено образование сольвата с отношением ScI<sub>3</sub>:I<sub>2</sub> =1:4. Извлекаемые соединения диссоциируют на ионы в органической фазе. Когда в ТБФ добавляют йод, экстракция всех галогенидов металлов также увеличивается с преимущественным ростом извлечения низкозарядных катионов щелочных металлов.

*Ключевые слова*: экстракция, скандий, хлориды, бромиды, йодиды, трибутилфосфат, йод, ионная диссоциация.

Цитирование: Кузьмин, В.И. Экстракция галогенидов скандия смесями трибутилфосфата и молекулярного йода / В.И. Кузьмин, А.А. Кузьмина, С.Н. Калякин, М.А. Мулагалеева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 418-429. DOI: 10.17516/1998-2836-0194

#### Введение

Фосфорорганические нейтральные экстрагенты широко используют в производственной практике для экстракционного извлечения и разделения металлов. Наиболее известным из них является трибутилфосфат (ТБФ). Диапазон извлечения металлов из растворов этим экстрагентом очень широк, и, в частности, для хлоридных сред величины коэффициентов распределения металлов различаются до 10<sup>7</sup> раз [1]. Вместе с тем, значительное большинство хлоридов извлекается ТБФ с невысокими величинами коэффициентов распределения. С целью повышения экстракционной способности фосфорорганических реагентов разработаны и используются фосфонаты и фосфиноксиды различного строения. Замещение групп-OR на углеводородный радикал -R обеспечивает повышение основности экстрагента и его экстракционной способности. Рост извлечения металлов при этом весьма значителен, что позволяет, например, экстрагировать фосфиноксидами скандий из сернокислых растворов [2]. Для хлорида скандия при переходе от ТБФ к диизооктилметилфосфонату (ДИОМФ) и фосфиноксиду разнорадикальному (ФОР) извлечение увеличивается, соответственно, в 10 и 100 раз [3].

Ранее нами было установлено, что извлечение хлорида скандия можно существенно повысить при использовании непосредственно трибутилфосфата при добавлении в органическую фазу молекулярного йода [4, 5]. Повышение извлечения хлоридов в этом случае достигается за счет взаимодействия йода с хлорид-ионом экстрагируемого соединения с образованием в органической фазе комплексных соединений, содержащих в своем составе гидрофобные анионы  $CII_2^-$  и  $Cl(I_2)_2^-$ . Образование различных полигалогенидов и интерполигалогенидов хорошо известно и исследовано. Последний обзор по этому классу соединений представлен в работе [6]. Высокая избирательность извлечения скандия смесями ТБФ с йодом создает перспективы ее практического использования для выделения скандия из хлоридных технологических растворов сложного состава и отделения его от ряда примесей, в частности, редкоземельных металлов. Реэкстракция хлорида скандия в этой системе достигается обработкой органической фазы водой. Йод в данных условиях остается в органической фазе.

Очевидно, что при решении проблемы повышения коэффициентов распределения хлоридов скандия одним или другим путем экстракционные системы будут существенно отличаться по химизму, параметрам извлечения скандия, а соответственно, и своим технологическим возможностям.

В настоящей работе рассмотрена и сопоставлена экстракция других галогенидов скандия смесями ТБФ и йода. Следовало ожидать, что при переходе от хлоридных к бромидным и йодидным растворам извлечение скандия будет существенно возрастать. В перспективе это можно использовать для разработки нового процесса извлечения скандия из растворов без высаливателя в виде йодида при регулировке соотношения йодид-ион/йод за счет окислительновосстановительных реакций.

#### Материалы и методика эксперимента

В работе использовали трибутилфосфат, гептан, йод, минеральные кислоты и их соли квалификации "х.ч." и "ч.д.а". Трибутилфосфат и гептан предварительно выдерживали 2-3 ч с молекулярным бромом (около 0,1 моль/л) и отмывали раствором гидроксида натрия.

Бромид и йодид скандия получали растворением оксида скандия в избытке соответствующих кислот с последующей отгонкой воды и летучих кислот до образования кристаллогидратов. Перед использованием йодистоводородной кислоты ее предварительно очищали от примесей молекулярного йода – продукта окисления кислоты кислородом воздуха, продувкой сероводорода с последующим отделением выделившейся серы фильтрацией. Для исключения влияния на экстракцию хлорида и бромида скандия примесей йодид-иона в водные растворы добавляли небольшое количество HIO<sub>3</sub> (до 0,002 моль/л).

Исходную органическую фазу готовили растворением навесок молекулярного йода в растворе трибутилфосфата в гептане. Для предотвращения возможных фотохимических реакций приготовленный экстрагент хранили в темноте. Экстракцию проводили при температуре 25 °C в течение 5 мин. Предварительно показано, что равновесие в системе достигается за 2-3 мин контакта фаз.

Концентрацию скандия в растворах в основном определяли спектрофотометрическим методом или комплексонометрическим титрованием с использованием ализарина С. В присутствии других металлов растворы анализировали масс-спектрометрическим (ICP-MS Agilent 7500А) методом. Содержание хлорид-иона устанавливали аргентометрическим титрованием водных растворов с хроматом калия в качестве индикатора. При определении концентрации солей в органической фазе их предварительно реэкстрагировали избытком 0,05 моль/л раствора тиосульфата натрия с последующим анализом водных растворов.

Удельную электропроводность органических растворов измеряли с использованием лабораторного анализатора жидкости «Анион 4100».

#### Результаты и их обсуждение

Извлечение хлорида скандия смесями ТБФ и молекулярного йода, как было установлено нами ранее [5], сопровождается значительной электролитической диссоциацией экстрагируемого соединения. Процесс протекает по межфазной реакции (1) или более сложному процессу с образованием дисольватных комплексов йода с хлорид-ионом –  $[Cl(I_2)_2]^{-}$ , а также ионных тройников- {(ClI2)<sup>-</sup>-[(Sc <sub>p+1</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>+</sup>(ClI<sub>2</sub>)<sup>-</sup>]}<sup>-</sup> или

$$\{ [(Sc_{p+1}Cl_2)^+(ClI_2)^-](Sc_{p+1}Cl_2)^+ \}^+ .$$
  
Sc<sup>3+</sup><sub>(B)</sub> + 3Cl<sup>-</sup><sub>(B)</sub> + mL<sub>(0)</sub> + L·I<sub>2(0)</sub>  $\leftrightarrow [ScL_{m+1}Cl_2]^+_{(0)} + [ClI_2]^-_{(0)};$  (1)

здесь и далее подстрочные индексы <sub>(в)</sub> и <sub>(о)</sub> обозначают принадлежность компонента к водной и органической фазам соответственно; L – молекула ТБФ.

Диссоциация экстрагируемого соединения на ионы в органическом растворителе с небольшой диэлектрической проницаемостью (6,8 при 25 °C для 100% ТБФ) факт не совсем обычный и обусловлен, очевидно, образованием в органической фазе неустойчивых сольваторазделенных пар крупных ионов.

Несмотря на значительное повышение коэффициентов распределения хлорида скандия при добавлении к ТБФ йода, глубокого извлечения металла можно достичь только в присутствии высаливателей – хлоридов слабо экстрагируемых веществ, которые обеспечивают сдвиг экстракционного равновесия (1) вправо за счет роста активности хлорид-иона в водной фазе. Для бромидных и йодидных солей скандия можно ожидать повышения извлечения из-за более высокой устойчивости и гидрофобности комплексов йода с бромид- и йодид-ионами по сравнению с хлорид-анионом.

Это действительно имеет место. На рис. 1 приведены изотермы экстракции всех трех галогенидов скандия. Извлечение для этих солей проводили без добавления высаливателя. Для сравнения на этом же рисунке отражены изотермы экстракции галогенидов скандия ТБФ без добавок йода. Из полученных данных видно, что извлечение солей трибутилфосфатом существенно возрастает в присутствии в органической фазе йода и этот эффект значительно увеличивается при переходе от ScCl<sub>3</sub> к ScBr<sub>3</sub> и еще более к ScI<sub>3</sub>. Так, если при извлечении хлорида скандия величина его коэффициента распределения составляет около 0,05, то для бромида скандия она возрастает до 1, для йодида – более 10. Общий рост коэффициентов распределения галогенидов, обусловленный добавлением йода, превышает 100.

Полученная изотерма для йодида скандия имеет характерный излом, свидетельствующий о значительных изменениях состава равновесной системы. Этот перегиб зависимости приблизительно соответствует образованию комплексов с отношением  $ScI_3:I_2 = 1:4$ . Для аналогичной системы с хлоридами в области их высоких концентраций в водной фазе это отношение при-



Рис. 1. Изотермы экстракции галогенидов скандия смесью 80 %(об.) ТБФ в гептане и 0,15 моль/л йода: 1 – ScI<sub>3</sub>; 2 – ScBr<sub>3</sub>; 3 – ScCl<sub>3</sub>

ближается к 1:2 и адекватно описывается образованием легко диссоциируемых ионных пар  $[ScCl_2L_p]^+[Cl(I_2)_2]^-$  по реакции (1) [5]. В этом случае хлорид-ионы, входящие во внутреннюю координационную сферу комплекса скандия, не образуют ассоциатов с йодом. Для йодида скандия очевидно, что все три галогенидных аниона соли могут быть сольватированы йодом с образованием комплексов Sc(XI\_2)\_3·L\_p. Присоединение четвертой молекулы йода, четко проявляющееся на изотерме для йодида скандия, может быть объяснено образованием диссоциирующей на ионы сольвато-разделенной пары типа  $[ScL_{m+1}(I_3)_2]^+(I_3)^-$  по реакции (2) и сольватацией аниона I<sub>3</sub><sup>-</sup> еще одной молекулой йода (3):

$$ScL_{m}(I_{3})_{3} + L \leftrightarrow [ScL_{m}(I_{3})_{2}]^{+}(I_{3})^{-}$$
$$[ScL_{m}(I_{3})_{2}]^{+}(I_{3})^{-} \leftrightarrow [ScL_{m}(I_{3})_{2}]^{+} + I_{3}^{-};$$
(2)

$$I_3^- + I_2 \leftrightarrow [I(I_2)_2]^-. \tag{3}$$

Образование дисольватов йода с галогенид-анионами хорошо известно и описано ранее [7]. В экстракционных системах оба типа комплексов обнаружены при исследовании экстракции бромидов лития и натрия смесями ТБФ с йодом [8]. Так, было установлено, что изотерма экстракции бромида лития смесью ТБФ с йодом, как и для йодида скандия, имеет четко выраженный перегиб, который однозначно свидетельствует об образовании дисольвата йода типа LiL<sub>p</sub>Br(I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. В то же время в условиях недостатка йода в этой системе преобладают моносольваты – LiL<sub>p</sub>Br(I<sub>2</sub>), что было установлено по данным измерений электропроводности растворов бромида лития в ТБФ при добавлении в органическую фазу молекулярного йода.

При экстракции из хлоридно-йодидных сред система усложняется и для нее можно наблюдать образование смешанных галогенидных комплексов. Изотерма извлечения скандия

Fig. 1. Isotherms of the extraction of scandium halides with a mixture of 80 % (vol.) TBP in heptane and 0.15 mol/l iodine:  $1 - ScI_3$ ;  $2 - ScBr_3$ ;  $3 - ScCl_3$ 



Рис. 2. Изотермы экстракции скандия смесью 80 %(об.) ТБФ в гептане и 0,15 моль/л йода:  $1 - ScI_3 - 0.05$  моль/л;  $ScCl_3 \sim var$ ;  $2 - ScCl_3 \sim var$ . Соотношение объемов фаз  $V_{(0)}$ : $V_{(B)}$ =1:1

Fig. 2. Isotherms of scandium extraction with a mixture of 80 % (vol.) TBP in heptane and 0.15 mol / l iodine: 1 - ScI3 - 0.05 mol / L;  $ScCI3 \sim var$ ;  $2 - ScCI3 \sim var$ . The ratio of volumes of phases V (o): V (in) = 1: 1

из раствора хлорида скандия в присутствии небольшой добавки йодида скандия (0.05 моль/л) приведена на рис. 2 (зависимость 1). Для сравнения там же дана изотерма экстракции чистого хлорида скандия (зависимость 2). Из приведенных данных видно, что для хлоридной системы (зависимость 2) при насыщении скандием ТБФ, содержащего 0.15 моль/л йода, содержание металла в органической фазе не превышает 0.075 моль/л, отвечающего образованию продукта (ScL<sub>m+1</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>+</sup> Cl(I<sub>2</sub>)<sup>2</sup>. Добавки в водный раствор 0.05 моль/л йодида скандия существенно изменяют характер изотермы извлечения скандия. На начальном участке изотермы при малых концентрациях хлорида извлечение металла в органическую фазу определяется в основном извлечением его иодидной соли и отвечает образованию в органической фазе соединения с отношением ScI<sub>3</sub>:I<sub>2</sub>=1:4, т.е. [ScL<sub>m+1</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[I(I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Далее при повышении концентрации хлорида в растворе суммарное содержание скандия в экстрактах отвечает суммарному независимому извлечению йодида скандия (0.05 моль/л) и его хлорида. Однако с повышением содержания скандия в водной фазе более 0.8 моль/л наблюдается резкий и неаддитивный рост извлечения металла в органическую фазу с достижением отношения  $ScX_3$ : $I_2 = 1:1$ . Это может быть объяснено образованием смешанных хлоридно-йодидных комплексов скандия типа [ScL<sub>m+1</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(I<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, когда крупные йодидные анионы вытесняются небольшими хлорид-анионами из внутренней координационной сферы скандия во внешнюю с образованием устойчивых анионных моносольватов І3-.

Значительная электролитическая диссоциации растворов галогенидов различных металлов в трибутилфосфате в присутствии йода позволяет использовать данные измерений электропроводности экстрактов для оценки состояния продуктов экстракции солей в зависимости от изменения состава органической фазы. Этот метод также использовали в настоящей работе.



Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности растворов галогенидов скандия в 80 % ТБФ в гептане от концентрации молекулярного йода:  $C(ScCl_3)_{(0)} = 0,038$  моль/л;  $C(ScBr_3)_{(0)} = 0,098$  моль/л;  $C(ScI_3)_{(0)} = 0,075$  моль/л

Fig. 3. Dependence of the electrical conductivity of solutions of scandium halides in 80 % TBP in heptane on the concentration of molecular iodine:  $C(ScCl_3)_{(0)} = 0.038 \text{ mol} / 1$ ;  $C(ScBr_3)_{(0)} = 0.098 \text{ mol} / 1$ ;  $C(ScI_3)_{(0)} = 0.075 \text{ mol} / 1$ 

На рис. З изображены зависимости изменения удельной электропроводности растворов различных галогенидов скандия в ТБФ от концентрации йода при постоянных значениях общей концентрации скандия. Изменение концентрации йода в растворе достигалось добавлением к раствору галогенида скандия в трибутилфосфате другого раствора аналогичного состава по содержанию скандия и ТБФ, но содержащего молекулярный йод. Раствор галогенидов скандия и ТБФ, но содержащего молекулярный йод. Раствор галогенидов скандия готовили растворением соответствующих кристаллогидратов в 80%-ном растворе ТБФ в гептане. Все зависимости на рис. 2 имеют типичный вид: в отсутствие йода растворы практически неэлектропроводны, но при добавлении йода с повышением его концентрации электропроводность значительно возрастает. Для хлорида и бромида скандия при достижении эквимолярного отношения  $ScX_3:I_2$  наблюдается существенное снижение роста удельной электропроводности с выходом на плато. Это можно объяснить образованием ионных пар моносольватов йода с галогенидами скандия, легко диссоциирующих по реакции (4), или с учетом образования ионных тройников, обнаруженных нами ранее [5], например, по схеме (5).

$$[\operatorname{ScL}_{m}X_{2}]^{+}X(I_{2})^{-} \leftrightarrow [\operatorname{ScL}_{m}X_{2}]^{+} + X(I_{2})^{-}.$$
(4)

$$3[ScL_{m}X_{2}]^{+}X(I_{2})^{-} \leftrightarrow \{(XI_{2})^{-}\cdot[(Sc_{m}X_{2})^{+}(XI_{2})^{-}]\}^{-} + \{[(Sc_{m}X_{2})^{+}(XI_{2})^{-}](Sc_{m}X_{2})^{+}\}^{+}.$$
 (5)

Характер аналогичной зависимости для йодида скандия (рис. 2) свидетельствует о более сложном протекании процесса. Ее начальный участок вплоть до образования моносольвата йодида скандия с йодом практически совпадает с аналогичными зависимостями для хлорида и бромида скандия, что свидетельствует о близости электроподвижностей соответствующих ионов галогенидов и практически одинаковой степени диссоциации ионных пар. Однако при дальнейшем росте концентрации йода электропроводность в этой системе продолжает расти вплоть до образования дисольвата. Очевидно, что это связано с установленной более значительной сольватацией йодом этой комплексной соли с участием йодид-ионов внутренней координационной сферы комплекса –  $[ScL_mI_2]^+$ . Вместе с тем, маловероятно, что переход от  $[ScL_mI_2]^+ \kappa [ScL_mI(I_3)]^+$  приведет к диссоциации ионной пары с образованием двухзарядного катиона  $[ScL_mI]^{2+}$  в растворе ТБФ с низкой диэлекрической проницаемостью. Скорее всего, дальнейший значительный рост электропроводности связан со снижением устойчивости ионных тройников за счет роста размеров сольватированных катионных комплексов и их ионной диссоциацией с образованием ионов меньшей молекулярной массы.

Данные по изменению электропроводности растворов от состава (рис. 3) можно представить в другом виде, отражающем в определенной степени изменение эквивалентной электропроводности растворов ( $\lambda_0$ ), полагая, что до концентрации йода меньшей эквимолярного отношения к галогениду скандия весь йод количественно расходуется на образование ионных пар. Для этих условий (при C(I<sub>2</sub>)< C(ScX<sub>3</sub>)) можно записать, что концентрация ионного соединения (C<sub>±</sub>) в растворе равна C<sub>±</sub>  $\approx$  C(I<sub>2</sub>). Соответственно, величина эквивалентной электропроводности органических растворов

$$\lambda_0 \approx a/C(I_2).$$

На рис. 4 приведены зависимости величин  $æ/C(I_2)$  от концентрации йода в растворе. При расчете  $æ/C(I_2)$  использовали размерность  $C(I_2)$  в единицах моль/см<sup>3</sup>, для получения значе-



Рис. 4. Зависимость отношения  $æ/C(I_2)$  растворов галогенидов скандия в 80%-ном трибутилфосфате в гептпане от концентрации молекулярного йода в органической фазе:  $C(ScCl_3)_{(0)} = 0,038$  моль/л;  $C(ScBr_3)_{(0)} = 0,098$  моль/л;  $C(ScI_3)_{(0)} = 0,075$  моль/л

Fig. 4. Dependence of the æ / C (I<sub>2</sub>) ratio of solutions of scandium halides in 80 % tributyl phosphate in heptpan on the concentration of molecular iodine in the organic phase: C (ScCl<sub>3</sub>)<sub>(o)</sub> = 0.038 mol / 1; C (ScBr<sub>3</sub>)<sub>(o)</sub> = 0.098 mol / 1; C (ScI<sub>3</sub>)<sub>(o)</sub> = 0.075 mol / 1

$$-425-$$

ний æ/C(I<sub>2</sub>) в стандартных единицах измерения  $\lambda_{o-}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·моль<sup>-1</sup>. Из этих данных видно, что в области малых концентраций йода эквивалентные электропроводности растворов для всех трех галогенидов близки и составляют величину около 5 ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>моль<sup>-1</sup>. Эта величина заметно меньше экивалентной электропроводности водных растворов галогенидов щелочных металлов, равный 110-120 ом<sup>-1</sup>см<sup>2</sup>моль<sup>-1</sup> для растворов с содержанием солей 0.05-0.1 моль/л. Однако при их сопоставлении следует учесть более высокую вязкость растворов ТБФ по сравнению с водой (более 3 раз), что, согласно правилу Вальдена, пропорционально снижает подвижность ионов. Кроме того, при образовании ионных тройников концентрацию ионов для исследуемой системы следует считать меньшей в 3 раза. Если учесть еще и большие размеры сольватированных ионных тройников в органической фазе также существенно снижающих подвижность ионов, то можно заключить, что полученные величины эквивалентной электропроводности галогенидов скандия в исследуемой системе согласуются с известными данными по электропроводности растворов сильных электролитов.

Таким образом, в целом процессы гетерофазного взаимодействия бромида и иодида скандия с йодом и трибутилфосфатом близки к взаимодействию с хлоридом скандия. Для практических целей большее значение имеет йодидная система, чем бромидная, поскольку йодидион можно генерировать в системе при частичном контролируемом восстановлении йода. При необходимости йодид-ион может быть переведен обратно в элементное состояние окислением и извлечением в органическую фазу при добавлении в водный раствор окислителя.

Одним из наиболее важных показателей экстракционного процесса, наряду с экстракционной способностью, является его селективность – возможность избирательного отделения металла от других элементов. Как было сказано, в исследуемой системе с ТБФ повышение извлечения скандия достигалось взаимодействием дополнительного компонента органической фазы, йода, с анионной частью экстрагируемого соединения (галогенид-ионами). Это принципиально отличается от повышения экстракционной способности фосфорорганического нейтрального экстрагента за счет изменения основности его функциональной группы (P=O) путем замены групп-OR на углеводородные радикалы-R. Для оценки изменения селективности экстракции ТБФ различных галогенидов проведена сопоставительная экстракция различных металлов из разбавленных хлоридно-йодидных растворов смесями ТБФ и йода различной концентрации. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Сопоставление величин коэффициентов распределения металлов при добавлении йода к трибутилфосфату показывает, что их рост по отношению к системе без йода в большинстве случаев составляет около 2 порядков (колонка 6 табл. 1). В то же время обращает на себя внимание несколько большее увеличение извлечения однозарядных щелочных металлов от этой величины и относительно меньший эффект для металлов, образующих достаточно прочные комплексные соединения с галогенид-ионами – кадмий(2+), цинк(2+), индий(3+), железо(3+), хром(3+), ванадий (VO<sup>2+</sup>).

Для сопоставления по данным работы [1] при переходе от ТБФ к более основным фосфиноксидам, наряду со скандием, наблюдается преимущественный рост извлечения хлоридов многозарядных катионов металлов, таких как торий и цирконий, по сравнению с одно- и двухзарядными катионами металлов. В этих системах рост извлечения галогендов щелочных металлов практически отсутствует по сравнению с трибутилфосфатом.

- 426 -

Таблица 1. Влияние йода на коэффициенты распределения галогенидов металлов ( $lgD_M^{n+}$ ) при экстракции из разбавленных растворов в системах «ТБФ-I<sub>2</sub>- MI<sub>n</sub>- MCl<sub>n</sub>» (80 % ТБФ в гептане, C(M<sup>n+</sup>) = 0,002 моль/л по каждому металлу при равных общих концентрациях I и Cl в растворе (по 0.08 моль/л)

Table 1. Influence of iodine on the distribution coefficients of metal halides (lgD <sub>M</sub> <sup>n+</sup> ) during extraction from dilute
solutions in the systems "TBP- $I_2$ - $MI_n$ - $MCl_n$ " (80 % TBP in heptane, $C(M^{n+}) = 0.002 \text{ mol/l}$ for each metal at
equal total concentrations of I <sup>-</sup> and Cl <sup>-</sup> in solution (0.08 mol/l each)

1		2	3	4	5	6
C(I <sub>2</sub> ), моль/л		0	0,1	0,12	0,15	Lg(D <sub>(5)</sub> /D <sub>(2)</sub> )
	Sc <sup>3+</sup>	-1,69	0,20	0,30	0,36	2.05
	Li <sup>+</sup>	-2,00	1,0	0,99	0,84	2.84
	Na <sup>+</sup>	-1,80	0,56	0,59	0,61	2.41
	Mg <sup>2+</sup>	-0,85	0,17	0,20	0,34	1.19
	A1 <sup>3+</sup>	-1,92	-0,76	-0,78	-0,42	1.5
	K+	-1,84	-0,08	0,02	0,11	1.95
	Ca <sup>2+</sup>	-2,00	-0,26	0,13	0,25	2.25
	VO <sup>2+</sup>	-2,70	-1,40	-1,64	-1,30	1.4
	Cr <sup>3+</sup>	-2,45	-0,95	-0,84	-0,84	1.61
	Mn <sup>2+</sup>	-2,73	-0,26	-0,18	-0,11	2.62
	Fe <sup>3+</sup>	-1,89	-0,73	-0,61	-0,48	1.41
$lg D_M^{n+}$	Co <sup>2+</sup>	-3,42	-0,74	-0,68	-0,61	2.81
	Ni <sup>2+</sup>	-2,53	-0,87	-0,81	-0,75	1.78
	Zn <sup>2+</sup>	-0,74	-0,09	-0,08	0,48	1.22
	Ga <sup>3+</sup>	-3,41	-1,59	-1,53	-1,29	2.12
	Rb <sup>+</sup>	-3,15	-1,01	-0,81	-0,74	2.41
	Sr <sup>2+</sup>	-2,90	-0,95	-0,88	-0,76	2.14
	Y <sup>3+</sup>	-3,76	-1,90	-1,79	-1,67	2.09
	Cd	-0,75	-0,35	-0,29	-0,24	0.51
	In <sup>3+</sup>	-0,07	0,99	1,06	1,10	1.17
	Cs <sup>+</sup>	-3,11	-1,02	-0,96	-0,88	2.23
	Ba <sup>2+</sup>	-2,08	-0,33	-0,34		
	$\Sigma^*Ln^{3+}$	-3,67	-1,65	-1,54	-1,42	2.25

\* Для лантаноидов приведено среднее значение коэффициентов распределения; различия в величинах не превышают 0,1 единиц от приведенного среднего значения.

#### Выводы

Установлено, что добавление к трибутилфосфату молекулярного йода приводит к росту извлечения галогенидов скандия из водных растворов более чем в 100 раз. Эффективность извлечения возрастает в ряду ScCl<sub>3</sub> < ScBr<sub>3</sub> < ScI<sub>3</sub>. При этом величина коэффициентов распределения йодида скандия в отсутствие высаливателя составляет порядка 10, что позволяет извлекать металл из разбавленных растворов. По данным насыщения органической фазы галогенидами скандия, иодидная соль образует продукты с более высоким сольватным числом по йоду, чем хлоридная. Так, если для хлорида образуется дисольват йода типа [ScL<sub>m</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl(I<sub>2</sub>)<sup>-</sup>, то для йодида – тетрасольват. Это позволяет предположить о сольватации

йодид-ионов внутренней координационной сферы комплекса йодида скандия с образованием продукта [ScL<sub>m</sub>(I<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[I(I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

По данным измерения электропроводности растворов, все три галогенида в органической фазе диссоциируют на ионы с образованием при недостатке йода моносольватов X(I<sub>2</sub>)<sup>-</sup>. Величина эквивалентной электропроводности органических растворов свидетельствует о высокой степени электролитической диссоциации продуктов экстракции.

Проведено сравнение изменения извлечения галогенидных комплексов различных металлов при переходе от трибутилфосфата к его смесям с молекулярным йодом и к фосфиноксидами. По результатам сделано предварительное заключение, что для систем с йодом взаимодействие его с галогенид-ионом экстрагируемой соли приводит к относительному росту извлечения низкозарядных катионов металлов. В противоположность этому для фосфиноксидов с более основной группой P=O наблюдается относительный рост извлечения многозарядных катионов, таких как Th<sup>4+</sup> и Zr<sup>4+</sup>.

#### Благодарности / Acknowledgements

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект АААА-А17-117021310220-0).

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS (project AAAA-A17-117021310220-0).

#### Список литература / References

1. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. M.: Наука, 1973. 379 с. [Zolotov Yu.A., Iofa B.Z., Chuchalin L.K. Extraction of metal halide complexes. M., Science, 1973, 379 p. (In Russ.)]

2. Литвинова Г.Н., Мальцева И.Е., Костикова Г.В., Жилов В.И. Извлечение скандия, тория и P3Э фосфиноксидом разнорадикальным из сернокислых и смешанных растворов. *Современная химия: Успехи и достижения: материалы II Междунар. науч. конф. (г. Чита, апрель 2016 г.).* Чита: Молодой ученый, 2016. С. 3-8. [Litvinova G.N., Maltseva I.E., Kostikova G.V., Zhilov V.I. Extraction of scandium, thorium, and REE by phosphonic oxide of different radicals from sulfuric acid and mixed solutions. *Modern Chemistry: Successes and Achievements: Materials of the II Intern. scientific conf. (Chita, April 2016).* Chita,Young Scientist, 2016. S. 3-8. (In Russ.)]

3. Korovin V., Shestak Y. Scandium extraction from hydrochloric acid media by Levextrel-type resins containing di-isooctyl methyl phosphonate. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 95 (3-4), P. 346-349.

4. Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. Экстракция скандия из хлоридных растворов смесью трибутилфосфата и молекулярного йода. *Химическая технология*. 2017. № 1, С. 29-35. [Kuzmin V.I., Kuzmina A.A. Scandium extraction from chloride solutions with a mixture of tributyl phosphate and molecular iodine. *Chemical Technology*. 2017. No. 1, P. 29-35. [In Russ.]]

5. Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. Особенности извлечения хлорида скандия смесью трибутилфосфата и молекулярного йода. *Журнал общей химии. 2017*. Т. 87(12), С. 2052-2056. [Kuzmin V.I., Kuzmina A.A. Features of the extraction of scandium chloride with a mixture of tributylphosphate and molecular iodine. *Journal of General Chemistry. 2017*. Vol. 87(12), P. 2052-2056. (In Russ.)] 6. Sonnenberg K., Mann L., Redeker F.A., Schmidt B., Riedel S. Polyhalogen and Polyinterhalogen Anions from Fluorine to Iodine. *Angew. Chem. Int. Ed. 2020.* Vol 59, P. 5464 – 5493.

7. Yoshiharu Yagl, Popov A.J. Stadies on the chemistry of halogen and of poly halides –XX-VII: Preparation and properties on some mixed pentahaude anions. *Inorg. Nucl. Chem. 1967.* Vol. 29, P. 2223 – 2230.

8. Kuzmin V.I., Kuzmina V.N., Gudkova N.V., Kuzmin D.V. Extraction of metal bromides from chloride brines with mixtures of molecular iodine and tributylphosphate. *Hydrometallurgy 2018*. Vol. 180, P. 221-228.

 $\sim \sim$ 

DOI: 10.17516/1998-2836-0196

УДК 630.86.002.2

# **Influence Different Methods of Mechanical Activation on Yield Extractive Substances from Pine Bark**

Evgenia V. Veprikova<sup>a</sup>\*, Vladislav A. Ionin<sup>a</sup>, Mikhail Yu. Belash<sup>a</sup>, Andrei M. Skripnikov<sup>a,b</sup>, Aleksandr V. Levdanskii<sup>a</sup> and Oxana P. Taran<sup>a,b</sup> <sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation <sup>b</sup>Siberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 20.04.2020, received in revised form 12.06.2020, accepted 12.09.2020

*Abstract.* The effect pine bark activation by explosive autohydrolysis and mechanical treatment in a ball mill on the yield and properties of resinous and pectin substances and  $\beta$ -sitosterol was studied. Pine bark physicochemical properties after its activation by a batch of methods were studied. It was shown that the activation of pine bark by explosive autohydrolysis result in the highest increase in the yield of extractive substances. The conditions providing the highest yield of target products from the activated pine bark were determined: for resinous substances and  $\beta$ -sitosterol – the use of 0.5 n alkali solution; for pectin substances – the use of hydrochloric acid.

*Keywords*: pine bark, explosive autohydrolysis, ball mill, resinous substances,  $\beta$ -sitosterol, pectine substances.

*Citation*: Veprikova E.V., Ionin V.A., Belash M.Yu., Skripnikov A.M., Levdanskii A.V., Taran O.P. Influence different methods of mechanical activation on yield extractive substances from pine bark, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 430-446. DOI: 10.17516/1998-2836-0196

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: veprikova2@mail.ru

# Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны

Е.В. Веприкова<sup>a</sup>, В.А. Ионин<sup>a</sup>, М.Ю. Белаш<sup>a</sup>, А.М. Скрипников<sup>a,6</sup>, А.В. Левданский<sup>a</sup>, О.П. Таран<sup>a,6</sup> <sup>a</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск <sup>б</sup>Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

*Аннотация.* Исследовано влияние активации коры сосны взрывным автогидролизом и механической обработкой в барабанной мельнице на выход и свойства смолистых и пектиновых веществ и β-ситостерин. Изучены физико-химические свойства коры сосны после ее активации различными способами. Показано, что активация коры сосны взрывным автогидролизом приводит к наибольшему увеличению выхода экстрактивных веществ. Определены условия, обеспечивающие наибольший выход целевых продуктов из активированной коры сосны: для смолистых веществ и β-ситостерина – применение 0.5 н раствора щелочи; для пектиновых веществ – использование соляной кислоты.

*Ключевые слова*: кора сосны, взрывной автогидролиз, барабанная мельница, смолистые вещества, β-ситостерин, пектиновые вещества.

Цитирование: Веприкова, Е.В. Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны / Е.В. Веприкова, В.А. Ионин, М.Ю. Белаш, А.М. Скрипников, А.В. Левданский, О.П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 430-446. DOI: 10.17516/1998-2836-0196

#### Введение

Регионы Сибири, в частности Красноярский край, являются лидерами в лесной отрасли России. Красноярский край лидирует по объему лесных угодий в России, составляющих 14,5 %, или 158,7 млн га, в том числе 114,9 млн га эксплуатационных и защитных лесов [1, 2]. Большую площадь в Красноярском крае занимают хвойные леса. Общий запас древесины составляет 11,5 млрд кубометров, в том числе 9,5 млрд кубометров по хвойным насаждениям [2]. Наиболее ценна в хозяйственном отношении сосна, которая по объему лесозаготовок находится на первом месте и составляет около 70 % заготавливаемого древесного сырья [1, 3]. Так, в 2017 г. объем лесозаготовок был равен 23,1 млн кубометров, в 2018 г. – около 25 млн кубометров, это максимальный объем по России.

Проблема утилизации кородревесных отходов в России относится к числу наиболее актуальных, так как при существующих методах переработки в настоящее время теряется почти половина биомассы дерева, что говорит о низком уровне технологических процессов деревообработки. Из примерно 60 млн м<sup>3</sup> ежегодно образующихся отходов почти три четверти приходится на долю лесопиления. Анализ показателей баланса использования сырья на предприятиях Красноярского края показывает, что при низком объемном выходе пиломатериалов (45-47 %) и, соответственно, при больших объемах отходов (47-49 %) последние используются нерационально [3]. В результате на предприятиях ЛПК накопилось огромное количество кородревесных отходов.

Все это обусловливает высокую актуальность для Красноярского края создания новых методов безотходной переработки коры сосны, которая по своему составу является более ценным химическим сырьем, чем древесина, благодаря наличию востребованных экстрактивных веществ.

Цель настоящей работы – разработка новых методов экстракционного фракционирования сосновой коры на ценные экстрактивные вещества (смолистые и пектиновые вещества, β-ситостерин) с использованием экологически безопасных растворителей и активирующих воздействий взрывного автогидролиза и механоактивации в барабанной мельнице.

#### Экспериментальная часть

#### Подготовка и активация коры сосны

В качестве исходного материала использовали измельченную воздушно-сухую кору сосны. Измельчение осуществляли на роторной ножевой мельнице марки PM-120 с диаметром сита 3 мм. Далее производили фракционирование на виброгрохоте марки ГР-30 и выделяли фракцию коры размером 1 – 3 мм.

Механохимическую активацию коры сосны проводили обработкой в барабанной мельнице и методом взрывного автогидролиза (ВАГ).

Активация на лабораторной барабанной мельнице типа МЛ-1 (Группа предприятий "Промстроймаш", г. Калуга) проходила при комнатной температуре следующим образом: навеску коры сосны массой 50 г засыпали в фарфоровый барабан объемом 10 л с наружным диаметром 280 мм; затем в барабан загружали фарфоровые шары со смещенным центром тяжести в количестве 24 штук общей массой 1500 г; плотно закрывали барабан фарфоровой крышкой с прокладкой и помещали на обрезиненные вальцы мельницы. Барабанная мельница снабжена частотным преобразователем для плавной регулировки частоты вращения электродвигателя привода вальцов, что позволяет точно установить требуемую частоту вращения барабана. Частоту вращения устанавливали на максимум – 72 об мин<sup>-1</sup>. Продолжительность активации составляла 1 ч.

Активирующая обработка коры сосны методом ВАГ проходила в реакторе объемом 0,8 л на установке периодического действия, описанной в работе [4], при следующих условиях: температура процесса 120 °C; время выдержки 30 с; давление водяного пара 1 МПа (для поддержания давления на заданном уровне при необходимости в реактор подавали дополнительное количество водяного пара). Сырье массой 50 г загружали в реактор (шаровой кран для сброса давления закрыт), предварительно нагретый на 60-70 % от выбранной температуры процесса. Затем закрывали реактор крышкой и подавали водяной пар из парогенератора. Давление контролировали с помощью манометра. После определенного времени выдержки давление резко сбрасывали до атмосферного путем открытия шарового крана реактора, расположенного в нижней его части. При этом автогидролизованный материал "выстреливался" из реактора в специальный приемник. Автогидролизованный материал сушили до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре.

#### Экстракционная обработка образцов коры сосны

В качестве исходного сырья для выделения экстрактивных веществ использовали три образца: 1) измельченную (фракция размером 1-3 мм) воздушно-сухую кору сосны (ИСХ); 2) образец коры после механической обработки в барабанной мельнице в течение 1 ч (МХА); 3) образец, активированный методом взрывного автогидролиза при давлении 1 МПа (ВАГ).

Для выделения β-ситостерина навеску образца коры массой до 13 г экстрагировали гексаном в аппарате Сокслета при 65-70 °C в течение 4-16 ч. Растворитель отгоняли на роторном испарителе. Смолистые вещества, оставшиеся после отгонки гексана, растворяли в 100 мл 0,5-1 н спиртового раствора NaOH при нагревании на водяной бане до 65-70 °C в течение 1 ч в круглодонной колбе. Полученные растворы разбавляли водой в 4 раза, β-ситостерин трижды экстрагировали диэтиловым эфиром в делительной воронке. Эфирную фракцию объединяли и сушили над сульфатом натрия. Эфир отгоняли на роторном испарителе.

Для получения пектинов твердый остаток после удаления из образцов коры сосны смолистых веществ обрабатывали этиловым спиртом при 80 °C в аппарате Сокслета. Остаток коры промывали водой и сушили. Далее высушенный остаток коры делили пополам, одну часть обрабатывали 50-100 мл 1%-го раствора соляной, вторую – 50-100 мл 1%-го раствора ортофосфорной кислоты в течение 1 часа при температуре 80 °C в круглодонной колбе. Полученные растворы фильтровали на воронке Бюхнера. Твердый остаток сушили на воздухе, затем исследовали физико-химическими методами. К полученным растворам добавляли около 50 мл изопропилового спирта до осаждения пектинов. Пектины собирали фильтрованием на воронке Бюхнера. Осадок дважды промывали небольшим количеством изопропилового спирта, сушили на воздухе до постоянного веса.

#### Физико-химические исследования исходной и активированной коры

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронных растровых микроскопах ТМ-1000 и ТМ-3000 (НІТАСНІ, Япония). Регистрация ИК-спектров выполнена на ИК-Фурье-спектрометре IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) в области 4000 – 400 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях (2 мг на 1000 мг бромида калия). Полученная спектральная информация была обработана с помощью пакета программ LabSolutions IR.

Рентгенофазовый анализ образцов коры проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием СиК $\alpha$ -монохроматизированного излучения ( $\lambda = 0,154$  нм), напряжение 30 кВ, ток 25 мА. Шаг сканирования 0,02 град; интервалы по 1 с на точку данных. Измерение проводили в интервале углов Брэгга 2 $\Theta$  от 5,00 до 70,00 град. Индекс кристалличности (ИК) целлюлозы, входящей в состав коры сосны, рассчитывали приближенным способом по формуле

$$WK = (I_{002} - I_{AM}) / I_{002}, \tag{1}$$

где  $I_{002}$  – интенсивность пика при 2 $\Theta$  = 22,3-22,5 °;  $I_{AM}$  – интенсивность в точке перегиба при 2 $\Theta$  = 17,9-18,5°.

- 433 -

#### Физико-химический анализ экстрактивных веществ

Строение β-ситостерина и пектиновых веществ определяли методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Tracer-100 в области 4000 – 400 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях для каждой партии (2,5 и 3 мг на 1000 мг бромида калия для смолистых веществ и пектиновых веществ соответственно). Полученная спектральная информация была обработана с помощью пакета программ LabSolutions IR.

Запись спектров ЯМР проводили на спектрометре Avance III 600 (Bruker, Германия) Красноярского центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Все спектры записывали при 24.5 °C в 5 мм ампулах. Спектры <sup>1</sup>Н растворов β-ситостеринов в хлороформе-Д были получены путем накопления восьми последовательных сканирований с релаксационной задержкой 5 сек. Спектры HSQC были записаны с применением методики редактированного корреляционного эксперимента из библиотеки стандартных импульсных последовательностей (hsqced, Bruker). Корреляционные спектры получены накоплением 32 последовательных сканирований и 128 экспериментам. Спектры <sup>1</sup>Н растворов пектинов в тяжелой воде записывали с применением методики насыщения сигнала растворителя селективным импульсом в течение 8 сек. Химические сдвиги даны в миллионных долях. В качестве внутреннего стандарта использовали пики остаточных протонов растворителей (7.28 м.д. – хлороформ-Д, 4.75 м.д. – D<sub>2</sub>O).

#### Результаты и обсуждение

### Влияние разных способов активации на физико-химические свойства коры сосны

Известно, что результатом взрывного автогидролиза (ВАГ) древесного сырья являются механическая деструкция обрабатываемых частиц и термохимические превращения органической массы под действием повышенной температуры и давления в среде водяного пара [5]. Механохимическая активация в мельницах разного типа приводит не только к измельчению частиц обрабатываемого лигноцеллюлозного материала, но и к разрушению структуры полимеров в его составе (аморфного лигнина, целлюлозы и др). В результате этого повышается реакционная способность коры [6-9].

Поскольку в литературе отсутствуют данные о воздействии взрывного автогидролиза и механоактивации в барабанной мельнице на структуру пектиновых веществ и β-ситостерина, авторы работы выбрали условия проведения этих процессов с целью достижения разрушения частиц коры сосны при наименее возможном химическом преобразовании ее органических составляющих.

О разрушении частиц коры сосны в результате выбранных способов активации свидетельствует появление в составе получаемых продуктов фракции менее 1,0 мм – в среднем 40 мас. %.

Представленные на рис. 1 изображения показывают, что активация коры сосны методом ВАГ приводит к изменениям ее текстуры. В результате такого воздействия на поверхности коры сосны появляются крупные поры размером от 20,5 до 60,7 мкм по сравнению с исходной корой. Также на поверхности активированного образца наблюдается наличие единичных мелких пор размером 7,5 – 12,8 мкм (рис. 1*a*, б). У образца после активации коры в барабанной мельнице не идентифицировано изменений ее пористой структуры (рис. 1*a*, *в*).



Рис. 1. Микрофотографии исходной коры сосны (*a*), образцов после ее активации взрывным автогидролизом ( $\delta$ ) и в барабанной мельнице (*в*). Условия взрывного автогидролиза: температура 120 °С, время 30 с; давление водяного пара 1,0 МПа. Продолжительность активации в барабанной мельнице 1 ч. Увеличение (*a*,  $\delta$ ) – 500 раз, (*b*) – 600 раз

Fig. 1. Microimages of initial pine bark (*a*), samples after her activation by explosive auto hydrolysis ( $\delta$ ) and in ball mill (*e*). The conditions of explosive auto hydrolysis: temperature 120 °C, time 30 s, water vapour pressure 1,0 MPa. Time of activation in ball mill 1 h. Magnification (*a*,  $\delta$ ) – 500 times, (*e*) – 600 times



Рис. 2. ИК-спектры исходной коры сосны (1), образцов после ее активации в барабанной мельнице (2) и после взрывного автогидролиза (3). Условия взрывного автогидролиза: температура 120 °C, время 30 с; давление водяного пара 1,0 МПа. Продолжительность активации в барабанной мельнице 1 ч

Fig. 2. IR-spectrum of initial pine bark (1), samples after her activation in ball mill (2) and after explosive auto hydrolysis (3). The conditions of explosive auto hydrolysis: temperature 120 °C, time 30 s, water vapour pressure 1,0 MPa. Time of activation in ball mill 1 h

На рис. 2 приведены ИК-спектры исходной коры и образцов после ее активации ВАГ и в барабанной мельнице. Сопоставление полученных результатов показывает, что активация коры сосны разными способами не смещает характеристические полосы поглощения (п.п.), но влияет на изменение их интенсивности (рис. 2, кривые 1 – 3).

После активации коры сосны в барабанной мельнице в течение 1 ч в ИК-спектре зафиксировано заметное увеличение интенсивности только п.п. с максимумом при 3414 см<sup>-1</sup> (валентные колебания ОН–групп различного характера). Интенсивность поглощения в области 1160 – 1000 см<sup>-1</sup> сопоставима с поглощением в данной области для исходной коры. Отмечено незначительное уменьшение интенсивности п.п. при 2922 и 2853 см<sup>-1</sup> (колебания алифатических -CH<sub>3</sub> и -CH<sub>2</sub>-групп), 1738 см<sup>-1</sup> (колебания С=О-групп разной природы), 1614 и 1514 см<sup>-1</sup> (колебания ароматического кольца, связи С-О в карбоксилат-ионе, связи С=С в алкенах и др. [10, 11]) по сравнению с корой до активации (рис. 2, кривые 1, 2).

В ИК-спектре образца после активации коры сосны взрывным автогидролизом отмечено увеличение интенсивности п.п. с максимумом при 3414 см<sup>-1</sup> по сравнению с исходной корой и образцом, полученным активацией в барабанной мельнице. Данная п.п. обусловлена валентными колебаниями ОН-групп различного характера. Эти группы входят, в частности, в состав фенольных соединений, первичных, вторичных и третичных спиртов [10, 11]. О повышении содержания спиртов свидетельствует увеличение интенсивности п.п. в области 1000 - 1160 см<sup>-1</sup> в сравнении с другими образцами (рис. 2, кривые 1 - 3). Наблюдаемое увеличение интенсивности отмеченных п.п. может быть обусловлено термохимическими превращениями кетонов, альдегидов, карбоновых кислот и их функциональных производных, входящих в состав коры сосны. Наличие в реакционной среде водяного пара, очевидно, способствует образованию спиртов разной природы [5]. Поглощение в указанной области также может быть вызвано колебаниями С-О-С-связей в циклических и алифатических простых эфирах [10, 11]. Увеличение интенсивности п.п. при 1514 см-1 (валентные С-Ссвязи) в ИК-спектре продукта после ВАГ указывает на увеличение количества неконденсированных ароматических соединений в его составе. Увеличение интенсивности п.п. при 1614 см-1 может быть обусловлено образованием, в частности, карбоксилат-ионов [10, 11] (рис. 2, кривые 1, 3).

Сравнение спектральных картин образцов коры сосны, активированных разными способами, показывает, что взрывной автогидролиз приводит к более существенному изменению химико-группового состава коры (рис. 2, кривые 2 и 3).

## Влияние различных способов активации на кристалличность целлюлозы коры сосны

Активацию целлюлозы и содержащей целлюлозу биомассы проводят не только для измельчения сырья, но и с целью перевести химически инертную кристаллическую целлюлозу в более реакционноспособное аморфное состояние [9, 12, 15, 16]. Изменение индекса кристалличности при активации коры сосны, определяемое из полученных методом рентгенофазового анализа дифрактограмм, характеризует степень разрушения кристаллической целлюлозы и позволяет оценить эффективность выбранных способов активирующей обработки.

Активация коры сосны методом ВАГ и в барабанной мельнице приводит к увеличению ИК. Очевидно, при выбранных условиях активирующих обработок происходит разрушение только аморфной составляющей целлюлозы. Причем наибольшая ее деструкция достигается в процессе измельчения в барабанной мельнице, что подтверждает сравнение значений ИК (табл. 1).

Дифрактограммы, по которым были определены соответствующие значения ИК, приведены на рис. 3.

Таблица 1. Индекс кристалличности (ИК) коры сосны до и после активаци	И
Table 1. The crystallinity index (IC) of pine bark before and after activation	

Образец	Условия активации	ИК
ИСХ	Без активации	0,35
ВАΓ	Взрывной автогидролиз, температура 120 °С, время 30 с, давление 1,0 МПа	0,37
MXA	Барабанная мельница, продолжительность обработки 1 ч	0,41

Примечание. ИСХ – исходная кора сосны, ВАГ – образец после взрывного автогидролиза, МХА – образец после обработки в барабанной мельнице.



Рис. 3. Дифрактограммы исходной коры сосны (*a*), образцов после ее активации взрывным автогидролизом (*б*) и в барабанной мельнице (*в*). Условия взрывного автогидролиза: температура 120 °C, время 30 с; давление водяного пара 1,0 МПа. Продолжительность активации в барабанной мельнице 1 ч

Fig. 3. The diffractograms of initial pine bark (*a*), samples after her activation by explosive auto hydrolysis ( $\delta$ ) and in ball mill (*e*). The conditions of explosive auto hydrolysis: temperature 120 °C, time 30 s, water vapour pressure 1,0 MPa. Time of activation in ball mill 1 h

Можно предположить, что к увеличению галло области 21.5° для образца после активации в барабанной мельнице приводит высвобождение других аморфных составляющих коры (например, лигнина) в результате разрушения тканей коры сосны (рис. 3*в*).

Влияние методов механической активации коры сосны на выходы и физико-химические экстрактивных веществ Смолистые вещества

Проведено изучение влияния времени экстракции гексаном в интервале 4-16 ч на выход экстрактивных смолистых веществ из исходной коры ИСХ и образцов после активации взрывным автогидролизом (ВАГ) и механической обработкой в барабанной мельнице (МХА). Полученные результаты приведены на рис. 4. Условия активации соответствуют данным табл. 1.

Как следует из полученных данных, применение выбранных способов активации приводит к увеличению выхода смолистых веществ, а максимальный эффект достигается в случае активации коры сосны взрывным автогидролизом. В зависимости от продолжительности процесса экстракции выход экстрактивных веществ увеличивается в 2–3 раза. Наблюдается линейный рост выходов смолистых веществ из образцов от времени экстрагирования с переходом на плато после 8-9 ч. Появление плато свидетельствует о лимитированной экстракции внутридиффузионными процессами выведения смолистых веществ из объема частиц коры. Заметное



Рис. 4. Зависимости выхода экстрактивных смолистых веществ от времени экстракции в гексане Fig. 4. Dependence of extractive resinous substances yield versus time extraction in hexane

увеличение выхода смолистых веществ в случае образца ВАГ вызвано уменьшением размера его частиц и развитием пористой текстуры в результате активации. В связи с этим увеличивается площадь поверхности контакта образца с растворителем.

#### *β*-ситостерин

β-ситостерин является ценным биологически активным веществом, так как используется в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности. В данной работе β-ситостерин выделяли омылением экстрактивных смолистых веществ, полученных из исходной коры и образцов после ее активации – ВАГ и МХА, спиртовыми растворами NaOH. На выход β-ситостерина влияет как продолжительность экстракции гексаном, так и концентрация спиртощелочного раствора (табл. 2).

Наибольший выход β-ситостерина наблюдается при использовании образца коры, активированной взрывным автогидролизом, с последующей экстракцией в гексане в течение 8 ч и при использовании омыляющего раствора NaOH с концентрацией 0,5 н.

Методами ИК-спектроскопии и <sup>1</sup>Н ЯМР были изучены свойства β-ситостеринов, выделенных из исходной коры и продуктов ее активации при следующих условиях: экстракция гексаном 16 ч, омыление 0,5 н щелочным раствором.

На рис. 5 приведены ИК-спектры β-ситостерина, выделенного из исходной коры сосны (кривая 1) и продуктов ее активации ВАГ (кривая 3) и в барабанной мельнице (кривая 2). Сравнение ИК-спектров показывает, что β-ситостерин из разных образцов характеризуется подобной спектральной картиной. Отличительной особенностью этого вещества, выделенного из продуктов активации ВАГ и в барабанной мельнице, является повышенное содержания ОНгрупп, на что указывает увеличение интенсивности широкой диффузной полосы поглощения (п.п.) при 3425 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемый характер этой п.п. обусловлен образованием внутримолеТаблица 2. Выход β-ситостерина из исходной коры (ИСХ) и образцов после ее активации взрывным автогидролизом (ВАГ) и обработки в барабанной мельнице (МХА)

Table 2	. Yield	of β-sitos	terin fi	rom	initial	pine	bark	(ИСХ)	and	samples	after	her	activation	by	explosive	e auto
hydroly	sis (BA	$(\Gamma)$ and tre	atmen	it in b	all mil	1 (M	XA)									

Образец	Время экстракции в гексане, ч	Концентрация спиртового раствора едкого натрия, н	Выход β-ситостерина, %*
ИСХ	4	0,5	0,009
ИСХ	4	1,0	0,008
ИСХ	8	0,5	0,034
ИСХ	8	1,0	0,011
ИСХ	16	0,5	0,025
ИСХ	16	1,0	0,018
ΒΑΓ	4	0,5	0,023
ΒΑΓ	4	1,0	0,006
ΒΑΓ	8	0,5	0,078
ΒΑΓ	8	1,0	0,038
ΒΑΓ	16	0,5	0,018
ΒΑΓ	16	1,0	0,036
MXA	4	0,5	0,013
MXA	4	1,0	0,012
MXA	8	0,5	0,036
MXA	8	1,0	0,021
MXA	16	0,5	0,019
MXA	16	1,0	0,004

Примечание. \*- от массы навески образца.

кулярных водородных связей [10], что в большей степени выражено для  $\beta$ -ситостерина после активации коры в барабанной мельнице. В спектрах  $\beta$ -ситостерина из различных исходных образцов идентифицированы п.п. при 2955, 2917 и 2850 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентными асимметричными и симметричными колебаниями связи С–Н в CH<sub>3</sub>- и CH<sub>2</sub>-группах. Полосы поглощения при 1471 и 1378 см<sup>-1</sup> и в области 820-700 см<sup>-1</sup> характеризуют деформационные и внеплоскостные колебания связи С–Н в CH<sub>3</sub>- и CH<sub>2</sub>-группах [10, 11]. В составе  $\beta$ -ситостерина преобладают CH<sub>2</sub>-группы, что подтверждает высокая интенсивность п.п. при 2917 и 2850 см<sup>-1</sup>.  $\beta$ -ситостерин, выделенный из продуктов активации коры сосны разными способами, характеризуется меньшей интенсивностью п.п. алифатических групп по сравнению с этим веществом из исходной коры. Наименьшая интенсивность вышеперечисленных полос наблюдается в спектре  $\beta$ -ситостерина, полученного из коры после ее активации в барабанной мельнице (рис. 5).

Отличительной особенностью  $\beta$ -ситостерина, полученного из образцов после активации коры сосны, является увеличение интенсивности полосы поглощения при 1557 см<sup>-1</sup> за счет колебаний С–С- и С=С-связей циклов в структуре этого соединения [17] по сравнению с  $\beta$ -ситостерином из исходной коры (рис. 5). Также в ИК-спектрах  $\beta$ -ситостеринов, полученных из продуктов активации коры сосны, отмечается появление слабых п.п. в области 1440 – 1400 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии в их структуре групп –СH<sub>2</sub>CO- [11].



Рис. 5. ИК-спектры β-ситостерина, выделенного из исходной коры сосны (1) и образцов после ее активации взрывным автогидролизом (2) и в барабанной мельнице (3). Условия взрывного автогидролиза: температура 120 °C, время 30 с; давление водяного пара 1,0 МПа. Продолжительность активации в барабанной мельнице 1 ч

Fig. 5. IR-spectrum of  $\beta$ -sitosterin from initial pine bark (1), samples after her activation by explosive auto hydrolysis (2) and in ball mill (3). The conditions of explosive auto hydrolysis: temperature 120 °C, time 30 s, water vapour pressure 1,0 MPa. Time of activation in ball mill 1 h

В <sup>1</sup>Н ЯМР-спектрах β-ситостеринов (рис. 6) основная часть протонов резонирует в интервале 0,70–1,25 м.д. В этой области наблюдается шесть сигналов, соответствующих метильным протонам (H-18, H-19, H-21, H-26, H-27, H-29) [18]. В области 3.56–3.76 м.д. присутствует сигнал протона, связанного с атомом углерода С-3, несущим гидроксильную группу. Сигнал протона двойной связи при С6, характерного для стеролов, находится в области ~5.38 м.д. [19].

#### Пектиновые вещества

Пектиновые вещества древесины извлекают разбавленными растворами кислот (соляной, ортофосфорной и др.) [20]. Для выявления влияния природы кислоты на выход и состав пектиновых веществ сосны образцы после извлечения смолистых веществ в результате экстракции в гексане в течение различного времени делили пополам и обрабатывали 1%-ми растворами соляной и ортофосфорной кислоты соответственно. Данные о выходе пектиновых веществ из исходного образца коры сосны ИСХ и активированных образцов ВАГ и МХА в зависимости от продолжительности предварительного обессмоливания гексаном приведены в табл. 3.

Согласно полученным данным, активация образцов коры сосны привела к значительному повышению степени извлечения пектиновых веществ – примерно в 1,5 раза для образца, активированного взрывным автогидролизом, и в 3 раза в случае образца, механически активированного на барабанной мельнице. Данный факт, очевидно, связан с увеличением доступности пектиновых веществ в результате механического разрушения тканей коры сосны при ее активации.



Рис. 6. <sup>1</sup>Н ЯМР-спектры β-ситостерина, выделенного из исходной коры сосны (1) и продуктов ее активации (2, 3): 2 – активация в барабанной мельнице в течение 1 ч; 3 – активация взрывным автогидролизом при следующих условиях: 120 °C, время 30 с, давление водяного пара 1,0 Мпа

Fig. 6. <sup>1</sup>H NMR spectrum of  $\beta$ -sitosterin from initial pine bark (1) and products her activation (2, 3): 2 – activation in ball mill during 1 h; 3 – activation by explosive auto hydrolysis at following conditions: 120 °C, time 30 s, water vapour pressure 1,0 MPa

Для всех трех образцов обессмоленной коры выходы пектиновых веществ оказались несколько выше при их выделении соляной кислотой, что может быть вызвано более высокой мольной концентрацией соляной кислоты (благодаря меньшей молекулярной массе) в 1%-ных растворах. Другой причиной может быть взаимодействие органических соединений в составе коры с хлорид ионами, которые являются более реакционноспособными по сравнению с дигидроксифосфат ионами.

На рис. 7 приведены ИК-спектры пектинов, выделенных из исходной коры сосны (кривая 1) и продуктов ее активации ВАГ (кривая 2), и в барабанной мельнице (кривая 3). Пектиновые вещества были выделены с помощью 1%-ных растворов соляной кислоты из образцов коры после обессмоливания в течение 16 час.

Сравнение ИК-спектров пектинов из исходной коры и продукта ее активации ВАГ выявило сходство спектральной картины. В их спектрах не наблюдается сдвига характеристических полос поглощения (п.п.). Интенсивность п.п. при 3404 см<sup>-1</sup> (обусловленной колебаниями ОНгрупп в соединениях разной природы), а также п.п. при 2923 и 2852 см<sup>-1</sup> (колебания связи С–Н в CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> группах), 1704 см<sup>-1</sup> (колебания С=О групп карбоновых кислот, альдегидов и др.), 1614 см<sup>-1</sup> (колебания ароматического кольца, связи С=С в алкенах и циклических олефинах), при 1517 см<sup>-1</sup> (валентные С–С-связи неконденсированных ароматических соединений) заметно

Образец	Кислота	Время экстракции в гексане, ч	Выход пектиновых веществ, %
ИСХ	HCl	4	1,69
ИСХ	HC1	8	2,01
ИСХ	HCl	16	2,46
ИСХ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	1,51
ИСХ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8	1,77
ИСХ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	16	1,81
ΒΑΓ	HCl	4	2,07
ΒΑΓ	HCl	8	4,48
ΒΑΓ	HCl	16	4,58
ΒΑΓ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	1,51
ΒΑΓ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8	3,45
ΒΑΓ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	16	3,72
MXA	HCl	4	2,53
MXA	HCl	8	4,26
MXA	HCl	16	6,71
MXA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4	2,20
MXA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	8	3,63
MXA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	16	5,89

Таблица 3. Выход пектиновых веществ в результате обработки остатка коры 1%-ми растворами кислот Table 3. Yield of pectine substances after treatment of bark residual by 1 % acid solutions



Рис. 7. ИК-спектры пектинов, выделенных из исходной коры сосны (1) и продуктов ее активации (2, 3): 2 – активация взрывным автогидролизом при следующих условиях: 120 °С, время 30 с, давление водяного пара 1,0 МПа; 3 – активация в барабанной мельнице в течение 1 ч

Fig. 7. IR spectrum of pectin from initial pine bark (1) and products her activation (2, 3): 2 -activation by explosive auto hydrolysis at following conditions: 120 °C, time 30 s, water vapour pressure 1,0 MPa; 3 -activation in ball mill during 1 h

- 442 -

выше в ИК-спектре пектина из продукта активации коры сосны взрывным автогидролизом. Этот образец пектина не только содержит больше первичных и третичных спиртов, в его составе появляются и вторичные спирты, о чем свидетельствует увеличение интенсивности п.п. в области 1000-1170 см<sup>-1</sup> с появлением п.п. при 1110 см<sup>-1</sup> (рис. 7, кривые 1 и 2).

Активация коры сосны в барабанной мельнице приводит к существенному изменению спектральной картины образца, полученного из него по методике выделения пектиновых веществ. Отмечено значительное уменьшение интенсивности п.п. при 3404 см<sup>-1</sup>, что согласуется с уменьшением интенсивности поглощения в области 1000-1170 см<sup>-1</sup> по сравнению с другими образцами пектина (рис. 7, кривые 3 и 2). Данный факт свидетельствует о незначительном содержании спиртов и эфиров в полученном веществе. Появление полосы при 3274 см<sup>-1</sup> в сочетании с интенсивными полосами при 1626 и 791 см<sup>-1</sup> позволяет предположить наличие в составе данного вещества групп NH<sub>2</sub>. Вышеперечисленные п.п. отвечают валентным и деформационным колебаниям N-H-связи. Интенсивная п.п. при 1324 см<sup>-1</sup> характерна для валентных колебаний связи C-N [10, 11] (рис. 7, кривая 3).

В отличие от пектинов из исходной коры и продукта ее активации ВАГ пектин из коры после измельчения в барабанной мельнице не содержит в своем составе ароматических соединений, поскольку в его спектре не идентифицированы полосы поглощения 1614 и 1516 см<sup>-1</sup>. Также отличительной особенностью является и низкое содержание соединений с C=O- связью (карбоновых кислот, альдегидов, кетонов и др.), на что указывает существенно меньшая интенсивность п.п. при 1704 см<sup>-1</sup>(рис. 7, кривая 3). Сравнение ИК-спектров показало нецелесообразность применения активации коры сосны в барабанной мельнице для последующего выделения пектина за счет значительного разрушения структуры этого полимера на стадии механического измельчения.

На рис. 8 приведены ЯМР-спектры пектиновых веществ, выделенных с помощью 1%-ных растворов соляной и ортофосфорной кислот из образца коры, активированной ВАГ, после обессмоливание в течение 16 ч.

Исходя из общего вида спектров, можно сделать вывод о наличии различных функциональных групп: метильных (1.0–1.4 м.д.); ацетильных (~2.0 м.д.); метоксильных (3.6–3.9 м.д.) и карбоксильных (5.0–5.2 м.д.). Наблюдаются также пики протонов, принадлежащих атомам углерода пиранозных циклов звеньев галактуроновой кислоты в областях 4.8–5.1 м.д. (H-1), 3.6–4.2 м.д. (H-2 и H-3), 4.1–4.5 м.д. (H-4), 4.4–5.2 м.д. (H-5) и рамнопиранозы при 5.0–5.2 (H-1) и 3.2–3.4 (H-4) [21, 22]. Следует отметить, что в <sup>1</sup>Н ЯМР-спектрах также имеются сигналы, относящиеся к атомам водорода других полисахаридных остатков, входящих в состав макромолекул пектиновых веществ. Однако из-за значительной ширины и наложения части сигналов произвести каких-либо информативных отнесений без привлечения других методик ЯМРспектроскопии не представляется возможным.

#### Заключение

Проведены исследования физико-химических свойств продуктов активации коры сосны методом взрывного автогидролиза и механического измельчения в барабанной мельнице. Полученные данные показали, что эти воздействия приводят к заметному уменьшению среднего размера частиц коры и разрушению структуры полимеров, входящих в ее состав.



Рис. 8. <sup>1</sup>Н ЯМР-спектры пектинов, выделенных из коры сосны, активированной взрывным автогидролизом при 120 °С, время 30 с, давление водяного пара 1,0 МПа: 1 – с использованием 1 % раствора соляной кислоты; 2 – с использованием 1%-ного раствора ортофосфорной кислоты

Fig. 8. <sup>1</sup>H NMR spectrum of pectins from pine bark activated by explosive auto hydrolysis at 120 °C, time 30 s, water vapour pressure 1,0 MPa: 1 - with the use of 1 % hydrochloric acid solution; 2 - with the use of 1 % orthophosphoric acid solution

Изучено влияние этих способов активации коры сосны на выходы и физико-химические свойства экстрактивных веществ (смолистых и пектиновых веществ, β-ситостерина). Подукты экстракции изучены методами ИК- и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии. Показано, что активация коры сосны позволяет существенно увеличить выходы всех целевых продуктов. Сравнение примененных способов активации показало большую эффективность взрывного автогидролиза. По результатам проведенных исследований определены лучшие условия для выделения целевых экстрактивных веществ. Для смолистых веществ и β-ситостерина – активация взрывным автогидролизом, концентрация щелочи 0.5 н. Для пектиновых веществ – активация взрывным автогидролизом, использование соляной кислоты.

#### Благодарности / Acknowledgements

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности (проект № 19-43-240011). Авторы выражают признательность м.н.с. И.В. Корольковой за регистрацию ИК-спектров, н.с. Г.Н. Бондаренко за анализ образцов методом рентгенофазового анализа. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Krasnoyarsk Regional Foundation for the Support of Scientific and Scientific and Technical Activities (project No. 19-43-240011). The authors are grateful to junior researcher I.V. Korolkova for registration of IR spectra, researcher G.N. Bondarenko for the analysis of samples by X-ray phase analysis. The

equipment of the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS» was used in the work.

#### Список литературы / References

1. Мельман И.В. Лесопромышленный комплекс Красноярского края и проблема повышения его конкурентоспособности. *Региональная экономика: теория и практика.* 2008. Т. 26, C. 29-35. [Melman I.V. Krasnoyarsk region timber industry complex and the problem of increasing its competitiveness. *Regional economy: theory and practice* 2008. Vol. 26, P. 29-35. (in Russ.)]

2. http://newslab.ru/news/818260.

3. Соболев С.В., Трофимук В.Н. Проблемы комплексности использования сырья на деревобрабатывающих предприятиях Красноярского края. *Успехи современного естествознания*. 2004. С. 168-171. [Sobolev S.V., Trofimuk V.N. Krasnoyarsk Territory raw materials use complexity problems at wood-processing enterprises. *Success of modern natural science* 2004. P. 168-171 (in Russ.)]

4. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. Сорбенты для ликвидации нефтяных загрязнений, полученные автогидролизом древесных отходов. Экология и промышленность России. 2011. № 6, С. 16-20. [Veprikova E.V., Tereshchenko E.A., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N. Oil pollution sorbents for the elimination obtained by autohydrolysis of wood waste. *Ecology and Industry of Russia.* 2011. No. 6, Р. 16-20 (in Russ.)]

5. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы. *Химия древесины.* 1987. № 5, С. 3 – 21. [Gravitis Ya.A. Plant biomass explosive autohydrolysis, theoretical and applied aspects method. *Wood Chemistry.* 1987. No. 5, P. 3 – 21 (in Russ.)]

6. Yeh A.I., Huang Y.C., Chen S.H. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Carbohydrate polymers*. 2010. Vol. 79. No. 1. P. 192-199.

7. Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Ким Н.Ю. Об интенсификации процесса экстракции коры лиственницы сибирской в дезинтеграторе. *Химия растительного сырья.* 2000. № 1, С. 95-100. [Ryazanova T.V., Chuprova N.A., Kim N.Yu. Siberian larch bark process extraction intensification in a disintegrator. *Chemistry of plant raw materials.* 2000. No. 1, P. 95-100 (in Russ.)]

8. Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Зеленецкий А.Н. Механохимические методы активации процессов предобработки биомассы. *Катализ в промышленности*. 2010. № 5, С. 53-57. [Razumovsky S.D., Podmaster'ev V.V., Zelenetsky A.N. Mechanochemical methods for activating biomass pre-treatment processes. *Catalysis in industry*. 2010. No. 5. P. 53-57 (in Russ.)]

9. Пестунов А.В., Кузьмин А.О., Яценко Д.А., Правдина М.Х., Таран О.П. Механическая активация чистой и содержащейся в древесных опилках целлюлозы в мельницах различного типа. Журнал Сиб. фед. ун-та. 2015. Т. 8. № 3, С. 386-400. [Pestunov A.V., Kuzmin A.O., Yatsenko D.A., Pravdina M.Kh., Taran O.P. Mechanical activation of pure cellulose and cellulose contained in sawdust in mills of various types. Journal of Siberian Federal University. 2015. Vol. 8. No. 3. P. 386-400 (in Russ.)]

10. Sokrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts.* West Sussex: Wiley Sons, 2001. 347 p.

11. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, БИНОМ лаборатория знаний, 2006. [Pretsch E., Bühlmann F., Affolter K. Organic compounds structure determination. M.: Mir, BINOM laboratory of knowledge, 2006 (in Russ.)]

12. Барышников С.В., Шарыпов В.И., Жижаев А.М., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. Изменение структурной упорядоченности древесины осины в процессе ее механохимической активации и гидролиза. Журнал Сиб. фед. ун-та. Химия. 2010. Т. 3. № 2, С. 120-127. [Baryshnikov S.V., Sharypov V.I., Zhizhaev A.M., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N. Aspen wood changes the structural ordering in the process of its mechanochemical activation and hydrolysis. Journal of the Siberian Federal University. Chemistry. 2010. Vol. 3. No. 2, P. 120-127 (in Russ.)]

Беушева А.А., Скурыдин Ю.Г., Скурыдина Е.М., Беушева О.С., Коньшин В.В. Рентгеноструктурный анализ гидролизованной древесины лиственницы. Ползуновский вестник. 2016.
 № 2, С. 192-197. [Beusheva A.A., Skurydin Yu.G., Skurydina E.M., Beusheva O.S., Konshin V.V. Hydrolyzed larch wood X-ray structural analysis. *Polzunovskii Vestnik.* 2016. No. 2, P. 192-197 (in Russ.)]

14. Huang Z.Q., Xie X.L., Chen Y. et al. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches. *Comptes Rendus Chimie*. 2008. Vol. 11. No. 1-2. P. 73-79.

15. Gromov N.V., Taran O.P., Parmon V.N. CHAPTER 3 Catalysts for Depolymerization of Biomass. Sustainable Catalysis for Biorefineries, eds. Frusteri, F., Aranda, D., Bonura, G. *The Royal Society of Chemistry*, 2018. P .65-97.

16. Gromov N.V., Taran O.P., Sorokina K.N., Mishchenko T.I., Uthandi S., Parmon V N. New methods for the one-pot processing of polysaccharide components (cellulose and hemicelluloses) of lignocellulose biomass into valuable products. Part 1: Methods for biomass activation. *Catalysis in Industry*. 2016. Vol. 8. No. 2, P. 176-186.

17. Круглякова А.А., Раменская Г.В. Бета-ситостерин: свойства, подходы к количественному определению. Вестник Национального медико-хирургического центра им. Н.И. Пирогова. 2016. Т. 11, № 4, С. 35-38. [Kruglyakova А.А., Ramenskaya G.V. Beta-sitosterol: properties, approaches to quantitative determination. Bulletin of the National Medical and Surgical Center named after N.I. Pirogov. 2016. Vol. 11, No. 4, P. 35-38 (in Russ.)]

18. Nyigo V.A., Peter X., Mabiki F., Malebo H.M., Mdegela R.H., Fouche G. Isolation and identification of euphol and  $\beta$ -sitosterol from the dichloromethane extracts of *Synadenium glaucescens*. *The Journal of Phytopharmacology*. 2016. Vol. 5(3), P. 100–104.

19. Prabakaran M., Kim S-H., Sasireka A., Hemapriya V., Chung I.-M. β-Sitosterol isolated from rice hulls as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in acidic environments. *New J. Chem.*, 2017. Vol. 41, P. 3900-3907.

20. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. *Химические продукты из древесной коры*. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. 260 с. [Kuznetsov B.N., Levdanskiy V.A., Kuznetsova S.A. Chemical products from wood bark: monograph. Krasnoyarsk: Siberian Federal University, 2012. 260 р. (in Russ.)].

21. Marcon M.V., Carneiro P.I.B., Wosiacki G., Beleski-Carneiro E. Pectins from Apple Pomace – characterization by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Ann. Magn. Reson.* 2005. Vol. 4(3), P. 56-63.

Zhi Z., Chen J., Li S., Wang W., Huang R., Liu D., Ding T., Linhardt R.J., Chen S., Ye X. Fast preparation of RG-I enriched ultra-low molecular weight pectin by an ultrasound accelerated Fenton process. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7(1), P. 541.

DOI: 10.17516/1998-2836-0197

УДК 54.05

## Sulfation of Betulin with Chlorosulfonic Acid in Pyridine

## Natalia Yu. Vasilyeva, Alexander S. Kazachenko, Yuriy N. Malyar and Boris N. Kuznetsov\*

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation Siberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 15.06.2020, received in revised form 23.07.2020, accepted 14.08.2020

*Abstract.* It was found that when betulin is sulfated with chlorosulfonic acid in pyridine medium, 3,28-disulfate of betulin is formed in a stable salt form. Under optimal synthesis conditions: temperature 70 °C, duration 2 hours, molar ratio betulin / chlorosulfonic acid 4.0, betulin is completely converted into betulin 3.28-disulfate. The structure and composition of betulin 3,28-disulfate were confirmed by elemental analysis, IR, Raman and 13C NMR spectroscopy. Betulin 3,28-disulfate was isolated both in the form of an unstable H + -form and in a stable forms of sodium and pyridinium salts. Sodium salt of 3,28-disulfate is a needle-like crystals collected in cobweb-like aggregates. The sodium salt of 3,28-disulfate has mycellar properties, the critical concentration of mycellar formation is 0.23 mmol / L.

*Keywords*: betulin, sulfation, chlorosulfonic acid, pyridine, betulin 3,28-disulfate, identification IR-, Raman- and <sup>13</sup>C NMR-spectroscopy, scanning electron microscopy, thin-layer chromatography, micelle formation.

*Citation*: Vasilyeva N.Yu., Kazachenko A.S., Malyar Yu.N., Kuznetsov B.N. Sulfation of betulin with chlorosulfonic acid in pyridine, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(3), 447-459. DOI: 10.17516/1998-2836-0197

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru
# Сульфатирование бетулина хлорсульфоновой кислотой в пиридине

# Н.Ю. Васильева, А.С. Казаченко, Ю.Н. Маляр, Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Установлено, что при сульфатировании бетулина хлорсульфоновой кислотой в среде пиридина образуется 3,28-дисульфат бетулина в стабильной солевой форме. При оптимальных условиях синтеза: температура 70 °С, продолжительность 2 ч, мольное соотношение бетулин/хлорсульфоновая кислота 1:4 бетулин полностью превращается в 3,28-дисульфат бетулина. Строение и состав 3,28-дисульфата бетулина подтверждены данными элементного анализа, ИК-, КР- и ЯМР 13С-спектроскопии. 3,28-Дисульфат бетулина выделен как в виде малостабильной Н+-формы, так и в стабильной форме в виде натриевой и пиридиниевой солей. Натриевая соль 3,28-дисульфата представляет собой игольчатые кристаллы, собранные в агрегаты паутинообразной формы. Натриевая соль 3,28-дисульфата обладает мицеллярными свойствами, значение критической концентрации мицеллообразования составляет 0,23 ммоль/л.

*Ключевые слова*: бетулин, сульфатирование, хлорсульфоновая кислота, пиридин, 3,28-дисульфат бетулина, идентификация ИК-, КР- и <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопией, растровая электронная микроскопия, тонкослойная хроматография, мицеллообразование.

Цитирование: Васильева, Н.Ю. Сульфатирование бетулина хлорсульфоновой кислотой в пиридине / Н.Ю. Васильева, А.С. Казаченко, Ю.Н. Маляр, Б.Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 447-459. DOI: 10.17516/1998-2836-0197

## Введение

Тритерпеновые соединения являются важнейшим классом биологически активных веществ, потенциальных фармацевтических активных субстанций, лекарственных препаратов и фитопрепаратов [1-7]. Особое место в ряду тритерпеноидов занимают пентациклические тритерпеноиды лупанового ряда – производные бетулина и бетулиновой кислоты. Бетулин (lup-20(29)-en-3β,28-dio) может быть легко получен из более чем двухсот видов растений, хотя самым богатым источником бетулина считают семейство Betulaceae, особенно *Betula alba*, *Betula pubescens, Betula platyphylla* и *Betula pendula* [2-4]. Содержание бетулина во внешней части коры березы варьирует в пределах 10–35% в зависимости от вида березы, места и условий ее произрастания, возраста дерева и других факторов [5]. Канадским ученым также удалось получить 56% бетулина в экстракте желтой бересты [4]. В экспериментах in vitro и in vivo бетулин, его сопутствующие аналоги, бетулиновая кислота и другие производные бетулина демонстрируют противовоспалительные, противосудорожные, антибактериальные, противовирусные, противоопухолевые, высокую анти-ВИЧ-активность, органопротекторные и другие виды биологической активности [2-10].

Доступность и биологическая активность бетулина ставят его в ряд ценных природных источников для использования как в нативном состоянии, так и в виде различных продуктов трансформации. Однако его низкая растворимость в воде ограничивает применение препарата в медицине, косметике и других областях. Для изучения растворимости в воде тритерпеноидов лупанового ряда используют различные методы: солеобразование, применение специальных лекарственных форм, позволяющих обеспечить векторную доставку труднорастворимых соединений, нано- и биотехнологические приемы улучшения растворимости [3, 6, 8, 10]. Улучшение растворимости тритерпеноидов, как и любых гидрофобных лекарственных веществ, может быть достигнуто путем их химической модификации. Растворимость и биодоступность тритерпеноидов могут быть улучшены, например, комплексообразованием с у-циклодекстрином, глицирризиновой кислотой и другими соединениями, способными образовывать комплексы включения за счет гидрофобного связывания [3, 6, 8, 10-12]. Наиболее простой и эффективный способ улучшения водорастворимости бетулина и некоторых его производных – это химическая модификация в соответствующие сульфаты. Сернокислотные эфиры бетулина, бетулиновой кислоты проявляют биологическую активность, и их рассматривают как перспективные ингибиторы для селективного подавления классического пути комплемента на максимально раннем уровне [12, 13].

Предложенные ранее методы сульфатирования тритерпеноидов основаны на использовании серной кислоты и комплексов, полученных при взаимодействии серного ангидрида с пиридином или диметилсульфоксидом [13, 14]. Так, синтез 3,28-дисульфата бетулина и 3-сульфата бетулиновой кислоты проводят сульфатированием бетулина и бетулиновой кислоты серной кислотой в пиридине в присутствии уксусного ангидрида [13].

Проведение сульфатирования тритерпеноидов хлорсульфоновой или сульфаминовой кислотой в среде таких слабых оснований, как диметилформамид или диоксан, может не только сопровождаться изомеризацией исходного бетулина [9], но сульфатированный тритерпеноид первоначально образуется в малостабильной Н-форме [15]. Известно, что комплекс SO<sub>3</sub> – пиридин является более мягким сульфатирующим реагентом по сравнению с комплекс SO<sub>3</sub> – 1,4-диоксан, атакует исключительно спиртовые группы и не затрагивает двойную связь, а комплекс SO<sub>3</sub> – 1,4-диоксан может взаимодействовать со спиртовыми группами и атаковать двойную связь [16]. Применение при сульфатировании бетулина пиридина вместо 1,4-диоксана и N,N-диметилформамида исключает образование сульфатированного бетулина в малостабильной H-форме [15], сульфатированный бетулин образуется в стабильной солевой форме.

С целью синтеза с высокой селективностью 3,28-дисульфата бетулина в стабильной солевой форме исследован процесс сульфатирования бетулина хлорсульфоновой кислотой в пиридине. Строение 3,28-дисульфата бетулина изучено методами ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопии, электронной микроскопии. Способность натриевой соли 3,28-дисульфата бетулина к мицеллообразованию определена кондуктометрическим методом.

### Экспериментальная часть

Бетулин, используемый для сульфатирования, получали по оригинальной методике, приведенной в работе [17].

Сульфатирование бетулина хлорсульфоновой кислотой в пиридине. В трехгорлую колбу вместимостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещали 40 мл обезвоженного пиридина и прикапывали к нему при перемешивании и температуре 0–5 °C 2–5 мл (0,03–0,075 моль) хлорсульфоновой кислоты. Полученный комплекс пиридина и триоксида серы нагревали до температуры 65 °C на глицериновой бане и присыпали к нему 4,42 г (0,01 моль) бетулина. Далее температуру реакционной смеси поднимали до 70 °C и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до 10–15 °C, разбавляли 30 мл воды и нейтрализовывали 10%-ным водным раствором гидроксида натрия до рН ~ 9. Раствор упаривали досуха под вакуумом водоструйного насоса. К твердому остатку добавляли 70 мл обезвоженного этанола и кипятили в течение 30 мин. Горячую смесь отфильтровывали, маточный раствор упаривали досуха под вакуумом водоструйного насоса. Выход твердого остатка, в состав которого входили смесь моно- и дисульфата бетулина или 3,28-дисульфат бетулина, 5,5–6,1 г. При проведении физико-химических исследований использовали перекристаллизованный из этанола 3,28-дисульфат бетулина.

Выделение пиридиниевой соли 3,28-дисульфата бетулина из реакционной массы проводили сразу по окончании процесса сульфатирования. Реакционную массу упаривали досуха под вакуумом водоструйного насоса. К твердому остатку добавляли 70 мл обезвоженного этанола и кипятили в течение 30 мин. Горячую смесь отфильтровывали, маточный раствор упаривали досуха под вакуумом. Твердый остаток представлял собой пиридиниевую соль 3,28-дисульфата бетулина. Выход 7,0-7,1 г (92,1 – 93,4%).

 $\rm H^+$ -Форму 3,28-дисульфата бетулина получали из натриевой соли дисульфата бетулина на катионите КУ-2-8 подобно методике, описанной в работе [18]. Предварительно ионообменную смолу КУ-2-8, вырабатываемую в промышленности в Na+-форме, переводили в H<sup>+</sup>-форму. Для этого через слой смолы КУ-2-8 в Na+-форме, помещенной в виде гомогенной смеси с дистиллированной водой в вертикальную стеклянную колонку диаметром 15–20 мм, вместимостью 50 мл, снабженную внизу краном, пропускали водный 2M раствор HCl до равных концентраций поступающего и вытекающего из колонки раствора соляной кислоты. Затем промывали смолу дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по метиловому красному. Затем через слой подготовленного катионита пропускали раствор ~ 1,0 г перекристаллизованной из этанола натриевой соли 3,28-дисульфата бетудина в 50 мл дистиллированной воды. После прохождения через колонку раствора натриевой соли дисульфата бетулина смолу в колонке промывали дистиллированной водой (3 раза по 20 мл). Собирали промывные жидкости и досуха упаривали раствор под вакуумом водоструйного насоса при температуре отгонки не более 40 °C. Выход 0,8 г.

Растворители пиридин, этанол были очищены и обезвожены известными методами [19].

Контроль состава реакционной массы проводили методом тонкослойной хроматографии (TXC) на пластиках силуфола марки «Silufol» UV-254 по общепринятой методике [19]; в качестве меток использовали бетулин и аллобетулин; элюент: хлороформ-ацетон (1:15). Проявление хроматограммы проводили в плотно закрытой камере, насыщенной парами йода. ИК-спектры бетулина и 3,28-дисульфата бетулина снимали на Фурье-ИК-спектрометре фирмы Bruker в области длин волн 400-4000 см<sup>-1</sup>. Образцы запрессовывали в матрицу KBr (3 мг образца / 300 мг KBr).

Спектры ЯМР <sup>13</sup>С сняты на спектрометре Bruker Avance III 600 МГц в дейтерометаноле с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя.

Элементный анализ сульфатированных образцов осуществляли на элементном анализатоpe Flash EA-1112 (Thermo Quest Italia).

Электронные микрофотографии получены на растровом электронном микроскопе TM-1000 НІТАСНІ (Япония) с ускоряющим напряжением 15 kV и с увеличением от 100 до 10000 крат с разрешением 30 нм.

КР-спектры образцов были сняты на NXR FT-Raman модуле для ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 6700 с охлаждаемым жидким азотом Ge диодом в качестве детектора. В качестве источника света для возбуждения рамановского рассеяния применяли Cw-Nd: YAG-лазер с возбуждающей линией 1,064 нм. КР-спектры были записаны в диапазоне 200-3500 см<sup>-1</sup> с использованием рабочего спектрального разрешения 8 см<sup>-1</sup>. Выходная мощность лазера составляла 100 mW. Каждый образец был дважды проанализирован при одинаковых условиях, и было накоплено 400 разверток. Усредненный спектр был сформирован как окончательный спектр соответствующего образца, и выполнена векторная нормировка спектра. Интегрирование пиков осуществили с помощью операционного спектроскопического программного обеспечения OPUS Ver. 6.0 (Bruker Optik GmbH, Эттлинген Германия). Анализ данных был проведен с помощью OriginPro 7.0 (OriginLab Corporation, Maccачусетс США) программного обеспечения OPUS Ver. 6.0 (Bruker Optik GmbH, Эттлинген Германия).

Исследование удельной электропроводности водных растворов 3,28-дисульфата бетулина проводили при температуре 20 °C. Путем измерения удельной электропроводности растворов различной концентрации (диапазон концентраций составлял 1,35·10<sup>-5</sup>–1,35·10<sup>-2</sup> моль/л) был построен график зависимости удельной электропроводности от отрицательного десятичного логарифма концентрации. Для измерения удельной электропроводности использовали кондуктометр «Кондуктометр METTLER TOLEDO».

# Результаты и обсуждение

Функциональные группы в бетулине, которые могут подвергаться сульфатированию, – первичная и вторичная гидроксильные группы, а также двойная связь в изопропенильной группе у пятичленного цикла. При выборе сульфатирующих реагентов агента с целью сохранения двойной связи следует избегать использования тех реагентов, применение которых может привести к нежелательным реакциям по двойной связи. Таким реагентом является комплекс серный ангидрид – пиридин (SO<sub>3</sub>: C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) [16].

В качестве источника серного ангидрида при получении его комплексов с основаниями может использоваться хлорсульфоновая кислота. При взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с пиридином при температуре 0–5 °C образуется комплекс SO<sub>3</sub>, – пиридин и пиридиний хлорид [16]:

$$ClSO_3H + 2C_5H_5N \rightarrow SO_3 \bullet C_5H_5N + C_5H_5N \bullet HCl$$

- 451 -

Этот способ получения комплекса  $SO_3 \cdot C_5H_5N$  весьма прост, реакция протекает почти количественно.

В работе исследовано влияние условий процесса сульфатирования бетулина хлорсульфоновой кислотой в пиридине на селективность образования 3,28-дисульфата бетулина в виде стабильной натриевой соли. С учетом слабой растворимости сульфатирующего комплекса в пиридине при комнатной температуре и его невысокой реакционной способности при температуре менее 55 °C [16] сульфатирования бетулина проводили при температуре 70 °C в течение 2 ч. Исследование процесса сульфатировании бетулина осуществляли при различных мольных соотношениях реагентов бетулин : хлорсульфоновая кислота. Условия и результаты сульфатирования бетулина представлены в табл. 1.

Реакция сульфатирования бетулина хлорсульфоновой кислотой в пиридине включает стадии образования пиридиниевой соли 3,28-дисульфата бетулина с ее последующей трансформацией в натриевую соль 3,28-дисульфата бетулина (рис. 1).

Из результатов исследования состава продуктов реакции методом тонкослойной хроматографии и содержания серы вытекает, что использование стехиометрического количества сульфатирующего агента приводит к образованию сульфатированного продукта без примеси бетулина, содержащего 40% мас. моносульфата и 60% мас. дисульфата бетулина. С ростом количества сульфатирующего агента количество дисульфата бетулина в составе сульфатированного продукта возрастает. При двухкратном и более избытке сульфатирующего агента 3,28-дисульфат бетулина образуется с селективностью 100% и выходом 93-95%. Образующийся 3,28-дисульфат бетулина был выделен в виде натриевой и пиридиниевой солей, которые являются гидролитически устойчивыми. Эти соли можно подвергать перекристаллизации из этанола, а их водные растворы имеют длительный срок хранения. Натриевая соль дисульфата бетулина была переведена в Н<sup>+</sup>-форму методом ионного обмена на катионите КУ-2-8. Обнаружено, что Н<sup>+</sup>-форма 3,28-дисульфата бетулина в водном растворе является гидролитически нестойким соединением. При непродолжительном нагревании ее водного раствора при температуре свыше 45 °C осаждается твердый продукт, который растворяется в этиловом спирте. Методом тонкослойной хроматографии установлено, что не растворимый в воде твердый про-

Таблица 1. Влияние условий сульфатирования бетулина хлорсульфоновой кислотой в пиридине на содержание серы и выход моносульфата бетулина (МСБ) и дисульфата бетулина (ДСБ) в сульфатированном продукте (СП\*)

№ опыта	Соотношение бетулин:ClSO <sub>3</sub> H, моль:моль	Содержание серы, %	Селективность по ДСБ, %	Выход, % (мас.)	
				МСБ	ДСБ
1	1:2	8,13	60,0	36,7	55, 0
2	1:3	9,21	84,0	14,3	77,8
3	1:4,0	10,06	100	0,0	94,6
4	1:5,0	9,68	100	0,0	92,9

Table 1. Influence of conditions of betulin sulfation with chlorosulfonic acid in pyridine on sulfur content and yield of betulin monosulfate (MSB) and betulin disulfate (DSB) in sulfated product (SP \*)

\*СП – сульфатированный продукт – смесь моно- и дисульфата бетулина.



Рис. 1. Схема синтеза пиридиниевой и натриевой солей 3,28-дисульфата бетулина Fig. 1. Scheme of synthesis of pyridinium and sodium salts of betulin 3,28-disulfate

дукт состоит из бетулина и аллобетулина. Таким образом, H<sup>+</sup>-форма 3,28-дисульфата бетулина при нагревании подвергается гидролизу с образованием бетулина, серной кислоты и аллобетулина – продукта изомеризации бетулина в кислой среде.

Состав 3,28-дисульфата бетулина в натриевой ( $C_{30}H_{48}O_8Na_2S_2$ ) и пиридиниевой ( $C_{40}H_{60}O_8N_2S_2$ ) солевых формах подтвержден данными элементного анализа. Найдено (для натриевой соли), %: С 56,10; Н 7,78; S 9,87. Вычислено (для натриевой соли), %: С 55,72; Н 7,43; S 9,91. Найдено (для пиридиниевой соли), %: С 63,88; Н 7,32; N 3,92; S 8,19. Вычислено (для пиридиниевой соли), %: С 63,16; Н 7,89; N 3,68; S 8,42.

Строение 3,28-дисульфата бетулина в натриевой, пиридиниевой солевых формах и H<sup>+</sup>форме подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 2). В ИК-спектре натриевой соли 3,28-дисульфата бетулина присутствуют интенсивная полоса асимметричных валентных колебаний <sub>vas</sub>(O=S=O) при 1246 см<sup>-1</sup> и полоса поглощения валентных колебаний <sub>v</sub>(C–O–S) [20-21] в области 833-840 см<sup>-1</sup>. Полоса асимметричных валентных колебаний <sub>vas</sub>(O=S=O) для пиридиниевой соли расположена в области 1251 см<sup>-1</sup>, полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям <sub>v</sub>(C–O–S) – в области 828-818 см<sup>-1</sup>. Для H<sup>+</sup>-формы дисульфата бетулина полоса поглощения <sub>vas</sub>(O=S=O) находится в области меньших частот при 1180 см<sup>-1</sup> [20, 21], полоса поглощения <sub>v</sub>(C–O–S) трудно идентифицируется.

Введение сульфатной группы в структуру бетулина также подтверждается наличием в КРспектре натриевой соли 3,28-дисульфата бетулина полос поглощения в областях 1076, 1260 см<sup>-1</sup> (рис. 3). Полоса поглощения при 1076 см<sup>-1</sup> доминирует в спектре и соответствует симметричным валентным колебаниям <sub>vas</sub>(O=S=O). Другая полоса поглощения при 1260 см<sup>-1</sup> относится



Рис. 2. ИК-спектры: 1 – бетулин; 2 – натриевая соль 3,28-дисульфата бетулина; 3 – H<sup>+</sup>-форма 3,28-дисульфата бетулина; 4 – пиридиниевая форма 3,28-дисульфата бетулина

Fig. 2. FTIR spectra: 1 - betulin; 2 - sodium salt of betulin 3,28-disulfate;  $3 - H^+$  -form of 3,28-disulfate of betulin disulfate; 4 - pyridinium form of 3,28-disulfate of betulin disulfate



Рис. 3. КР-спектры: 1 – бетулин; 2 – натриевая соль 3,28-дисульфата бетулина Fig. 3. Raman spectra: 1 – betulin; 2 – sodium salt of betulin 3,28-disulfate

к асимметричным валентным колебаниям <sub>vas</sub>(O=S=O) [20-22]. Дополнительным подтверждением наличия сульфатной группы в образце является отсутствие в КР-спектре дисульфата бетулина по сравнению с КР-спектром бетулина полосы средней интенсивности при 782 см<sup>-1</sup>, относящейся к колебаниям связи О-Н в CH<sub>2</sub>OH группе [23]. В КР-спектрах как бетулина, так и натриевой соли дисульфата бетулина присутствуют полосы поглощения, характерные для лупанового селета пентациклического тритерпеноида в областях 1642-1644, 1440-1448, 1190-1196, 701-704, 538-542, 413-415 см<sup>-1</sup> [23].

Состав и строение натриевой соли 3,28-дисульфата бетулина подтверждены также методом ЯМР <sup>13</sup>С-спектроскопии. В соответствии с литературными данными [15] химический сдвиг вторичного атома углерода  $C_3$  связанного с гидроксильной группой, наблюдается при 78–79 м.д. группой, у первичного  $C_{28}$  – при 59-60 м.д. Анализ ЯМР <sup>13</sup>С-спектров исходного бетулина и натриевой соли 3,28-дисульфата бетулина показал, что у исходного бетулина химический сдвиг атома углерода  $C_3$  наблюдается при 78,25 м.д. и атома углерода  $C_{28}$  при 58,96 м.д. В синтезированном 3,28-дисульфате бетулина химические сдвиги углеродов  $C_3$  и  $C_{28}$  по сравнению с бетулином полностью смещены в область слабого поля, соответственно к 88,25 и 67,33 м.д. Это доказывает полное замещение гидрокильных групп бетулина на сульфатные группы.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) изучена морфология образцов натриевой соли дисульфата бетулина и бетулина (рис. 4 и 5). Бетулин состоит из частиц игольчатой формы, размер которых варьируется от 0,3 до 1 мкм. Некоторые частицы собраны в агрегаты длиной 20–40 мкм.

Как следует из рис. 4, образец натриевой соли 3,28-дисульфата бетулина имеет морфологию, отличную от морфологии образца бетулина. Он состоит из игольчатых кристаллов, собранных в агрегаты паутинообразной формы, минимальный размер которых составляет 200 мкм.

Водный раствор натриевой соли дисульфата бетулина при низких концентрациях представляет собой прозрачный раствор, при более высоких концентрациях наблюдается опалесценция. Это связано со способностью натриевой соли дисульфата бетулина к мицеллообразованию. Дифильное строение 3,28-дисульфат: наличие гидрофильной сульфатной группы и гидрофобной (олеофильной) пентациклической углеводородной части, обуславливает его способность к мицеллообразованию и проявлению поверхностно-активных свойств. Известно, что тритерпеновые сапонины [24], производные олеаноловой кислоты, как и другие природные органические вещества, не только проявляют достаточно широкий спектр фармакологической



Рис. 4. Микрофотографии образца натриевой соли 3,28 дисульфата бетулина Fig. 4. Micrographs of a sample of sodium salt 3.28 betulin disulfate



Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности 3,28-дисульфата бетулина от lgC, моль/л Fig. 5. Dependence of the specific electrical conductivity of 3,28-betulin disulfate on lgC, mol/l

активности, входят в состав ряда лекарственных средств и биологически активных добавок, но и, обладая поверхностно-активными свойствами, используются в фармации и лечебной косметологии в качестве вспомогательных веществ (солюбилизаторов) [25-28]. Отличительной особенностью коллоидных ПАВ является способность образовывать термодинамически устойчивые (лиофильные) гетерогенные дисперсные системы – мицеллярные коллоиды после превышения некоторой характерной для каждого данного ПАВ концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) [25, 26]. Методы определения ККМ основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ (поверхностного натяжения, мутности, удельной электропроводности ( $\chi$ ), показателя преломления, осмотического давления) при переходе от молекулярного раствора к мицеллярному [25-28]. Для оценки принадлежности 3,28-дисульфата бетулина к коллоидным поверхностно-активным веществам (ПАВ) нами была определена критическая концентрация мицеллообразования. Для определения ККМ использован кондуктометрический метод. Известно, что при концентрации, соответствующей ККМ, на графике электропроводность – концентрация наблюдается излом, обусловленный образованием сферических ионных мицелл. Причиной снижения элекропроводности может быть не только меньшая подвижность мицелл, но и закрепление части противоионов тока на заряженной поверхности образующихся агломератов [25, 26]. На рис. 5 представлены результаты измерения электропроводности водных растворов 3,28-дисульфата бетулина различной концентрации.

Зависимость, характерная для ПАВ, наблюдается и при измерении электропроводности дисульфата бетулина. До ККМ (в данном случае 0,23 ммоль/л) электропроводность растворов дисульфата бетулина нарастает с концентрацией. После точки излома нарастание электропроводности с концентрацией замедляется. По излому кривой, представленной на рис. 5, значение ККМ составило 0,23 ммоль/л. Для сравнения: ККМ тритерпеновых сапонинов равно 0,65 ммоль/л [24].

#### Заключение

Предложено использовать сульфатирование бетулина хлорсульфоновой кислотой в среде пиридина для получения стабильной формы 3,28-дисульфата бетулина в виде пиридиниевой и натриевой солей.

Полная этерификация бетулина до 3,28-дисульфата достигается при температуре 70 °C в течение 2 ч при использовании двухкратного и более избытка сульфатирующего агента. Строение и состав 3,28-дисульфата бетулина подтверждено данными элементного анализа, тонкослойной хроматографии, ИК-, КР- и ЯМР <sup>13</sup>С-спектроскопии.

По данным РЭМ, натриевая соль 3,28-дисульфата бетулина представляет собой игольчатые кристаллы, собранные в агрегаты паутинообразной формы размером 200 мкм и более.

Установлено, что H<sup>+</sup>- форма 3,28-дисульфата бетулина в водном растворе является неустойчивой и гидролизуется до бетулина, который в кислой среде частично изомеризуется с образованием аллобетулина.

Натриевая соль 3,28-дисульфата обладает мицеллярными свойствами, значение критической концентрации мицеллообразования составляет 0,23 ммоль/л. Способность 3,28-дисульфата бетулина к мицеллообразованию обуславливает возможность его использования не только в качестве самостоятельного лекарственного средства, но и как стабилизатора лекарственных форм и солюбилизатора, повышающего растворимость трудно растворимых биологически активных веществ.

# Благодарности /Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (Проект АААА-А17-117021310218-7) (V.46.4.3). В работе использованы приборы Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

This work was performed within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Project AAAA-A17-117021310218-7) (V.46.4.3). The instruments of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the SB RAS were used in the work.

#### Список литературы / References

1. Ashour M., Wink M., Gershenzon J. Biochemistry of terpenoids: monote rpenes, sesquiterpenes and diterpenes. *Ann. Plant Rev.* 2010. Vol. 40, P. 258-303.

2. Šiman P., Filipová A., Tichá A., Niang M., Bezrouk A., Havelek R. Effective Method of Purification of Betulin from Birch Bark: The Importance of Its Purity for Scientific and Medicinal Use. *Plos One* 2016. Vol. 11(5), P. 1-14.

3. Воробьева О.А., Малыгина Д.С., Грубова Е.В., Мельникова Н.Б. Производные бетулина. Биологиологическая активность и повышение растворимости. *Химия растишельного сырья.* 2019. № 4. С. 407–430. [Vorobyova O. A., Malygina D. S., Grubova E. V., Melnikova N. B. Derivatives of betulin. Biological activity and increased solubility. Chemistry of plant raw material. 2019. Vol. 4, P. 407–430. [In Russ.]]

4. Hordyjewska A., Ostapiuk A., Horecka A., Kurzepa J. Betulin and betulinic acid: triterpenoids derivatives with a powerful biological potential. *Phytochemistry Reviews* 2019. Vol. 18, P. 929–951.

5. Tolstikov G.A., Flekhter O.B., Shultz E.E., Baltina L.A., Tolstikov A.G. Betulin and Its Derivatives. Chemistry and Biological Activity. *Chem. Sustain. Develop.* 2005. Vol. 13, P. 1–29.

6. Amiria S., Dastghaib S., Ahmadic M., Mehrbod P., Khademe F., Behroujb H., Aghanoorif M.-R., Machajg F., Ghamsaric M., Rosikg J., Hudeckih A., Afkhamic A., Hashemii M., Losjk M.J., Mokarramb P., Madrakianc T., S. Ghavamia. Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects. *Biotechnology Advances*. 2020. Vol. 38, 107409.

7. Sami A., Taru M., Salme K., Jari Y.-K. Pharmacological properties of the ubiquitous natural product botulin. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2006. Vol. 29 (1), P. 1-13.

8. Król S. K., Kiebus M., Rivero-Müller A., Stepulak A. Comprehensive Review on Betulin as a Potent Anticancer Agent. *BioMed Research International*. 2015, 584189,

13. Heidary Navid M., Laszczyk-Lauer M.N., Reichling J., Schnitzler P. Pentacyclic triterpenes in birch bark extract inhibit early step of herpes simplex virus type 1 replication. *Phytomedicine*. 2014. Vol. 21(11), P. 1273-1280.

9. Dehaen W., Mashentseva A. A., Seitembetov T. S., Allobetulin and Its Derivatives: Synthesis and Biological Activity. *Molecules* 2011. Vol. 16, P. 2443-2466.

10. Wang H.M., Soica C., Wenz G. A Comparison Investigation on the Solubilization of Betulin and Betulinic Acid in Cyclodextrin Derivatives. *Natural product communications*. 2012. Vol. 3(7), P. 289.

11. Şoica C., Dehelean C., Danciu C., Wang H. M., Wenz G., Ambrus R., Bojin F., Anghel M. Betulin Complex in γ-Cyclodextrin Derivatives: Properties and Antineoplasic Activities in In Vitro and In Vivo Tumor Models. *International Journal of Molecular Sciences*. 2012. Vol. 13(11), P. 14992–15011.

12. Vorobyova O., Deryabina O., Malygina D., Plotnikova N., Solovyeva A., Belyaeva K., Melnikova N. Betulin-3,28-diphosphate as a Component of Combination Cytostatic Drugs for the Treatment of Ehrlich Ascites Carcinoma In Vitro and In Vivo Experiments. *Journals Sci. Pharm.* 2018. Vol. 86(2), P. 1-14.

13. Bureeva S., Andia-Pravdiva J., Symon A., Bichucher A., Moskaleva V., Popenko V., Shpak A., Shvets V., Kozlov L., Kaplun A. Selective inhibition of the interaction of C1q with immunoglobulins and the classical pathway of complement activation by steroids and triterpenoids sulfates. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2007. Vol. 15, P. 3489–3498.

14. Grishkovets V. I. Synthesis of triterpenoid sulfates using the S0<sub>3</sub>-dimethylsulfoxide complex. *Chemistry of Natural Compounds*. 1999. Vol. 1, P. 91-93.

15. Levdanskii V. A., Levdanskii A. V., Kuznetsov B. N. Sulfation of betulin by sulfamic acid in dmf and dioxane. Chemistry of Natural Compounds. 2014. Vol. 50(6), P. 1029-1031

16. Джильберт Э.Е. Сульфирование органических соединений. М.: Химия, 1969. 416 с. Пер. с англ. [Dzhil'bert E.E. Sulfonation of organic compounds. Moscow, 1969. 416 р. (In Russ.)].

17. RU 234000624. Способ получения бетулина / В.А. Левданский, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов; Опубл. 10.12.2008. – С. 1-8.] [RU 234000624. A method for producing betulin / V.A. Levdansky, A.V. Levdansky, B.N. Kuznetsov; Publ. 10.12.2008. – Р. 1-8. (in Russ.)]

18. Vasilyeva N.Yu., Levdansky A.V., Kazachenko A.S., Skvortsova G.P., Kuznetsov B.N. Modification of Sulfated Arabinogalactan with Amino Acids by Ion Exchange Method. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* 2016. Vol. 9(1), P. 20-28. 19. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М: Мир, 1976. 541 с. [Gordon A., Ford R. Sputnik khimika. Chemist's satellite. Moscow, 1976, 541 р. (in Russ.)].

20. F. Cabassi, B. Casu, A. S. Perlin. Infrared absorption and Raman scattering of sulfate groups of heparin and related glycosaminoglycans in aqueous solution. *Carbohydrate Research*. 1978. Vol. 63, P. 1-11.

21. Rohowsky J., Heise K., Fischer S., Hettrich K., Rohowsky J. Synthesis and characterization of novel cellulose ether sulfates. *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 142, P. 56–62.

22. Matsuhiro B., Osorio-Román I. O., Torres R.. Vibrational spectroscopy characterization and anticoagulant activity of a sulfated polysaccharide from sea cucumber Athyonidium chilensis. *Carbo-hydrate Polymers*. 2012. Vol. 88(3), P. 959-965.

23. Falamas A., Pinzaru S. C., Dehelean C. A., Peev C. I., Soica C. Betulin and its natural resourceas potential anticancer drug candidate seen by FT-Raman and FT-IR spectroscopy *J. Raman Spectrosc.* 2011. Vol. 42, P. 97–107.

24. Мироненко И. В., Брежнева Т. А., Пояркова Т. Н., Селеменев В. Ф. Определение некоторых поверхностно-активных характеристик растворов тритерпеновых сапонинов – производных олеаноловой кислоты. *Химико-фармацевтичесий журнал.* 2010. Том 44, №3, С. 24-51. [Mironenko I.V., Brezhneva T.A., Poyarkova T.N., Selemenev V.F. Determination of some surfaceactive characteristics of solutions of triterpene saponins – derivatives of oleanolic acid. *Pharmaceutical Chemistry Journal.* 2010. Vol. 44(3), Р. 24-51. (in Russ.)].

25. Lange K. R., Surfactants A Practical Handbook. Edited by: K. Robert Lange Hanser Publishers, Munich Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati . 1999 by Carl Hanser Verlag, Munich/FRG.

26. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П., Коллоид. химия. Лань, Санкт-Петербург. 2005. – 336 с. [Gelfman M.I., Kovalevich O.V., Yustratov V.P., Colloid. chemistry. Lan, St. Petersburg. 2005. – 336 р. (in Russ.)]

27. Edbey K., Bader N., Eltabonil F. B., Imragaa A., Albaba S., Ahmed M. Conductometric and Spectrophotometric Study of the Interaction of Methyl Violet with Sodium Dodecyl Sulfate. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*. 2015. Vol. 9(4), P. 1-7.

28. Кириченко Е.Е., Сычев И.А., Чекулаев Г.Ю. Выделение, физико-химическое исследование и определение солюбилизирующей активности полисахаридов цветков пижмы обыкновенной. *Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова.* 2012. №46 С. 146-149. [Kirichenko E.E., Sychev I.A., Chekulaev G.Yu. Isolation, physicochemical study and determination of the solubilizing activity of polysaccharides in the flowers of common tansy. Russian medical and biological bulletin named after academician I.P. Pavlova. 2012. Vol. 4. P. 146-149. (in Russ.)].