

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

**Журнал Сибирского
федерального университета
Химия**

**Journal of Siberian
Federal University
Chemistry**

2021 14 (3)

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

2021 14(3)

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 directory, 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

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. 30.09.2021. 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. 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 17.09.2021. Формат 84x108/16. Усл. печ. л. 12,7.

Уч.-изд. л. 12,2. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 14506.

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. Sobyenin, 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

Valery E. Tarabanko, Irina L. Simakova, Marina A. Smirnova and Konstantin L. Kaygorodov Catalytic Hydrogenation of Furfural Diethyl Acetal to Ethyl Furfuryl Ether	281
Galina V. Novikova, Darya I. Tsyplenkova, Alexander A. Kuzubov, Oksana A. Kolenchukova, Alexander S. Samoilo and Sergey A. Vorobyev Complex of Ca(II) with Ceftriaxone: Synthesis, Structure, Spectral and Antibacterial Properties.....	290
Vladislav A. Ionin, Aleksandr S. Kazachenko, Andrei M. Skripnikov, Evgeniia V. Veprikova, Mikhail Yu. Belash and Oxana P. Taran Experimental and Mathematical Optimization of the β -Sitosterol extraction from Mechanically Activated Pine Bark	302
Vladimir V. Parshin, Evgeniy A. Serov, Dmitriy I. Sobolev, Tatiana O. Krapivnitskaia, Alexey V. Vakhin, Svetlana A. Bulanova, Nikolay Yu. Peskov and Mikhail Yu. Glyavin Resonator Method for Studying Dielectric Characteristics of Caustobiolithes	315
Vladimir A. Levdansky, Alexander A. Kondrasenko, Alexander V. Levdansky and Boris N. Kuznetsov Sulfation of Birch Wood Xylan with Sulfamic Acid in 1,4-dioxane	325
Olga V. Buyko, Vladimir N. Losev and Alexander F. Shimanskii Adsorption-Luminescent Determination of Y(III) Using 8-oxyquinoline Derivatives Fixed on the Silica Surface	337
Svetlana V. Saikova, Dmitriy I. Chistyakov, Diana I. Saykova, Yury L. Mikhlin and Dmitriy V. Kuzmin Synthesis and Characterization of Lead Dibutyl Dithiophosphate Nanoparticles.....	350
Yury V. Churilov, Alina M. Dolzhanskaya, Anna A. Silaeva, Nadezhda A. Rodionova, Evgenia O. Tochilkina and Michael Y. Kvasnikov Synthesis of Water-Solved Epoxy-Amine Oligomers and Receiving Coating Based on Them by Cathodic Electrodeposition.....	360
Ludmila M. Velichkina, Yakov E. Barbashin and Alexander V. Vosmerikov Physicochemical and Catalytic Properties of Rhenium-Containing Zeolites in the Course of Straight-Run Gasoline Upgrading.....	371
Alexey A. Kukushkin, Anastasia V. Bobrova, Ilya S. Ponomaryov, Evgeniy V. Root, Alexander A. Kondrasenko, Anna S. Kositsyna, Georgii A. Suboch and Mikhail S. Tovbis Reducing of Sterically Hindered Pyridine Substituted Para-Nitrosophenols	381
Galina V. Burmakina, Dmitry V. Zimonin and Anatoly I. Rubaylo Electrochemical Study of the Redox Properties of Levulinic Acid in Organic and Aqueous-Organic Solutions.....	388
Nikolay A. Zos'ko, Tatiana A. Kenova, Alexander S. Aleksandrovsky, Anatoly M. Zhizhaev and Oxana P. Taran Synthesis and Photoelectrocatalytic Activity of Anodic Nanostructured TiO ₂ Films	396
Sergey V. Kukhtetskiy, Elena V. Fomenko and Elena S. Rogovenko Potential Landscape of a Probe Penetrant Particle for Fast Estimating of Silica Diffusion Properties	406
Elena V. Lazareva, Viktor A. Ponomarchuk, Sergey M. Zhmodik, Ivan S. Kirichenko, Alexander N. Pyryaev and Tatiana N. Moroz Specific of Stable Carbon Isotopes Determination in Organic-Bearing Sediments	418

СОДЕРЖАНИЕ

В. Е. Тарабанько, И. Л. Симакова, М. А. Смирнова, К. Л. Кайгородов Каталитическое гидрирование диэтилацетата фурфуrolа в этилфурфуриловый эфир.....	281
Г. В. Новикова, Д. И. Цыпленкова, А. А. Кузубов, О. А. Коленчукова, А. С. Самойло, С. А. Воробьев Комплекс Са(II) с цефтриаксоном: синтез, структура, спектральные и антибактериальные свойства.....	290
В. А. Ионин, А. С. Казаченко, А. М. Скрипников, Е. В. Веприкова, М. Ю. Белаш, О. П. Таран Экспериментальная и математическая оптимизация процесса выделения β -ситостерина из механически активированной коры сосны.....	302
В. В. Паршина, Е. А. Серов, Д. И. Соболев, Т. О. Крапивницкая, А. В. Вахин, С. А. Буланова, Н. Ю. Песков, М. Ю. Глявин Резонаторный метод исследования диэлектрических характеристик каустобиолитов.....	315
В. А. Левданский, А. А. Кондрасенко, А. В. Левданский, Б. Н. Кузнецов Сульфатирование ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане.....	325
О. В. Буйко, В. Н. Лосев, А. Ф. Шиманский Сорбционно-люминесцентное определение Y(III) производными 8-оксихинолина, закрепленными на поверхности кремнезема.....	337
С. В. Сайкова, Д. И. Чистяков, Д. И. Сайкова, Ю. Л. Михлин, Д. В. Кузьмин Синтез и характеристика наночастиц дибутилдитиофосфата свинца.....	350
Ю. В. Чурилов, А. М. Должанская, А. А. Силаева, Н. А. Родионова, Е. О. Точилкина, М. Ю. Квасников Синтез водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и получение покрытий на их основе методом катодного электроосаждения.....	360
Л. М. Величкина, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмериков Физико-химические и каталитические свойства ренийсодержащих цеолитов в процессе облагораживания прямогонного бензина.....	371
А. А. Кукушкин, А. В. Боброва, И. С. Пономарев, Е. В. Роот, А. А. Кондрасенко, А. С. Косицына, Г. А. Субоч, М. С. Товбис Восстановление пространственно-затрудненных пара-нитрозофенолов с пиридиновым заместителем.....	381
Г. В. Бурмакина, Д. В. Зимонин, А. И. Рубайло Электрохимическое изучение редокс-свойств левулиновой кислоты в органических и водно-органических средах.....	388
Н. А. Зосько, Т. А. Кенова, А. С. Александровский, А. М. Жижаев, О. П. Таран Синтез и фотоэлектрокаталитическая активность анодных наноструктурированных TiO ₂ пленок.....	396
С. В. Кухтецкий, Е. В. Фоменко, Е. С. Роговенко Использование потенциального ландшафта пробной частицы пенетранта для быстрой оценки диффузионных свойств кремнезема.....	406
Е. В. Лазарева, В. А. Пономарчук, С. М. Жмодик, И. С. Кириченко, А. Н. Пыряев, Т. Н. Мороз Особенности определения стабильных изотопов углерода в органосодержащих осадках.....	418

DOI: 10.17516/1998-2836-0237

УДК 547.724.1: 544.47

Catalytic Hydrogenation of Furfural Diethyl Acetal to Ethyl Furfuryl Ether

Valery E. Tarabanko^{*a}, Irina L. Simakova^b,
Marina A. Smirnova^a and Konstantin L. Kaygorodov^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC KSC SB RAS*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*FRC Boreskov Institute of Catalysis SB RAS*

Novosibirsk, Russian Federation

Received 30.05.2021, received in revised form 10.08.2021, accepted 01.09.2021

Abstract. The process of catalytic hydrogenation of furfural diethyl acetal to ethyl furfuryl ether on the different catalysts (palladium, palladium-rhenium and copper-ruthenium on Sibunit in reduced forms) was studied. It was found that hydrogenation of the furan ring with the formation of THF diethyl acetal occurs on all the catalysts. Ethyl furfuryl ether becomes the main product while carrying on the second hydrogenation cycle on spent palladium catalyst (yield and selectivity up to 55 % and 85 %, respectively).

Keywords: Ethyl furfuryl ether, furfural, furfural diethyl acetal, catalytic hydrogenation, palladium catalysts.

Citation: Tarabanko, V.E., Simakova, I.L., Smirnova, M.A., Kaygorodov, K.L. Catalytic hydrogenation of furfural diethyl acetal to ethyl furfuryl ether, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 281–289. DOI: 10.17516/1998-2836-0237

Каталитическое гидрирование диэтилацетата фурфуrolа в этилфурфуриловый эфир

В. Е. Тарабанько^а, И. Л. Симакова^б,
М. А. Смирнова^а, К. Л. Кайгородов^а

^а*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ КНЦ СО РАН
Российская Федерация, Красноярск*
^б*Институт катализа СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск*

Аннотация. Изучен процесс каталитического гидрирования диэтилацетата фурфуrolа в этилфурфуриловый эфир на различных катализаторах (палладий, палладий-рений и медь-рутений на Сибуните в восстановленных формах). Установлено, что на всех катализаторах протекает процесс гидрирования фуранового кольца с образованием диэтилацетата ТГФ. Показано, что основным продуктом второго цикла гидрогенизации на отработанном палладиевом катализаторе становится этилфурфуриловый эфир (выход и селективность до 55 и 85 % соответственно).

Ключевые слова: этилфурфуриловый эфир, диэтилацетат фурфуrolа, каталитическое гидрирование, палладиевые катализаторы.

Цитирование: Тарабанько, В. Е. Каталитическое гидрирование диэтилацетата фурфуrolа в этилфурфуриловый эфир / В. Е. Тарабанько, И. Л. Симакова, М. А. Смирнова, К. Л. Кайгородов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 281–289. DOI: 10.17516/1998-2836-0237

Introduction

The processing of renewable plant materials into biofuels is an intensively developing field of chemical and biotechnological research, the basis of future chemical technologies. Products of this type are obtained either by biochemical methods (ethanol, butanol, etc.), or by chemical methods (products of pyrolysis, hydrolysis, etc.). Acid-catalyzed conversion of hexose carbohydrates are characterized by relatively high rates compared to enzymatic and limited product assortment (mainly 5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF and levulinic (4-ketopentanoic) acid (LA) and their ethers and esters [1, 2]. A limited product assortment distinguishes hydrolysis processes from pyrolytic technologies. Promising additives to gasoline (2,5-di-methylfuran, DMF, research octane number (RON)= 119) [3,4] and diesel fuels (butyllevulinate, butylvalerate) are obtained by catalytic hydrogenation of these products and their esters.

Methods for synthesis of biofuels based on furfural (FAL), an available product of pentose acid-catalyzed conversion, are being developed in Russia and abroad [3,6–8]. It should be noted that agricultural waste from herb plants, from which the FAL production is most effective, can be cheaper than wood waste, from which 5-HMF can be obtained [5]. One of the most promising products of furfural hydrogenation, 2-methylfuran (MF, RON = 131), passed road tests (90,000 km) in a mixture with gasoline successfully [3]. Furfuryl alcohol (FA) has a high RON = 134 [6].

The possibility of synthesis of 2-ethoxymethylfuran (ethyl furfuryl ether, EFE) with a yield of 30–50 % by direct FA alkylation over zeolite and sulfuric acid catalysts was shown and its octane number (RON = 110) was determined [7]. The octane numbers of butyl furfuryl and propyl furfuryl ethers were estimated (98 and 113, respectively) [9, 10]. It should be noted one advantage of alkyl furfuryl ethers in comparison with methyl furans – a half of the stoichiometric hydrogen consumption while they are obtained from FAL. Traditional methods of obtaining alkyl furfuryl ethers, however, are extremely expensive and complicated [11, 12], or low selective: the FA acid-catalyzed alkylation by the ethanol gives 30 %–50 % product yield [7]. It can be explained by the side acid-catalyzed processes of FA resinification and its conversion to levulinic acid. These specific limitations of the FA alkylation require the search for other methods for the preparation of alkyl furfuryl ethers. Recently ethyl furfuryl ether was obtained by direct alkylation of FA by the ethanol on a zirconium-modified SBA-15 catalyst with a yield up to 87 % [13].

More promising process for the production of alkyl furfuryl ethers is the hydrogenation of FAL (or 5-HMF) in alcoholic media [14–17]. Propylfurfuryl ether with a yield of 10–19 % was obtained by FAL hydrogenation in propanol on copper-ruthenium and platinum catalysts. It has been shown that propylfurfuryl ether under these conditions is formed mainly not from FAL, but from its acetal [10]. It has been shown that 5-HMF hydrogenation in propyl alcohol on a Pd/C catalyst gives 5-hydroxymethyl-2-propyloxymethylfuran with a selectivity of more than 80 % [14]. Furfural in 2-butanol on a tin-containing zeolite is hydrogenated to form 2-(2'-butyl-oxymethyl)furan (58 % selectivity and 86 % FAL conversion) [15]. EFE was obtained by FAL hydrogenation in ethanol on a Pd/C catalyst with 83 % selectivity and 98 % FAL conversion [16]. Propyl and butyl furfuryl ethers were obtained on a CuRu/C catalyst with selectivity of 62 and 41 %, respectively [17].

The papers [10, 14–17] assume that the formation of alkyl furfuryl ethers proceeds through the stages of formation and hydrogenolysis of acetals of furfural or 5-HMF. Consequently, the hydrogenolysis of FAL acetals into the corresponding ethers may give alkyl furfuryl esters with better yields and selectivity (Fig. 1) compared to the processes of hydrogenation of FAL alcoholic solution.

The acetal hydrogenation to ethers is rarely considered in the literature for two reasons. First, the acetal group is quiet inert and is used to protect the carbonyl group in the hydrogenation of other molecule parts. Second, in most cases except furfuryl alcohol, ethers are easily synthesized by direct alkylation. It is known that 5-chloromethylfurfural acetal is easily hydrogenated into DMF on Pd/C catalyst [18]. Hydrogenation of 5-butoxymethylfurfural in butanol is accompanied by the formation of an acetal, and 2,5-dibutoxymethylfurfuran and 2,5-dibutoxymethyltetrahydrofuran, products of the hydrogenolysis of 5-butoxymethylfurfural dibutylacetal were registered as the products of the process [19, 20].

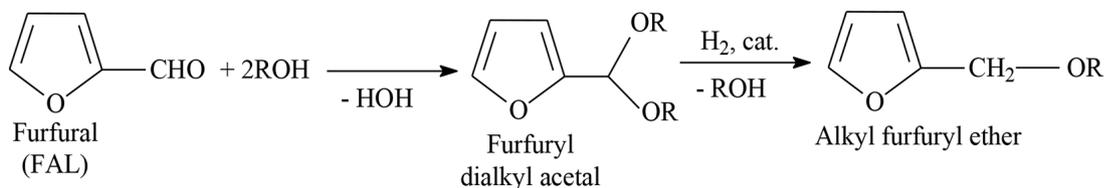


Fig. 1. Scheme of alkyl furfuryl ether synthesis

The goal of this work is to study the possibilities of EFE synthesis by catalytic hydrogenation of furfural diethyl acetal (2-(diethoxymethyl)furan, FDEA).

Experimental part

Starting materials and reagents. FAL (98 % of the basic substance, Acros Organics) was used without additional purification. Technical calcium oxide was calcined; ethanol was distilled over calcium oxide at atmospheric pressure. FDEA was obtained by direct interaction of FAL with ethanol [21]. To shift the equilibrium, a solution of furfural in ethanol (1:3 mol/mol) was kept at room temperature for 30–60 days in a desiccator with calcium oxide at the bottom as a dehydrating agent. The obtained FDEA was washed by water to remove unreacted furfural and ethanol. The organic phase was dried with calcined potassium carbonate and distilled at 18–20 torr and b. p. 83–85 °C.

Synthesis of hydrogenation catalysts. The catalysts were prepared by the deposition of active components on a mesoporous Sibunit (SSA = 355 m²/g) [22] and TiO₂ (SSA = 110 m²/g) fraction 40–70 μm. The 6 % Pd/C catalyst was synthesized by impregnating the Sibunit by PdCl₂ solution followed by reduction to metallic palladium in a hydrogen stream when heated to 250 °C with a heating rate of 1.5 °C/min [23]. The 2 % Pd/TiO₂ catalyst was prepared by incipient wetness impregnation. This catalyst was reduced in a temperature programmed regime till 400 °C (temperature ramp 2 °C/min) [24].

The synthesis of a bimetallic catalyst 8 % CuRu (atomic ratio of metals copper/ruthenium = 3:1) was carried out by the joint impregnation of 0.2 M RuCl₃ and 0.5 M Cu (NO₃)₂ aqueous solutions by according to the moisture capacity of the carbon support. The dried catalysts were reduced by hydrogen for 6 hours, raising the temperature to 360 °C at a rate of 2K/min. Before being unloaded from the reactor, the catalyst was passivated with gaseous nitrogen containing ~ 0.002 wt.% of oxygen.

Characterization of catalysts. The metal content on a carbon support was determined by X-ray spectral method on a VRA-30 fluorescence analyzer with a chromic anode of X-ray tube. The specific surface areas of the samples were determined by thermal nitrogen desorption using a Sorptomatic 1900 specific surface area analyzer.

The HRTEM analysis was carried out on a JEM-2010 high-resolution transmission electron microscope (Japan) with a grating resolution of 0.14 nm and an accelerating voltage 200 kV. The average particle diameter (at least 250 particles) was calculated using the following formula:

$$d_m = \frac{\sum_i (x_i d_i)}{\sum_i x_i}, x_i - \text{number of particles with diameter } d_i \quad (1)$$

Elemental analysis of sample surface (EDX) was carried out with an EDAX DX-4 energy dispersive X-ray detector (Ametek Inc., USA). The analyzed surface area was 150–300 nm².

FDEA hydrogenation. Hydrogenation was carried out in a glass reactor with a reflux condenser at 60 °C. A catalyst (standard weight 0.2 g) was loaded into the reactor, followed by pretreatment for 1 h in a stream of hydrogen at 200 °C. The initial reaction mixture was a FDEA solution (0.24 ml) and a solvent (20 ml). Hydrogen from the balloon was preliminarily passed through a column with a Ni-Cr catalyst for purification from oxygen impurities and through a column with a sorbent for purification from water impurities, and then fed into reactor. The reaction products were sampled and analyzed by GC/MS and GLC.

Analysis of the reaction mixture. The condensed products were identified by VG-7070 GC/MS (30 mx 0.2 mm Silicone SE-30 column) and Agilent 5973N EI / PCI (30 mm x 0.25 mm HP-5ms column). Quantitative analysis of the reaction mixtures was carried out GLC on an LKhM-80 (NPO Agropribor) with a flame ionization detector and quartz packed column 2.0 m × 2.0 mm filled with Chromosorb 101 sorbent modified with 5 % FFAP and nitrogen as carrier gas. The chromatograms were processed using the Gepard software package.

Results and discussion

Influence of the catalyst nature on FDEA hydrogenation. Table 1 presents effect of the catalyst nature on the hydrogenation process. The FDEA hydrogenation gives tetrahydrofuran diethyl acetal (THFDEA, single product stable for 5–10 hours) fast and selectively on a palladium catalyst in hexadecane at 100 °C (Table 1). The palladium-rhenium catalyst is inactive in the process of FDEA hydrogenation: the substrate conversion in 10 hours does not exceed 50 %, and the yields of EFE and THFDEA do not exceed 5 %. Copper-ruthenium catalysts in oxidized and reduced forms are practically inactive at atmospheric pressure – the FDEA concentration practically does not change for 6 hours, and the yield of THFDEA, the main product, does not exceed 2–4 mol.%.

The results obtained show that the dominant route in the processes with all studied catalysts is the FDEA ring hydrogenation with the THFDEA formation. EFE, the product of C-O bonds hydrogenolysis in a ring substituent, is practically not formed. Based on the results obtained, a more detailed study of the process was carried out on the most active catalyst, palladium on Sibunit.

Influence of the FDEA concentration and the state of the palladium catalyst on the hydrogenation process. Fig. 2–4 show the dependences of the FDEA conversion and the accumulation of products, THFDEA, EFE and FA on FDEA concentration and the state of the catalyst (initial and one cycle spent).

Table 1. Influence of the catalyst nature on the FDEA hydrogenation. Experimental conditions: 0.24 ml FDEA, 20 ml tetrahydrofuran (THF), 0.1 g catalyst, 60 °C, 1 atm H₂

Catalyst	Time, h.	FDEA, mM	THFDEA, mM	EFE, mM
6 % Pd/C*	0	72,8	0	0
	5.5	1,64	70,8	0
	11	0,21	73,4	0
8 % CuRu/C	0	69,7	0	0
	3,0	69,7	0,08	0
	4,5	68,0	0,17	0,20
	6,0	71,6	0	0
8 % CuRu/C (reduced)	3,0	68,5	0,17	0
	4,5	68,6	0,18	0
	6,0	66,5	0,26	1,13
1 % Pd + 4 % Re/TiO ₂ , 60 °C	8	41,3	2,07	0,40
	10	30,8	1,77	2,00

*hexadecane, 100 °C.

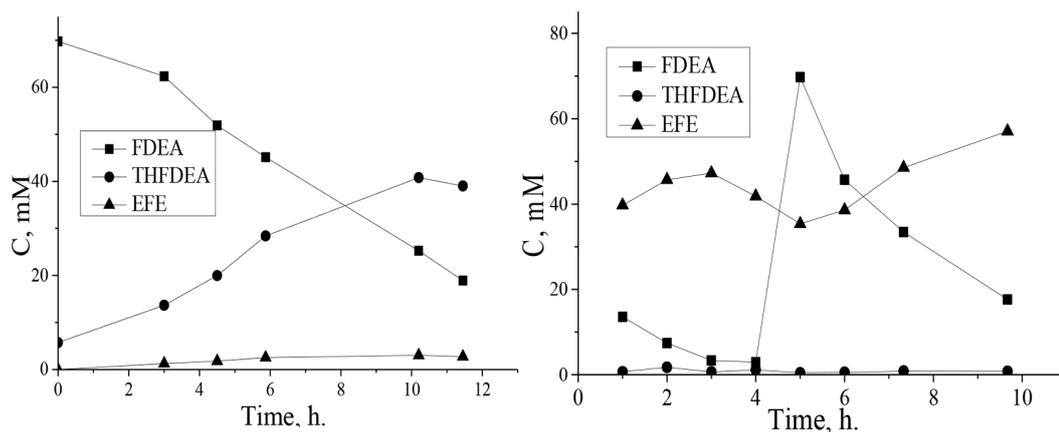


Fig. 2. Kinetic dependences of FDEA hydrogenation process on an initial Pd/C catalyst (left) and one cycle spent (right). 0.071 M FDEA in THF, 0.5 % catalyst, 60 °C, atmospheric pressure, hydrogen flow into the reactor

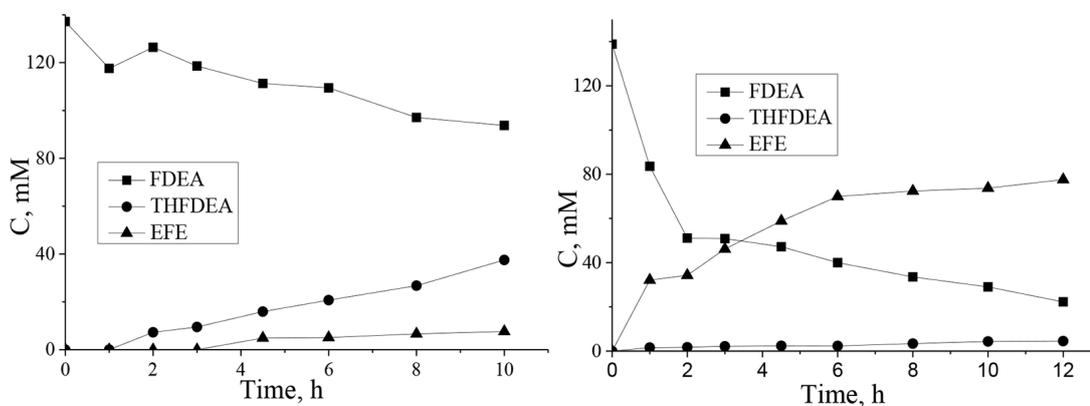


Fig. 3. Kinetic dependences of FDEA hydrogenation process on an initial Pd/C catalyst (left) and one cycle spent (right). 0.142 M FDEA in THF, other conditions see Fig. 2

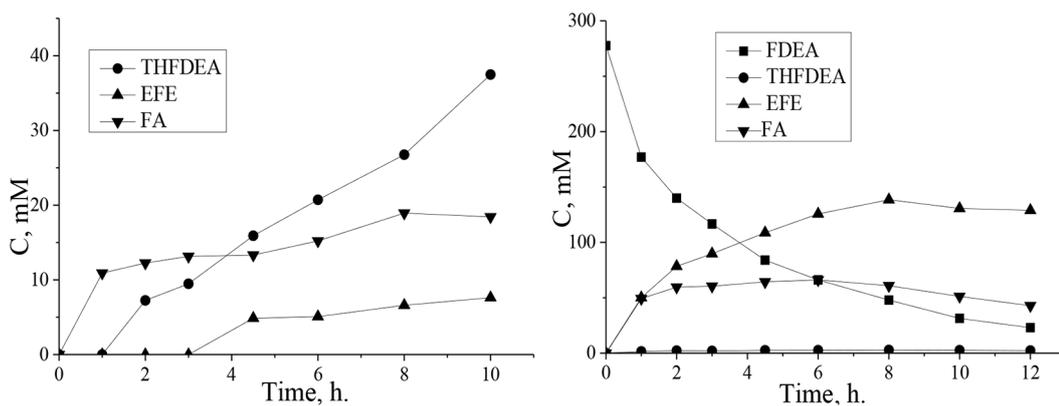


Fig. 4. Kinetic dependences of FDEA hydrogenation process on an initial Pd/C catalyst (left) and one cycle spent (right). 0.284 M FDEA in THF, other conditions see Fig. 2

The most important regularities of hydrogenation are observed while going from the initial catalyst to the one cycle spent catalyst. The first, for all three concentrations, a tenfold or more increase in the hydrogenation rate is observed passing from the initial catalyst to the spent one. The second is the change of the process selectivity: the products of ring hydrogenation are obtained on an initial catalyst, and the products of the acetal substituent hydrogenolysis, primarily EFE, are formed on a one cycle spent catalyst. The EFE maximum yield exceeds 55 mol.%, and the selectivity reaches 85 % (Fig. 2). This selectivity is in good agreement with the best literature data [16].

The change of selectivity of heterogeneous catalytic processes during the catalyst deactivation is well known, and it is often caused by coking the active surface of the catalyst crystals. Usually such change of selectivity is accompanied by a decrease in the overall process rate [25].

The growth of catalyst activity during a process is a quiet rare but known phenomenon. There are at least two possible mechanisms for increasing the rate of heterogeneous catalytic process with catalyst aging. The first consists in the destruction of catalyst particles, up to the dissolution of its active components and transition of process to homogeneous regime. The second is palladium migration from inner pores of catalyst grain to its external surface, and this can lead to an increase of liquid-phase process rate, as the availability of the internal surface of the catalyst grain is strongly limited by low diffusion rates in a liquid phase [26].

As for the considered process, more specific explanation is possible for changing the selectivity and rate during the transition from initial catalyst to one spent a cycle. It was found that hydrogenation of double bonds of the ring with the formation of tetrahydrofurfuryl alcohol occurs mainly in the FAL hydrogenation on reduced forms of a palladium catalyst, while oxidized forms of palladium catalyze the hydrogenolysis of C – O bonds of alcohol and carbonyl substituents with MF formation [27]. Probably, this effect takes place during the transition from initial (reduced form) to a spent catalyst (oxidized form) as a result of contact with air during reloads. This change of oxidation state of active metal can lead to changing the hydrogenation route [6, 27] and increasing the catalytic process rate.

Conclusion

The process of furfural diethyl acetal catalytic hydrogenation has been studied. On all studied catalysts (reduced forms of palladium, palladium-rhenium, and copper-ruthenium on Sibunit), tetrahydrofuran diethyl acetal is formed as the main product, i. e. the main route is a furan ring hydrogenation.

It was found that when the second hydrogenation cycle is carried out on a spent palladium catalyst, the reaction rate increases by an order of magnitude and ethyl furfuryl ether becomes the main product of the second hydrogenation cycle (yield and selectivity up to 55 % and 85 % respectively). This catalyst behavior is probably associated with the oxidation of active surface of palladium catalyst as a result of its contact with air when the catalyst and reagents are reloaded. Such a conclusion on the behavior of palladium catalysts in the processes of hydrogenation of furan derivatives (hydrogenation of furan ring on reduced forms and hydrogenolysis of C – O bonds of substituents on the oxidized palladium) was made in [6, 27].

Acknowledgements

This work was carried out within the framework of the budget project № 0287-2021-0017 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

References

1. Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Kuznetsov B.N., Zakharova O.V. Investigation of the processes of acid-catalytic dehydration of carbohydrates in the presence of butanol at moderate temperatures. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* 2002. V. 2, P. 5–15. (In Russ.).
2. Tarabanko V.E., Smirnova M. A., Chernyak M. Yu., Kondrasenko A. A., Tarabanko N. V. The nature and mechanism of selectivity decrease of the acid-catalyzed fructose conversion with increasing the carbohydrate concentration. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2015. V. 8(1), P. 6–18.
3. Roman-Leshkov Y., Barrett C. J., Liu Z. Y., Dumesic J. A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrate. *Nature* 2007. V. 447, P. 982–986.
4. Alonso D.M., Bond J. Q., Dumesic J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry* 2010. V. 12, P. 1493–1513.
5. Varfolomeev S.D., Moiseev I. I., Myasoedov B. F. Renewable energy sources. Chemical aspect. *Vestnik RAS* 2009. V. 79(7), P. 595–604. (In Russ.).
6. Chen S., Wojcieszak R., Dumeignil F., Marceau E., Royer S., How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethylfurfural. *Chemical Reviews* 2018. V. 118(22), P. 11023–11117. DOI:10.1021/acs.chemrev.8600134.
7. Lange J.-P., Heide E., Buijtenen J., Price R. Furfural – a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem* 2012. V. 5(1), P. 150–166. DOI: 10.1002/cssc.201100648.
8. Maksimov A.L., Nekhaev A. I., Ramazanov D. N. Ethers and acetals are promising petrochemical products from renewable raw materials (review). *Neftekhimiya* 2015. V. 55(1), P. 3–24.
9. Tarabanko V.E., Chernyak M. Yu., Morozov A. A., Kaigorodov K. L., Bezborodov Yu. N., Orlovskaya N. F., Nadeikin I. V. New high-octane components of gasoline from plant raw materials. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2014. V. 7(1). P. 31–35. (In Russ.).
10. Tarabanko V.E., Chernyak M. Yu., Simakova I. L., Kaigorodov K. L., Bezborodov Yu. N., Orlovskaya N. F. Antiknock properties of furfural derivatives. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2015. V. 88(11), P. 1778–1782. (In Russ.).
11. Wissell L., Tollens B. XXXIII. Ueber den furfur- oder furalkohol und einige derivate desselben. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 1893. V. 272(3), P. 291–306.
12. Potapov V. M. Organikum. Practical works on organic chemistry. V. 2. Moscow: Mir, 1979. P. 64. (In Russ.).
13. Patil C.R., Rode C.R. Selective production of furanic ethers from lignocellulosic biomass over mesoporous Zr-incorporated SBA-15 catalyst. *Chemistry Select* 2018. V. 3, P. 12504–12511. DOI: 10.1002/slct.201801939.
14. Luijckx G.C.A., Huck N.P.M., Rantwijk F., Maat L., Bekkum H. Ether formation in the hydrogenolysis of hydroxymethylfurfural over palladium catalysts in alcoholic solution. *Heterocycles* 2009. V. 77(2), P. 1037–1044. DOI: 10.3987/COM-08-S(F)81.

15. Antunes M.M., Lima S., Neves P., Magalhaes A.L., Fazio E., Fernandes A., Neri F., Silva C. M., Rocha M. S., Ribeiro M. F., Pillinger M., Urakawa A., Valente A. A.. One-pot conversion of furfural to useful bio-products in the presence of a Sn, Al-containing zeolite beta catalyst prepared via post-synthesis routes. *Journal of Catalysis* 2015. V. 329, P. 522–537. DOI: 10.1016/j.jcat.2015.05.022.
16. Wang Y., Cui Q., Guan Y., Wu P. Facile synthesis of furfuryl ethyl ether in high yield via reductive etherification of furfural in ethanol over Pd/C under mild conditions. *Green Chemistry* 2018. V. 20(9), P. 2110–2117. DOI: 10.1039/C7GC03887A.
17. Simakova I.L., Tarabanko V.E., Chernyak M. Yu., Kondrasenko A. A., Simonov M. N. Catalytic hydrogenation of furfural in alcoholic media. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2015. V. 8(4), P. 481–489. (In Russ).
18. Dutta S., Mascal M. Novel pathways to 2,5-dimethylfuran via Biomass-derived 5-(chloromethyl)furfural. *ChemSusChem* 2014. V. 7(11), P. 3028–3030. DOI: 10.1002/cssc.201402702.
19. Simakova I.L., Tarabanko V.E., Morozov A. A., Chernyak M. Yu. Catalytic hydrogenation of 5-butoxymethylfurfural over copper-containing catalysts. *South Siberian Scientific Bulletin* 2014. V. 3(7), P. 37–42.
20. Simakova I.L., Morozov A. A., Tarabanko V.E., Chernyak M. Yu. Catalytic hydrogenation of 5-butoxymethylfurfural over palladium catalysts. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2014. V. 7(4), P. 536–545.
21. Chernyak M. Yu., Tarabanko V.E., Morozov A. A., Kondrasenko A. A. Preparative synthesis of furfural diethyl acetal through the direct interaction of the alcohol and aldehyde. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2016. V. 9(2), P. 146–151. DOI: 10.17516/1998–2836–2016–9–2–146–151.
22. Simakova O.A., Simonov P.A., Romanenko A.V., Simakova I.L. Preparation of Pd/C catalysts via deposition of palladium hydroxide onto sibunit carbon and their application to partial hydrogenation of rapeseed oil. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2008. V. 95 (1), P. 3–12.
23. Simakova I.L., Prosvirin I.P., Kriventsov V.V., Parmon V.N. Influence of the synthesis conditions on the catalytic and physicochemical properties of Pd/C in the reaction of reductive debenzoylation. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2012. V. 5(3), P. 238–245. (In Russ).
24. Simonov M.N., Prosvirin I.P., Chetyrin I. A., Simakova I. L. Development of a cascade process for the conversion of pentanoic acid to n-nonane in the presence of palladium supported on zirconium oxide. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2013. V. 6(4), P. 331–343. (In Russ).
25. Zaitseva N.A., Molchanov V.V., Chesnokov V.V., Buyanov R. A., Zaikovskiy V.I. Effect of the nature of coke-forming species on the crystallographic characteristics and catalytic properties of metal-filamentous carbon catalysts in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene. *Kinetics and Catalysis* 2003. V. 44(1), P. 129–134.
26. Ioffe I.I., Pismen L. M. Engineering chemistry of heterogeneous catalysis. L. Khimia, 1972. 466 p. (In Russ).
27. Iqbal S., Liu X., Aldosari O.F., Miedziak P.J., Edwards J.K., Brett, G.L., Akram A., King G. M., Davies T.E., Morgan D.J., Knight D.K., Hutchings G.J. Conversion of furfuryl alcohol into 2-methylfuran at room temperature using Pd/TiO₂ catalyst. *Catalysis Science and Technologies* 2014. V. 4(8), P. 2280–2286. DOI: 10.1039/c4cy00184b.

DOI: 10.17516/1998-2836-0238

УДК 54–386:615.33

Complex of Ca(II) with Ceftriaxone: Synthesis, Structure, Spectral and Antibacterial Properties

**Galina V. Novikova^{a*}, Darya I. Tsyplenkova^a,
Alexander A. Kuzubov^{a, b}, Oksana A. Kolenchukova^c,
Alexander S. Samoilo^a and Sergey A. Vorobyev^d**

*^aSchool of Non-Ferrous Metals and Materials Science,
Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^bL.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS
FRC «Krasnoyarsk Science Center SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^cScientific Research Institute of Medical Problems of the North
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^dInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
FRC «Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS»
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 27.06.04.2021, received in revised form 03.07.2021, accepted 16.08.2021

Abstract. The calcium complex of ceftriaxone was synthesized and characterized by elemental, atomic-emission analysis, TGA, IR spectroscopy and density functional theory calculations. The luminescence and antibacterial properties of the ceftriaxone disodium and calcium complex were investigated. Ca(II) complex was obtained in a crystalline form, cell parameters of the compound were determined. Ceftriaxone was coordinated to the calcium ion by the oxygen of the triazine cycle in the 6th position, the nitrogen of the amine group of the thiazole ring, and the oxygens of the lactam carbonyl and carboxylate groups. The complex of Ca(II) with ceftriaxone was screened for antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*, and the results were compared with the activity of ceftriaxone disodium salt.

Keywords: ceftriaxone, calcium, DFT, IR spectroscopy, luminescence properties, antibacterial screening.

© 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: galina-n@mail.ru

Citation: Novikova, G.V., Tsyplenkova, D.I., Kuzubov, A.A., Kolenchukovac, O.A., Samoiloa, A.S., Vorobyev S. A. Complex of Ca(II) with ceftriaxone: synthesis, structure, spectral and antibacterial properties, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 290–301. DOI: 10.17516/1998-2836-0238

Комплекс Ca(II) с цефтриаксоном: синтез, структура, спектральные и антибактериальные свойства

**Г. В. Новикова^а, Д. И. Цыпленкова^а, А. А. Кузубов^{а, б},
О. А. Коленчукова^в, А. С. Самойло^а, С. А. Воробьев^г**

*^аСибирский федеральный университет,
Российская Федерация, Красноярск*

*^бИнститут физики им. Л. В. Киренского СО РАН
ФИЦ КНЦ СО РАН*

Российская Федерация, Красноярск

*^вНаучно-исследовательский институт
медицинских проблем Севера
ФИЦ КНЦ СО РАН*

Российская Федерация, Красноярск

*^гИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ КНЦ СО РАН*

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Кальциевый комплекс цефтриаксона был синтезирован и охарактеризован с помощью элементного, атомно-эмиссионного анализа, ТГА, ИК-спектроскопии и расчетов теории функционала плотности. Исследованы люминесцентные и антибактериальные свойства динатриевой соли цефтриаксона и комплекса цефтриаксона с кальцием. Комплекс Ca(II) получен в кристаллическом виде, определены параметры кристаллической решетки соединения. Цефтриаксон координировался к иону кальция через атом кислорода триазинового цикла в 6-м положении, атом азота аминогруппы тиазольного кольца и атомами кислорода карбонильной и карбоксилатной групп. Комплекс Ca(II) с цефтриаксоном обладает антибактериальной активностью против *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*, полученные результаты сравнивали с активностью динатриевой соли цефтриаксона.

Ключевые слова: цефтриаксон, кальций, теория функционала плотности, ИК-спектроскопия, люминесцентные свойства, антибактериальный скрининг.

Цитирование: Новикова, Г. В. Комплекс Ca(II) с цефтриаксоном: синтез, структура, спектральные и антибактериальные свойства / Г. В. Новикова, Д. И. Цыпленкова, А. А. Кузубов, О. А. Коленчукова, А. С. Самойло, С. А. Воробьев // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 290–301. DOI: 10.17516/1998-2836-0238

Introduction

Modern medicine needs drugs, the use of which would solve a wide range of problems associated with the intervention of bacteria in the organism [1]. Cephalosporins are a broad class of beta-lactam antibiotics meeting medical requirements. Ceftriaxone ($H_2CefTria$) (Fig. 1) is the III generation antibiotic of a wide action range against a number of Gram-positive and Gram-negative bacteria [2, 3]. Ceftriaxone's bactericidal activity is caused by its inhibition of the synthesis of the bacterial cell wall [4]. At the same time, the rats study example has shown, that ceftriaxone has an anticonvulsant effect [5]. One way to solve this problem is to develop new antibacterial drugs based on known antibiotics, for example, complex formation with metal ions.

Nowadays several metal complexes were synthesized with ceftriaxone. Anacona et al. obtained complexes of ceftriaxone with Mn(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Sn(II) and Fe(III) in the ratio of M: L=1:1 [6–8]. Fe(III) was bound with the antibiotic through the oxygen atoms of lactam, carboxyl and aminocarbonyl groups [8]. In other complexes ceftriaxone was coordinated to M(II) by oxygen of carboxylate, lactam carbonyl, amino groups and two atoms N, O, of triazine cycle except Sn(II) compound in which the oxygen atom of triazine cycle was not bond with tin(II) [6, 7]. However, other authors synthesized compounds of ceftriaxone with Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) in the ratio of M: L=1:1, in which the antibiotic had another way of binding to metal ions [9]. In these compounds, ceftriaxone was chelated to Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} through the oxygen atoms of the carboxyl and lactam groups. The antibiotic was coordinated to Zn^{2+} and Cu^{2+} by the oxygen atoms of lactam and carboxylate groups, and nitrogen of the amino group [9]. Only in the complex of Pb(II) with ceftriaxone was had, a similar type of coordination of ceftriaxone with our Ca(II) complex [10]. Moamen S. Refat et al obtained calcium complex with ceftriaxone. However, this complex has a different structure and luminescence and antibacterial properties were not study [11]. Many metal complexes of this antibiotic have toxicological and pharmacological properties but the problem is that some of them lose their antibacterial properties *in vivo* when they interact with protein or human plasma [12–14].

Calcium is biogenic metals contained in the bones and teeth of the human body. It is involved in blood clotting, contained in the cytoplasm, in some enzymes and hormones [15]. Thus, ceftriaxone

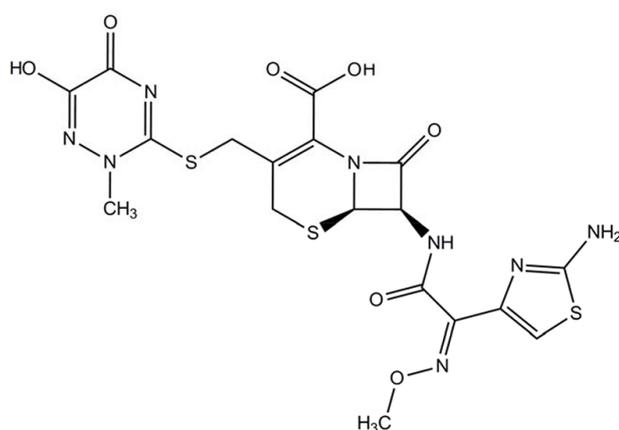


Fig. 1. Structure of ceftriaxone acid

binds with calcium ion in the organism of newborn children, which leads to cardiopulmonary, urolithiasis and renal injury [16, 17]. Simultaneous injection of calcium and ceftriaxone preparations into the body of patients results in sediments in blood plasma, lungs and kidneys and, as a consequence to the death of newborns [16–19].

Thus, a systematic study of metal ion complexation with antibiotics is crucial for better comprehension of metal–ceftriaxone binding mechanisms in living tissues and organisms. The synthesis of such metal–antibiotic complexes is an important area of pharmacology and medical chemistry [20–21].

This paper deals with the synthesis of the Ca(II) complex of ceftriaxone and a multicenter study including IR spectroscopy, TGA measurements, luminescent and antibacterial properties. DFT investigation of molecular structure and vibrational properties was carried out to obtain more information.

Experimental

Measurements

The content of sodium and calcium ions was performed by capillary electrophoresis instrument «KAPEL – 104T» with a UV photometric detector. The content of chloride ions was measured by argentometric titration using silver-silver chloride electrodes. The elemental analysis for C, N, H, S was performed out by Chromatographic analyzer HCNS-O EA1112 (Flash, USA). Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out by simultaneously using Shimadzu XRD-7000 thermal analyzer with coupled IR attachment Nicolet 380 (USA) in the argon atmosphere within 300–580 K at the scan rate of 10 K/min. The IR spectra of ceftriaxone disodium salt and complex were obtained from a KBr pellet within 4000–400 cm^{-1} with a Nicolet 6700 spectrometer and spectra were processed in the Omnic program. The CuK-edge X-ray adsorption spectra were collected with a "X'Pert Pro" (PANalytical) diffractometer. Cell parameters were calculated using EXPO 2014 [22]. The luminescence spectra were obtained by the scanning spectrofluorimeter «Cary Eclipse» (Varian, Australia).

Synthesis

All chemicals were obtained in pure form, no further purification was performed: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), ceftriaxone disodium salt (hemi)heptahydrate (Qilu Antibiotics Pharmaceutical Co., Ltd).

Synthesis of calcium complex

The ceftriaxone disodium salt (hemi)heptahydrate (0.5 g, $7.6 \cdot 10^{-4}$ mole) was dissolved in 8 ml water-ethanol medium (1:1) and consequently mixed with $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1.5 \cdot 10^{-4}$ mole), pH=6.5. The milky precipitates were formed in 1h at room temperature 25 °C. Then, the reaction mixtures of complex of Ca(II) was filtered, washed with H_2O , Et_2O and dried in a sealed vessel with granulated CaCl_2 . Elemental Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{S}_3\text{Ca}$ (%): C, 32.5; H, 3.6; N, 16.9; S, 14.5; Ca, 6.0. Found: C, 32.1; H, 3.8; N, 16.9; S, 14.3; Ca, 6.0.

IR ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{S}_3\text{Ca}$): 3404 (b), 3269 (b), 2932 (vw), 2890 (vw), 1754 (vs), 1661 (s), 1576 (vs), 1536 (s), 1497 (s), 1434 (s), 1401 (s), 1362 (s), 1286 (w), 1207 (w), 1134 (s), 1108 (s), 1039 (s), 884 (w), 799 (w), 670 (w), 601 (w), 515 (w), 472 (w).

IR ($C_{18}H_{34}N_8O_{10.5}S_3Na_2$): 3427 (b), 3266 (b), 3114 (vw), 2930 (vw), 1741 (vs), 1648 (vs), 1602 (vs), 1533 (s), 1497 (s), 1395 (s), 1365 (s), 1283 (w), 1181 (w), 1154 (w), 1098 (w), 1032 (s), 802 (w), 726 (w), 601 (w), 497 (w).

Computational methods

The geometry optimization and harmonic vibrational frequency calculations of the most stable conformers were performed with B3LYP [23] density functional in combination with SBKJC(p, d) basis set [24, 25] augmented with s diffuse functions, as implemented in the GAMESS suite of electronic structure programs [26, 27]. The relativistic effective core potential (ECP) was used for Ca atom. The applicability of this basis set and ECP to such complexes was demonstrated earlier [28, 29]. The Grimme's D3 dispersion correction of ceftriaxone with Ca(II) was used in all DFT calculations [30]. The partial atomic charges were obtained from Mulliken population analysis. All molecular structures were visualized by the Chemcraft program.

Antibacterial activity

The complex were screened *in vitro* for antibacterial activity against Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* 25923 and Gram-negative bacteria *Escherichia coli* 25922 and *Pseudomonas aeruginosa* 13883. The effects of disodium ceftriaxone and complex on the bacteria were investigated using the paper disk diffusion method [31]. The method included the following steps: (1) preparation of the Mueller–Hinton growth medium; (2) preparation of the micro-organism suspensions of a 0.5 McFarland standard (final concentration final concentration 1×10^8 CFU mL⁻¹); (3) inoculation; (4) pouring the nutrient agar onto a plate and its solidification; (5) drop wise addition of the test substance to a 5 mm diameter filter paper disk placed at the center of each agar plate followed by incubation; and (6) measuring the diameters of the inhibition zones. The bacteria were cultured in an incubator for 18–24 h at 36 °C. Standard disks were impregnated with the solutions of the compounds in phosphate buffer (pH 6).

Results and discussion

The results of chemical and elemental analysis showed that the ratio of the M: L=1:1. The chemical analysis gave no evidence of sodium ions presence in the complex. Hence, the compounds have the chemical composition of [CaCefTria]·4H₂O. Compound is soluble in water and insoluble in EtOH and acetone. The complex is obtained in crystalline form. Cell parameters were determined for the [CaCefTria]·4H₂O is: a =16.436, b = 15.820, c =10.957, α =108.186, β = 98.864, γ =105.858, V = 2512.69Å³, space group symbol: P-1. A single crystal failed to grow because its destruction in an aqueous solution after 8 hours and at heating above 35 °C.

Thermal analysis

The thermal analysis of the compound [CaCefTria]·4H₂O showed that the mass of compound decreased by 10.9 % (Calc. 9.8 %) from 302 to 394K, which was equivalent to four molecules of crystallization water (Fig. 2). A considerable loss of mass exceeding 394K was caused by ligand decomposition. Thermal decomposition evolved by emission of NH₃, CO₂ and HNCO. The mass loss at 394K and 560K was followed by exoeffect and at 372K – by endoeffect.

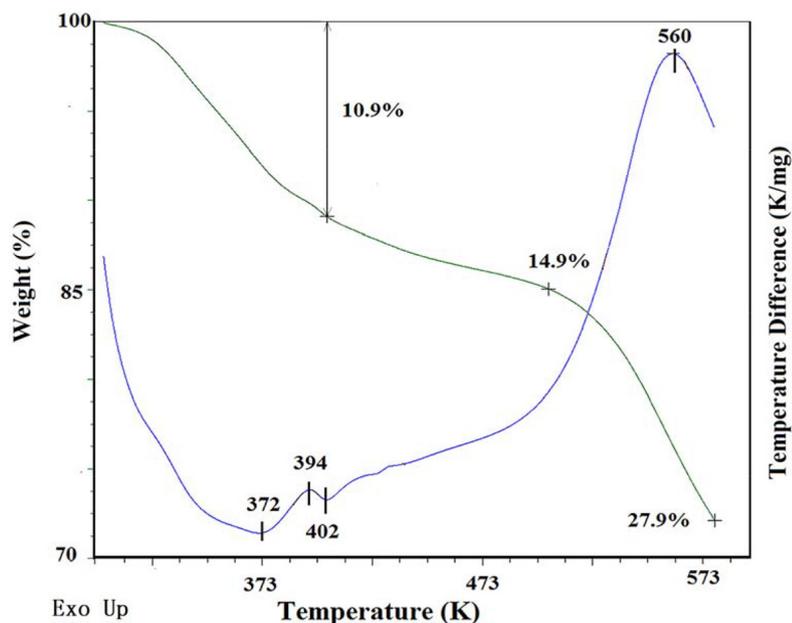


Fig. 2. Differential scanning calorimetry of [CaCefTria]·4H₂O in temperature range of 300–580K in inert atmosphere

Fluorescence

The presence of aromatic rings in the molecules of cephalosporins suggests that they can have luminescent properties. When the compound of calcium complex was irradiated with ultraviolet light, intense blue-green luminescence arose, the characteristics of which were close to the characteristics of disodium ceftriaxone luminescence. The absorption and emission spectra in the UV range of frequencies was due to the presence of a π -conjugated electron system of bonding and antibonding molecular orbitals with electronic transition energies. Disodium ceftriaxone exhibited luminescent properties. The excitation spectra were recorded in the range of 300–425 nm, the luminescence spectra were recorded in the range of 400–650 nm (Fig. 4). Excitation and luminescence maximum of complex was shifted relative to the maximum excitation and luminescence of Na₂CefTria·3.5H₂O. The complex [CaCefTria]·4H₂O in the near-UV demonstrated excitation spectra in the range of 300–400 nm and had the intractable maximum at $\lambda_{\text{max}} = 341$ nm. The luminescence spectrum range was a Gaussian curve at $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm, which corresponded to the transition of the $\pi \rightarrow \pi^*$ in the ring 8-oxo-5-thio-1-azabicyclo [4.2.0] oct-2-ene-2-carboxylic acid (Fig. 3). Duration of an afterglow of the complex did not exceed 10^{-6} , which suggests it may relate to fluorescence.

IR spectroscopy

The FT-IR spectra of disodium ceftriaxone and [CaCefTria]·4H₂O were analyzed to establish the type of coordination of ceftriaxone to metal ions. A ceftriaxone has several donor atoms: a nitrogen atom of amino group, oxygen atoms of carboxylate, lactam, and amide carbonyl group and oxygen of thiazole cycle. In the IR spectrum of the complex $\nu(\text{C}=\text{O}-\text{lactam})=1754 \text{ cm}^{-1}$

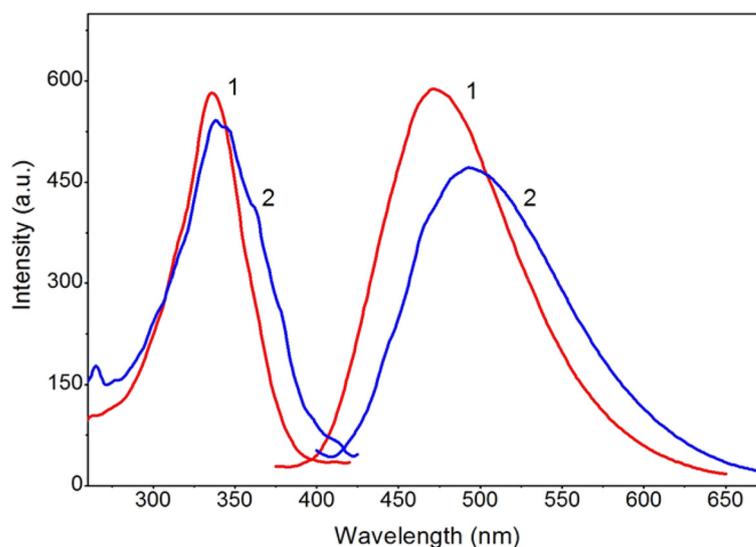


Fig. 3. Excitation spectra of compounds ($\text{Na}_2\text{CefTria}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ – 1, $[\text{CaCefTria}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 2, $\lambda_{\text{max}} = 341$ nm) at left and luminescence spectra of compounds ($\text{Na}_2\text{CefTria}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ – 1, $[\text{CaCefTria}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 2, $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm) at right

Table 1. Experimental IR frequencies and calculated B3LYP vibrational frequencies of Ca(II) with ceftriaxone, cm^{-1}

Exp. IR freq.	Ca(II)	
	Calc. IR freq.	Functional group
1754	1744	$\nu(\text{COO}^-) + \nu(\text{C}=\text{O})$ oxo group + $\nu(\text{C}-\text{O})$ -triazine + $\nu(\text{C}=\text{O})$ lactam
1661	1670	$\nu(\text{C}-\text{C})$ cephem + $\tau(\text{CH}_2)$ cephem
1576	1561	$\nu(\text{C}-\text{C})$ aminothiazole + $\nu(\text{C}=\text{N})$ triazine + $\nu(\text{C}-\text{O})$ -triazine
1536	1526	$\nu(\text{C}=\text{N})$ aminothiazole + $\nu(\text{C}=\text{N})$ triazine + $\omega(\text{NH}_2)$ aminothiazole
1497	1504	$\nu(\text{C}=\text{N})$ aminothiazole + $\nu(\text{C}=\text{N})$ triazine + $\delta(\text{CH}_3)$ triazine + $\delta(\text{NH}_2)$ aminothiazole
1434	1432	$\delta(\text{CH}_3)$
1401	1412	$\delta(\text{CH}_3)$ triazine + $\delta(\text{CH}_2)$ cephem
1362	1363	$\nu(\text{COO}^-) + \nu(\text{C}-\text{O})$ -triazine + $\nu(\text{C}=\text{N})$ triazine
1286	1275	$\nu(\text{C}-\text{N})$ cephem + $\delta(\text{CH})$ lactam
1207	1210	$\omega(\text{CH}_2)$ cephem + $\delta(\text{CH})$ lactam
1134	1135	$\tau(\text{CH}_3)$ triazine
1108	1103	$\nu(\text{C}=\text{N})$ lactam + $\tau(\text{CH}_2) + \nu(\text{C}-\text{C})$ lactam

$\nu(\text{C}=\text{O}-\text{lactam})=1754$ cm^{-1} vibration is shifted in the spectrum of the complex relative to spectrum of disodium ceftriaxone $\nu(\text{C}=\text{O}-\text{lactam})=1741$ cm^{-1} (Table 1, Fig. S1 and Fig. S2, Supplementary File: <http://journal.sfu-kras.ru/article/144180#applications>). This indicates that the oxygen of the lactam group is bound to the metal ion. The IR spectra show that the wavenumbers of the $\nu(\text{C}=\text{O})$ -triazine= 1648 cm^{-1} ($\text{Na}_2\text{CefTria}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) is shifted after ceftriaxone coordination to metal ion $\nu(\text{C}=\text{O})$ -triazine= 1661 cm^{-1} ($[\text{CaCefTria}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). The shift of the $\nu(\text{C}=\text{O})$ -lactam and $\nu(\text{C}=\text{O})$ -

triazine groups vibrational wavenumbers leads to the formation of chelate complex. Symmetric and asymmetric stretching vibrations of COO^- group belong to the bands in the $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ spectral region with C=O absorption bands observed in the $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ range ($\text{Na}_2\text{CefTria}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$: $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)=1602\text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=1395\text{ cm}^{-1}$) [32–34]. In the experimental IR spectrum of the complex $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)=1576\text{ cm}^{-1}$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=1362\text{ cm}^{-1}$. These shifts indicate that the carboxylate group (COO^-), the lactam carbonyl group (C=O), and the oxo group of the triazine ring are involved in the formation of a bond with metal ions. The broad banding of the complex spectrum from 1700 to 1600 cm^{-1} has high intensity and low resolution due to the overlap of several vibrational modes, including $\nu(\text{C=O})$ -amide, $\nu(\text{C=O})$ -triazine, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C=C})$, and $\nu(\text{C=N})$. This analysis is in agreement with previous studies where ceftriaxone is described as a polydentate ligand [35, 36].

Computational studies

A single crystal of complex failed to grow, thus quantum chemical calculations were performed. Full conformation analysis was carried out earlier [10] using CONFLEX 6.0 program with MMFF94s molecular mechanics force field and Newton–Raphson method for geometry optimization [37, 38]. The results showed the two CefTria^{2-} dianions in the most stable conformations. This investigation indicated that the *s-cys*–*s-cys* conformer is more energetically favorable than the *s-trans*–*s-cys* conformer [37]. The more energetically favorable *s-cys*–*s-cys* conformer geometry was used as a ceftriaxone dianion involved in the complex formation. The geometry of the CefTria^{2-} dianion in that conformation was optimized with B3LYP density functional theory as in an earlier study [32].

According to the B3LYP calculations, the coordination of I is 15.7 kcal M^{-1} lower in energy than the coordination of II for the $\text{Ca}(\text{II})$ compound. This correspondence indicates that complex has I coordination because of more favourable energy values (Fig. 4).

Table 1 summarizes the comparison of experimental and calculated vibrational frequencies of the compounds of calcium and magnesium with ceftriaxone. The average deviations of the B3LYP frequencies from the experimental values are 6.7 cm^{-1} for $\text{Ca}(\text{II})$. The maximum absolute deviations are 14.6 cm^{-1} . It was found that all calculated vibrational frequencies were in good agreement with the experimental IR frequencies.

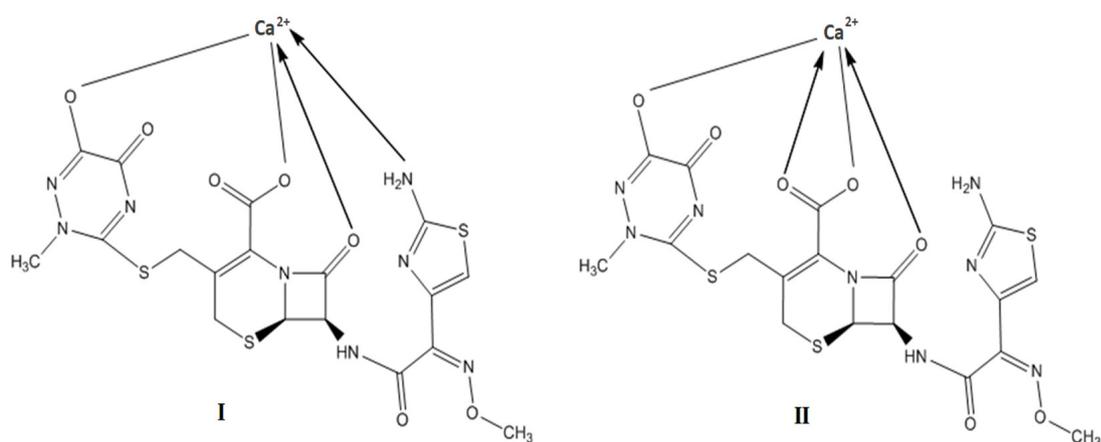


Fig. 4. Possible structures of ceftriaxone complex with $\text{Ca}(\text{II})$

Microbiological screening

The cephalosporins are the antibiotics of broad-spectrum coverage. Antibacterial properties of complex salts can be increased or decreased in relation to disodium ceftriaxone. The biological activities of disodium ceftriaxone and complex were studied against Gram-positive and Gram-negative bacteria in the concentrations of 0.4, 0.6 mg mL⁻¹. The effects of compounds on the growth of such bacterial strains as *E. coli*, *S. aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* are summarized in Table 2. The increase of antibacterial activity of [CaCefTria]·4H₂O (50–63 %) relative to the biological activity of Na₂CefTria against *Staphylococcus aureus* may be explained by the formation of a chelate through the oxygen atom of lactam group and the simultaneous effect of the complex. The biological activity of the calcium complex of ceftriaxone slightly changed relative to the biological activity of Na₂CefTria against *Escherichia coli* in the concentrations of 0.4 and 0.6 mL⁻¹. Table 2 shows that the [CaCefTria]·4H₂O did not have antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa* and we observed the growth of bacteria. The increase of antibacterial activity of metal complex of ceftriaxone may play an important role in the inhibition of bacterial growth [39].

Table 2. Antibacterial activity of ceftriaxone disodium salt and calcium complex

Compound	Concentration, mg mL ⁻¹	Zone of inhibition (mm)		
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
[CaCefTria]·4H ₂ O	0.4	40	45	growth
	0.6	50	47	growth
Na ₂ CefTria	0.4	20	46	38
	0.6	there is no growth	46	42

Conclusion

The compound [CaCefTria]·4H₂O was synthesized by the reaction of ceftriaxone disodium salt (hemi)heptahydrate with metal salt in water–ethanol medium. The structure of the complex was studied using elemental, atomic-emission analysis, TGA, IR spectroscopy and DFT calculations. TGA indicated the existence of four crystallization water molecules in the complex. The combination of research methods established that ceftriaxone is coordinated to calcium ion by the oxygen of the triazine cycle in the 6th position, the nitrogen of the amine group of the thiazole ring, and the oxygens of the lactam carbonyl and carboxylate groups. The ceftriaxone disodium and calcium complex have luminescence properties, in particular fluorescence. The [CaCefTria]·4H₂O had antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*, and no growth was revealed for a single colony of *Staphylococcus aureus* at the concentration of 0.6 mg mL⁻¹. Antibacterial properties of calcium complex were higher than ceftriaxone disodium against *Staphylococcus aureus*.

Acknowledgements

The research was funded by RFBR, Krasnoyarsk Territory and Krasnoyarsk Regional Fund of Science, project number 20-43-240007.

Authors also thank Centre for Equipment Joint User of School of Petroleum and Natural Gas Engineering of Siberian Federal University, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS for technical support.

References

1. World Health Organization. Antibiotic resistance. 2020. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/antibiotic-resistance> (accessed 26 March 2021).
2. Gaur R., Azizi M., Gan J., Hansal P., Harper K., Mannan R., Panchal A., Patel K., Patel M., Patel N., Rana J., Rogowska A.. British Pharmacopoeia. London: The Stationary Office, 2012. 10952 p.
3. Masouda M.S., Ali A.E., Nasr N.M. Chemistry, classification, pharmacokinetics, clinical uses and analysis of beta lactam antibiotics: A review. *J. Chem. Pharm. Res.* 2014. Vol. 6 (11), P. 28–58.
4. Sengupta S., Chattopadhyay M.K., Grossart H.-P. The multifaceted roles of antibiotics and antibiotic resistance in nature. *Front. Microbiol.* 2013. Vol. 4, P. 1–13.
5. Uyanikgil Y., Özkes,kek K., Çavuşoğlu T., Solmaz V., Tümer M.K., Erbas O. Positive effects of ceftriaxone on pentylenetetrazol-induced convulsion model in rats. *Int. J. Neurosci.* 2016. Vol. 1, P. 70–75.
6. Anacona J.R., Rodriguez A.A. Synthesis and antibacterial activity of ceftriaxone metal complexes. *Transition Met. Chem.* 2005. P. 897–901.
7. Anacona J.R., Brito L., Peña W. Cephalosporin Tin(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 2012. Vol. 42, P. 1278–1284.
8. Alekseev V.G., Golubeva M. V., Nikol'Skii V.M. Experimental and theoretical study of iron(III) salts with penicillin and cephalosporin anions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 58, P. 1536–1541.
9. Masoud M.S., Ali A.E., Elasalá G. S. Synthesis, spectral, computational and thermal analysis studies of metallocefotaxime antibiotics. *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1084, P. 259–273.
10. Lykhin A.O., Novikova G.V., Kuzubov A.A., Staloverova N.A., Sarmatova N.I., Varganov S.A., Krasnov P.O. A complex of ceftriaxone with Pb (II): synthesis, characterization, and antibacterial activity study. *J. Coord. Chem.* 2014. Vol. 67, P. 2783–2794.
11. Refat M. S., Altalhi T., Fetooh H., Alsuhaibani A.M., Hassan R.F.. In neutralized medium five new Ca(II), Zn(II), Fe(III), Au(III) and Pd(II) complexity of ceftriaxone antibiotic drug: Synthesis, spectroscopic, morphological and anticancer studies. *J. Molecular Liquids.* 2021. Vol. 322, P. 114816
12. Gotte M., Berghuis A., Matlashewski G., Wainberg M.A., Sheppard D. Handbook of Antimicrobial Resistance. New York: Springer, 2017. 606p.
13. Zhang J., Qian J., Tong J., Zhang D., Hu C. Toxic effects of cephalosporins with specific functional groups as indicated by zebrafish embryo toxicity testing. *Chem. Res. Toxicol.* 2013. Vol. 26 (8), P. 1168–1181.
14. Sanna D., Fabbri D., Serra M., Buglyó P., Bíró L., Ugone V., Micera G., Garribba E.C. Characterization and biotransformation in the plasma and red blood cells of $V^{IV}O_2^+$ complexes formed by ceftriaxone. *J. Inorg. Biochem.* 2015. Vol. 147, P. 71–84.
15. Beto J.A. The role of calcium in human aging. *Clin. Nutr. Res.* 2015. Vol. 4, P. 1–8.
16. Bradley J.S., Wassel R. T., Lee L., Nambiar S., Intravenous ceftriaxone and calcium in the neonate: assessing the risk for cardiopulmonary adverse events. *Pediatrics* 2009, Vol.123, P. e609-e613.

17. Kimata T., Kaneko K., Takahashi M., Hirabayashi M., Shimo T., Kino M. Increased urinary calcium excretion caused by ceftriaxone: possible association with urolithiasis. *Pediatr. Nephrol.* 2012. Vol. 27, P. 605–609.
18. Schmutz H., Detampel P., BÜhler T., BÜttler A., Gygax B., Huwyler J. In vitro assessment of the formation of ceftriaxone-calcium precipitates in human plasma. *J. Pharm. Science.* 2011. Vol. 100 (6), P. 2300–2310.
19. Zeng L., Wang C., Jiang M., Chen K., Zhong H., Chen Z., Huang L., Li H., Zhang L., Choonara I. Safety of ceftriaxone in paediatrics: a systematic review. *Arch. Dis. Child.* 2020. Vol. 105, P. 981–985.
20. Shahbaz K. Cephalosporins: pharmacology and chemistry. *Pharmaceutical and Biological Evaluations.* 2017. Vol. 4 (6), 234–238.
21. Božić B., Korać J., Stanković D. M., Stanić M., Romanović M., Pristov J. B., Spasić S., Popović-Bijelić A., Spasojević I., Bajčetić M., Coordination and redox interactions of β -lactam antibiotics with Cu^{2+} in physiological settings and the impact on antibacterial activity *Free Radical Biol. Med.* 2018. Vol. 129, P. 279–285.
22. Altomare A., Cuocci C., Giacobozzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Cryst.* 2013. Vol. 46, P. 1231–1235.
23. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98 (7), P. 5648–5652.
24. Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements. *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102, P. 939–947.
25. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms. *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81, P. 6026–6033.
26. Schmidt M.W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A., General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14, P. 1347–1363.
27. Dykstra C.E., Frenking G., Kim K.S., Scuseria G.E., Theory and Applications of Computational Chemistry. Amsterdam: The First Forty Years, Elsevier, 2005. 1336 p.
28. Petit L., Maldivi P., Adamo C. Predictions of optical excitations in transition-metal complexes with time dependent-density functional theory: influence of basis sets. *J. Chem. Theory Comput.* 2005. Vol. 1(5), P. 953–962.
29. Yu L., Srinivas G.N., Schwartz M. Scale factors for $\text{C}\equiv\text{O}$ vibrational frequencies in organometallic complexes. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2003. Vol. 625, P. 215–220.
30. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132, P. 154104
31. Balouiri M., Sadiki M., Ibsouda S. K. Methods for *in vitro* evaluating antimicrobial activity: A review. *J. Pharm. Anal.* 2016. Vol. 6(2), P. 71–79.
32. Beć K.B., Grabska J., Huck C.W. Biomolecular and bioanalytical applications of infrared spectroscopy – A review. *Anal. Chim. Acta.* 2020. Vol. 1133, P. 150–177.
33. Nandiyanto A.B.D., Oktiani R., Ragadhita R. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, 2019. Vol. 4 (1), P. 97–118.

34. Ali H. R. H., Ali R., Batakoushy H. A., Derayea S. M. Spectroscopic Analysis and Antibacterial Evaluation of Certain Third Generation Cephalosporins Through Metal Complexation. *Anal. Chem. Letters*. 2017. Vol. 7 (4), P. 445–457.

35. Zaman R., Rehman W., Hassan M., Khan M. M., Anjum Z., Shah S. A. H., Abbas S. R. Synthesis, characterization and biological activities of cephalosporin metals complexes. *Int. J. Biosci.* 2016. Vol. 9 (5), P. 163–172.

36. Ali A. E. Synthesis, spectral, thermal and antimicrobial studies of some new tri metallic biologically active ceftriaxone complexes. *Spectrochim. Acta, Part A*. 2011. Vol. 78, P. 224–230.

37. Goto H., Osawa E. Corner flapping: a simple and fast algorithm for exhaustive generation of ring conformations. *J. Am. Chem. Soc.* 1989. Vol. 111 (24), P. 8950–8951.

38. Goto H., Osawa E. An efficient algorithm for searching low-energy conformers of cyclic and acyclic molecules. *J. Am. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1993. Vol. 2, P. 187–198.

39. Albedair L. A., Aljazzar S. O., Alturiqi A. S., Kobeasy M. I., Refat M. S. Spectro-analytical, antimicrobial and antitumor studies of the first and second generation of cephalosporin combined with ruthenium(III) ion as a drug model. *Rev. Roum. Chim.* 2020. Vol. 65 (3), P. 255–268.

DOI: 10.17516/1998-2836-0248

УДК 519.873

Experimental and Mathematical Optimization of the β -Sitosterol extraction from Mechanically Activated Pine Bark

Vladislav A. Ionin^{*a, b}, Aleksandr S. Kazachenko^{a, b},
Andrei M. Skripnikov^{a, b}, Evgeniia V. Veprikova^a,
Mikhail Yu. Belash^a and Oxana P. Taran^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 12.05.2021, received in revised form 10.07.2021, accepted 04.09.2021

Abstract. The optimization of the process of β -sitosterol extraction from the original and activated with two different methods (drum mill, explosive autohydrolysis) pine bark was carried out. The effect of the duration of the extraction process and the concentration of NaOH in the saponification solution on the yield of β -sitosterol was explored. The concentration of NaOH in the saponification solution appeared to have the highest effect on the β -sitosterol yields from activated pine bark. Mechanical activation of pine bark significantly increased the yield of β -sitosterol and reduced the duration of the isolation process. The highest yield of β -sitosterol was achieved with the use of pine bark activated by explosive autohydrolysis. According to the proposed mathematical model, the maximum predicted value of the β -sitosterol yield from this sample is 0.078 (wt%). This could be achieved using the process duration 10.3 hours and a 0.5 N solution of NaOH. This yield is close to the content of β -sitosterol in the original pine bark.

Keywords: pine bark, beta-sitosterol, mechanical activation, explosive autohydrolysis, extraction, optimization.

Citation: Ionin V.A., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Veprikova E.V., Belash M. Yu., Taran O.P. Experimental and mathematical optimization of the β -sitosterol extraction from mechanically activated pine bark, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 302–314. DOI: 10.17516/1998-2836-0248

© 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: ionin.va@icct.krasn.ru

Экспериментальная и математическая оптимизация процесса выделения β -ситостерина из механически активированной коры сосны

В. А. Ионин^{а,б}, А. С. Казаченко^{а,б}, А. М. Скрипников^{а,б},
Е. В. Веприкова^а, М. Ю. Белаш^а, О. П. Таран^{а, б}

*^аИнститут химии и химической технологии
ФИЦ КНЦ СО РАН*

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В работе проведена оптимизация процесса выделения β -ситостерина из исходной и предварительно активированной двумя способами (барабанная мельница, взрывной автогидролиз) коры сосны. Установлено влияние продолжительности процесса и концентрации NaOH в омыляющем растворе на выход β -ситостерина. Показано, что при использовании предварительно активированной коры сосны наибольшее влияние на процесс выделения β -ситостерина оказывает концентрация NaOH в омыляющем растворе. Механическая активация коры сосны позволяет существенно увеличить выход β -ситостерина и уменьшить продолжительность процесса его выделения. Наибольший выход β -ситостерина достигается при использовании коры сосны, предварительно активированной взрывным автогидролизом. Согласно полученной математической модели максимальное значение выхода β -ситостерина из этого образца коры составляет 0,078 мас.%, что достигается при продолжительности процесса 10,3 ч и использовании 0,5 н NaOH. Этот выход близок к содержанию β -ситостерина в исходной коре сосны.

Ключевые слова: кора сосны, бета-ситостерин, механическая активация, взрывной автогидролиз, экстракция, оптимизация.

Цитирование: Ионин, В. А. Экспериментальная и математическая оптимизация процесса выделения β -ситостерина из механически активированной коры сосны / В. А. Ионин, А. С. Казаченко, А. М. Скрипников, Е. В. Веприкова, М. Ю. Белаш, О. П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 302–314. DOI: 10.17516/1998-2836-0248

Introduction

Coniferous forests occupy the largest forest area in Siberia. This is also typical for the Krasnoyarsk region, which is dominant in the Russian forest industry. The total timber stock in the region is 11.5 billion cubic meters, including 9.5 billion cubic meters of coniferous wood [1, 2]. The most economically valuable is pine, which ranks first in terms of timber harvesting and makes up about 70 % of the harvested wood raw material [1, 2]. Almost three quarters of the about 60 million cubic meters of wood waste generated annually comes from sawmilling. An analysis of the raw materials usage at the

enterprises of the Krasnoyarsk region showed a low yield of sawn timber production (45–47 %) and, accordingly, large volumes of waste (47–49 %), which are not used rationally [2].

Extraction of high valuable substances from plant biomass waste is a topical trend [3–5] intensively developing method. It exists within the framework of «green chemistry» focusing on the design waste-free chemical production without use of harmful substances, aggressive conditions and, finally, safe for the environment [6]. One of the most valuable substances in the pine bark is β -sitosterol, which is biologically active and widely used as food additive decreasing blood cholesterol levels as well as component of anticancer drugs [7–10]. The extraction of resinous organic substances (with hexane, ether, etc.) is traditionally used for β -sitosterol isolation from bark. This is followed by saponification and β -sitosterol separation from the resulting mixture [11–13].

For the most complete isolation of resinous substances, the fine grinding the solid bark biomass is necessary, which is often achieved by methods of mechanical activation. Mechanochemical processes occurring during the activation of materials contribute to the deep integrated bark and wood waste processing [5, 14]. The decomposition of thermally unstable components of materials is prevented during activation due to the non-thermal nature of the action, while changes in the electronic structures of the resulting compounds take place with an increase in extractability of substances from biomass materials [5, 15].

The aim of this work was to optimize the process of β -sitosterol isolation from pine bark, activated by different methods (in a drum mill or by the explosive autohydrolysis method). The process of isolation includes the following steps: mechanical activation of grinded bark, extraction of resinous substances with hexane, saponification of the obtained resinous substances with alcohol solutions of NaOH, extraction of β -sitosterol. The influence on the target product yield of such factors as the method of mechanical activation, the extraction time with hexane, as well as a concentration of NaOH alcoholic solution in the saponification process experimentally was studied. In addition, numerical optimization of the process was carried out.

Materials and methods

Preparation and mechanical activation of pine bark

Samples of pine bark used in this work, obtained as follows: 1) air-dry pine bark was grinded on a rotary knife mill RM-120 (Vibrotechnik, St. Petersburg) using unloading sieves with a mesh of 3 mm (sample Original); 2) grinded pine bark sample was activated in a laboratory drum mill ML-1 type (Promstroy Mash, Kaluga) for 1 hour at room temperature, rotation speed 72 rpm, using porcelain balls with a displaced center of gravity (sample MCA); 3) grinded pine bark sample activated by explosive autohydrolysis using a stationary equipment produced by the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS [11] at 120 °C, water vapor pressure 1,0 MPa and 30 s activation time (sample VAG). Each bark sample was dried in an oven at a temperature of 100–105 °C until the moisture content in the samples was <1 %.

Extraction of resinous substances

Pine bark samples were extracted using hexane until complete removal of the resinous substances in a 250 ml Soxhlet apparatus at 65–70 °C for 4–16 hours. The solvent was evaporated from the obtained extracts using a rotary evaporator, and the solid residue was dried in an oven at a temperature

of 100–105 °C to constant weight. Then the resinous substances yield was determined in terms of absolute dry pine bark sample. Three parallel experiments were carried out to average the results.

Saponification of resinous substances.

Extraction with diethyl ether

The resinous substances were saponified by dissolving in 100 ml of a NaOH alcohol solution with a concentration of 0.50, 0.75, and 1.00 N while heating in an Erlenmeyer flask placed in a sand bath at 65–70 °C for 1 h. The resulting solutions were diluted 4 times with water. The unsaponifiable substances separation was conducted by triple extraction with diethyl ether in a separatory funnel. The ether fractions were combined, frozen at –10 °C, and analyzed.

GC-MS identification and quantitative analysis

The qualitative and quantitative analysis of the unsaponifiable resinous components of pine bark obtained by extraction with diethyl ether was carried out on an Agilent 7890A gas chromatograph with an Agilent 7000A quadrupole mass detector using an HP-5ms capillary column 30 mm × 0.25 mm × 0.25 µm. Temperature program: initial column temperature 40 °C, isotherm for 4 minutes, with a rise rate of 7 °C / min up to 250 °C, up to 300 °C with a rise rate of 4 °C / min, isotherm at 300 °C for 15 min. The carrier gas (helium) flow rate through the column is 1 cm³ / min. Evaporator temperature 300 °C, interface temperature 300 °C. The total analysis time was 61.5 minutes. Recorded mass chromatograms obtained in the following mode: m / z scanning in range from 40 to 450, data acquisition time 0.1 s, electron ionization energy 70 eV, quadrupole temperature 150 °C, ion source 230 °C. Individual compounds identified using the NIST MS Search 2.0 instrument database.

Mathematical optimization of the β-sitosterol isolation process was carried out using Statgraphics Centurion XVI, DOE block (Design of Experiment) software according to the procedure described in [16, 17].

Results and discussion

Mechanical activation of pine bark

It is well known that the mechanical activation of solids is a technique leading to the transformation of their structure, accompanied by significant changes in composition and chemical properties. For example, in the process of wood raw materials explosive autohydrolysis (VAG) mechanical destruction of particles and organic substances thermochemical transformations in the biomass occurs under increased temperature and pressure in a water vapor the thermochemical transformations play a vital role in increasing the reactivity at solids [18]. Under high pressures stress field is formed in certain areas of solids, creating new surfaces, active centers and forming more reactive structures. Mechanochemical activation of plant raw materials in mills also leads not only to the grinding of particles, but also to the transformation of the structure of biopolymers (lignin, cellulose, etc.) [5, 14]. However, in this case, it is not possible to achieve the effect of high-pressure exposure, which is characteristic for the explosive autohydrolysis.

We studied earlier the effect of various activation methods (explosive autohydrolysis and activation in a drum mill) and activation conditions on physicochemical properties of pine bark [19]. For further extractive processing, the optimal activation conditions were selected for both explosive autohydrolysis

and activation in a drum mill. The results obtained [19], showed that the mechanical activation allows us to increase the yields of extractive substances from pine bark by 1.5–2 times.

In the present study the pine bark was activated by explosive autohydrolysis at 120 °C, a water vapor pressure 1,0 MPa and an activation time 30 s, and in a laboratory drum mill for 1 hour at room temperature. A decrease in the size of the bark particles was observed. The ratio of particles less than 1 mm in size was approximately 40 %. For the sample VAG the formation of large pores with a size 20–61 microns and small pores 8–13 microns was observed. Samples are described in more details in [19].

Extraction of resinous substances from pine bark

Resinous substances were isolated by hexane extraction in a Soxhlet apparatus from the original and activated pine bark. The processing time was varied from 4 to 16 hours. An almost linear growth of the extractive substances yields was observed up to 6 h for all samples (Fig. 1). For the original sample of pine bark after the extraction time 8–9 h graph gradually reaches to a plateau, while for the activated samples (MCA and VAG), a slight upward trend in the yields of extractive substances remains (Fig. 1).

Isolation, identification and quantitative analysis of unsaponifiable substances

The obtained resinous extracts were saponified in NaOH alcohol solutions. The concentration of alkali was varied as follows: 0.50, 0.75, 1.00N. Then unsaponifiable substances were extracted with diethyl ether, followed by separation of the ether fraction from water traces by freezing method.

The qualitative and quantitative composition of the resulting fraction was analyzed by GC–MS. About 40 substances were identified on chromatograms using mass spectra (Fig. 2). The highest intensity of the peaks was observed for the pine bark sample activated by explosion autohydrolysis (VAG). This may indicate that the activation increased the availability of extractives and resulted in their most complete extraction. The list of compounds with a content more than 1 % isolated from the

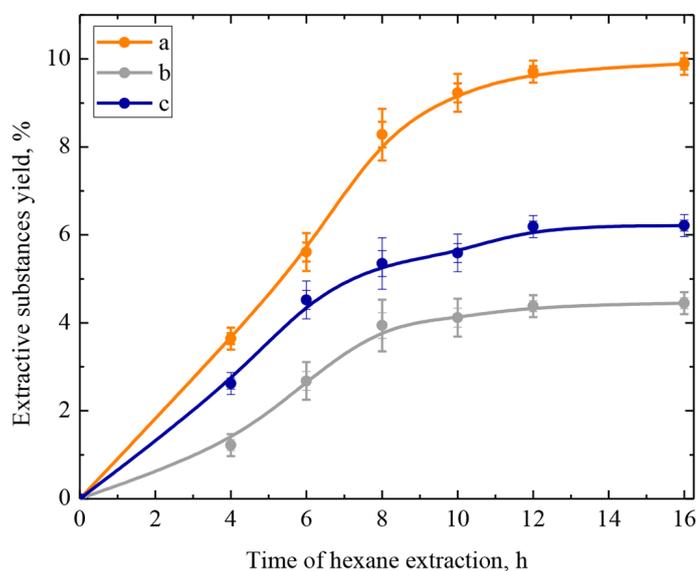


Fig. 1. Yields of the resinous substances versus hexane extraction time: a – pine bark activated by explosive autohydrolysis; b – pine bark activated by a drum mill; c – original pine bark

pine bark activated by explosion autohydrolysis (VAG) is given in Table 1. All obtained substances are terpenes or their derivatives – terpenoids. Thus, α - and β -pinenes, β -pellandrene are monoterpenes, borneol is a monoterpene; β -bisabolene and α -bisabolol are being sesquiterpene and sesquiterpenol; manoyl oxide, epimanol, sclareol, retinol – diterpenoids; stigmastan-3,5-diene, campesterol, β -sitosterol and stigmast-4-en-3-one are triterpenoids. Therefore, the fraction of unsaponifiable resinous substances from pine bark can be named as terpenoid fraction. The listed terpenes and terpenoids have a number of useful properties (biological activity, pleasant smell, lability to chemical transformations, etc.). Accordingly, the terpene fraction from pine bark can have great prospects for use in the pharmaceutical, perfumery, and cosmetic industries.

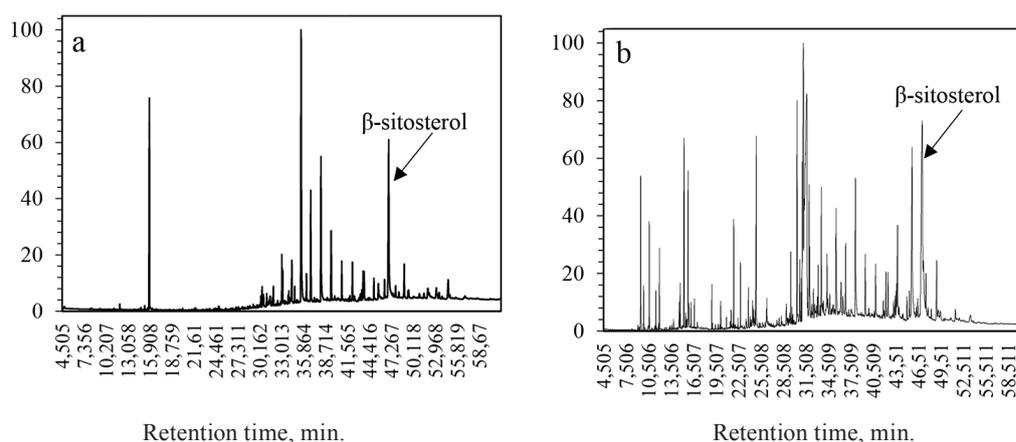


Fig. 2. Fragments of chromatograms for unsaponifiable substances of pine bark dissolved with diethylether: a – sample of the original pine bark, b – pine bark activated by explosive autohydrolysis

Table 1. The components of ether fraction of saponified resinous substances, whose content exceeds 1 % mas

№	Retention time, min	Identified substances	Content, rel. %
1	9,457	α -Pinene	3,03
2	10,607	β -Pinene	1,75
3	11,961	β -Phellandrene	1,32
4	15,254	Borneol	4,61
5	21,883	β -Bisabolene	1,55
6	24,888	α -Bisabolol	4,81
7	29,492	Manoyloxide	1,12
8	30,342	Epimanol	4,81
9	31,95	Sclareol	1,92
10	33,58	Retinol	2,48
11	43,76	Stigmastan-3,5-diene	2,47
12	45,692	Campesterol	8,60
13	47,05	β -Sitosterol	13,66
14	48,98	Stigmast-4-en-3-one	1,91

The maximum peak area in the chromatograms was recorded for the substance with the retention time 47.05 min. Its relative content in the terpene fraction was 13.66 % for the pine bark activated by explosive autohydrolysis. Fig. 3 shows the recorded mass spectrum of this substance. Comparison the recorded mass spectrum with the available database showed that it is β -sitosterol (Fig. 3) and experiments with the analytical standard confirmed this conclusion. The characteristic peak at m/z 396 corresponds to the fragment ion caused by the release of water from the molecular ion. This correlates with literature data [20].

The quantitative yields of β -sitosterol in terpene fractions for the original sample of pine bark, the sample activated by explosive autohydrolysis (VAG) and activated in a drum mill (MCA) are given in the Table 2. The obtained data showed that an increase in the extraction time in hexane up to 8 hours raises the yield of β -sitosterol for original and treated samples of pine bark. Further increase in the time up to 16 h results in a decrease in the yield of β -sitosterol. This can be caused by the decomposition of this compound upon prolonged heating. An increase in the concentration of the saponifying alkali solution has a negative effect on the yield of β -sitosterol.

Activation of pine bark in a drum mill leads to an approximately 2-fold increase in yield of β -sitosterol at short extraction time in hexane, a slight increase at medium time and a decrease at long time. Activation by explosive autohydrolysis also increases the yield of β -sitosterol; a more significant increase (more than 2 times) was observed at low alkali concentrations and shorter extraction times. The maximum amount of β -sitosterol – 0.078 wt.% of the weight of the dry activated bark sample was isolated at an extraction time 8 hours and an alkali concentration 0.5 N. This amount is close to the total content of β -sitosterol in the pine bark known from the literature (65–81 mg/g or 0.065–0.081 wt.%) [12].

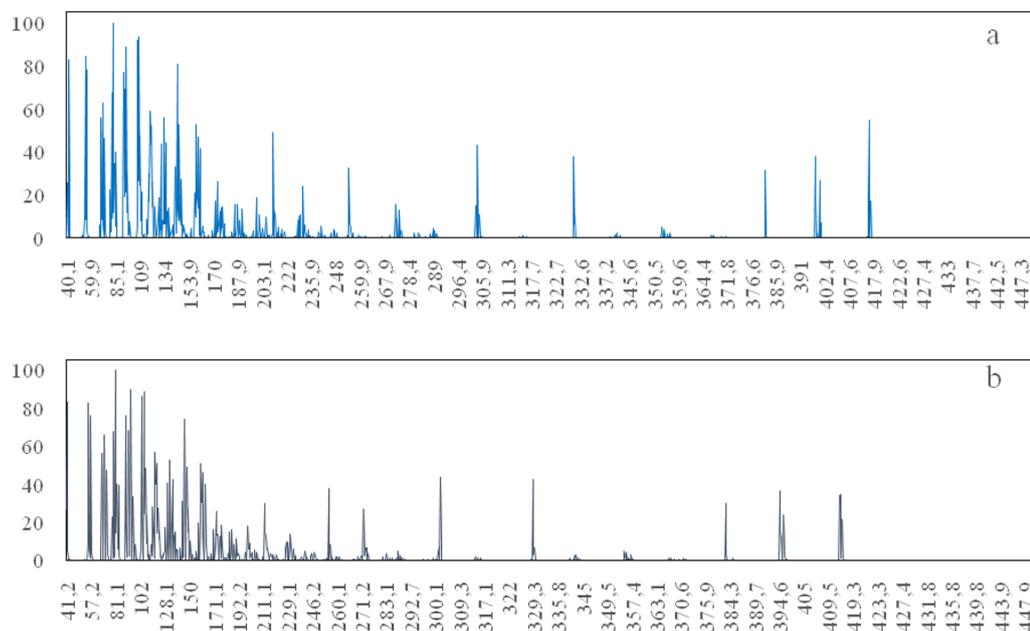


Fig. 3. Mass spectra registered for: a – analytical standard of β -sitosterol (CAS Number: 83–46–5); b – β -sitosterol isolated from pine bark activated by explosive autohydrolysis

Table 2. The yield of β -sitosterol after saponification of pine bark resinous substances

Hexane extraction time, h	Concentration NaOH N	Sample of pine bark	β -sitosterol yield, %*	Sample of pine bark	β -sitosterol yield, %*	Sample of pine bark	β -sitosterol yield, %*
4	0,5	Original	0,009	VAG	0,025	MCA	0,015
4	0,75		0,008		0,013		0,014
4	1,0		0,008		0,005		0,012
8	0,5		0,033		0,078		0,036
8	0,75		0,024		0,057		0,028
8	1,0		0,015		0,038		0,021
16	0,5		0,029		0,034		0,017
16	0,75		0,022		0,027		0,009
16	1,0		0,017		0,019		0,003

* – from the mass of the original absolutely dry bark.

Mathematical optimization of the β -sitosterol isolation process

Based on the experimental data presented in Table 2, a mathematical optimization of the process of β -sitosterol isolation from pine bark was carried out. The following factors were chosen as independent variables: the duration of the extraction process (X_1) and the concentration of the NaOH in alcohol solution (X_2). As output parameter: Y_1 – the β -sitosterol yield in wt.% was chosen. A combined multilevel experimental design (Users Design) was used. In calculation the dependences of β -sitosterol yield from the original pine bark (Y_1) and samples activated by explosive autohydrolysis – VAG (Y_1^{VAG}) and activated by a drum mill MCA (Y_1^{MCA}) on the variable process factors are approximated by the following regression equations:

$$Y_1 = -0.00805556 + 0.00901786X_1 - 0.02X_2 - 0.000340278X_1^2 - 0.00135714X_1X_2 + 0.008X_2^2 \quad (1)$$

$$Y_1^{\text{VAG}} = -0.0125278 + 0.0243363X_1 - 0.085X_2 - 0.00122569X_1^2 + 0.00160714X_1X_2 + 0.0133333X_2^2 \quad (2)$$

$$Y_1^{\text{MCA}} = -0.00897222 + 0.0108185X_1 - 0.015X_2 - 0.0005X_1^2 - 0.00153571X_1X_2 + 0.00533333X_2^2 \quad (3)$$

The predictive properties of equations (1, 2, 3) are clearly demonstrated in Fig. 4, which compares the values of the output parameters Y obtained in the experiment with the values calculated from the equations. The straight line corresponds to the calculated values of Y , the points correspond to the experimental results. The closeness of the experimental and calculated values to the straight line confirms the high degree of approximation for the equations 1–3. The mathematical model was used to visualize the response surfaces of the output parameter Y_1 on the variable factors X_1 and X_2 (Fig. 5).

Variance analysis for the original pine bark (Table 3) showed that under the chosen experimental conditions, the extraction time makes the highest contribution to the total variance of the output parameter, as indicated by the high value of the dispersion ratios F and the low value of the significance

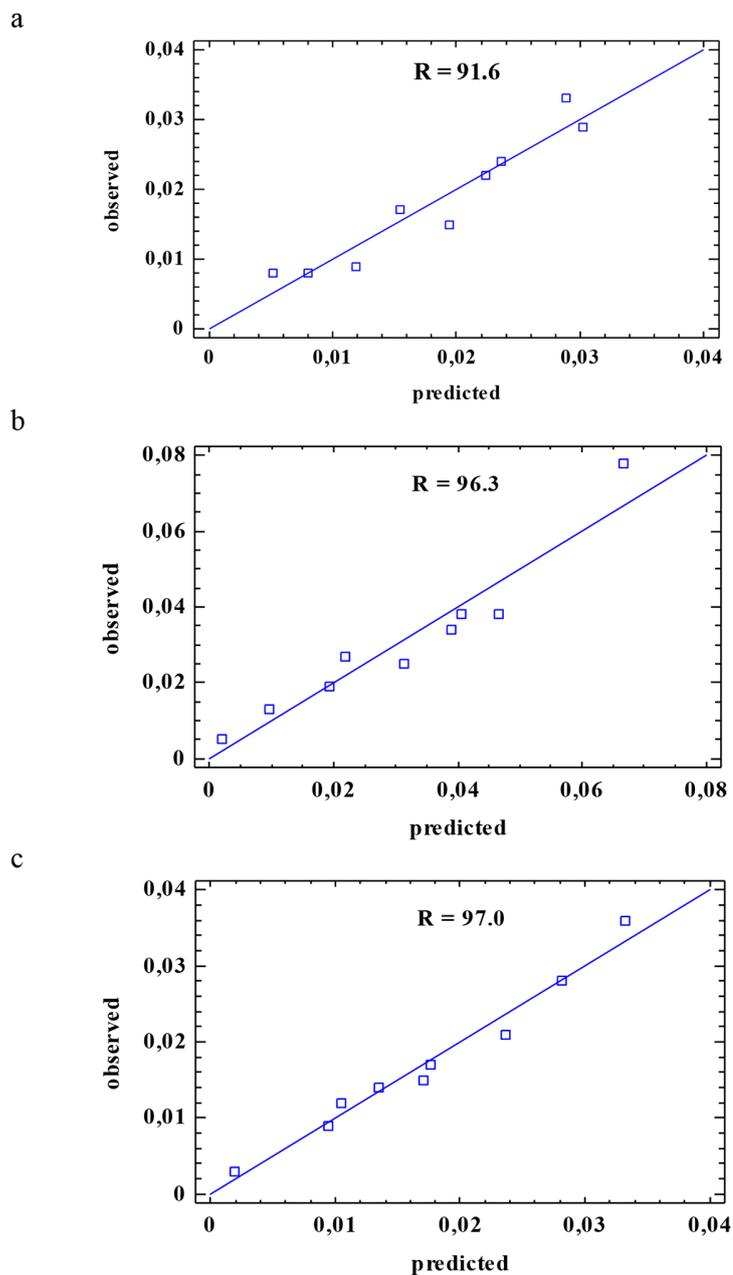


Fig. 4. Graph predicted by the model and observed in the experiment values of the output parameter (β -sitosterol yield): a – original pine bark; b – bark activated by explosive autohydrolysis; c – bark, activated in a drum mill

level P. Variance analysis for mechanically activated pine bark (VAG and MCA) (Table 3) showed the highest contribution of the concentration NaOH in alcohol solution to the total dispersion of the output parameter under the explored conditions. This is indicated by the high values of the dispersion ratios F for the main effects. The information in the columns P (Table 3) is interpreted in a similar way. The influence of the source of variance on the output parameter is considered statistically significant if the significance level is less than the specified critical value.

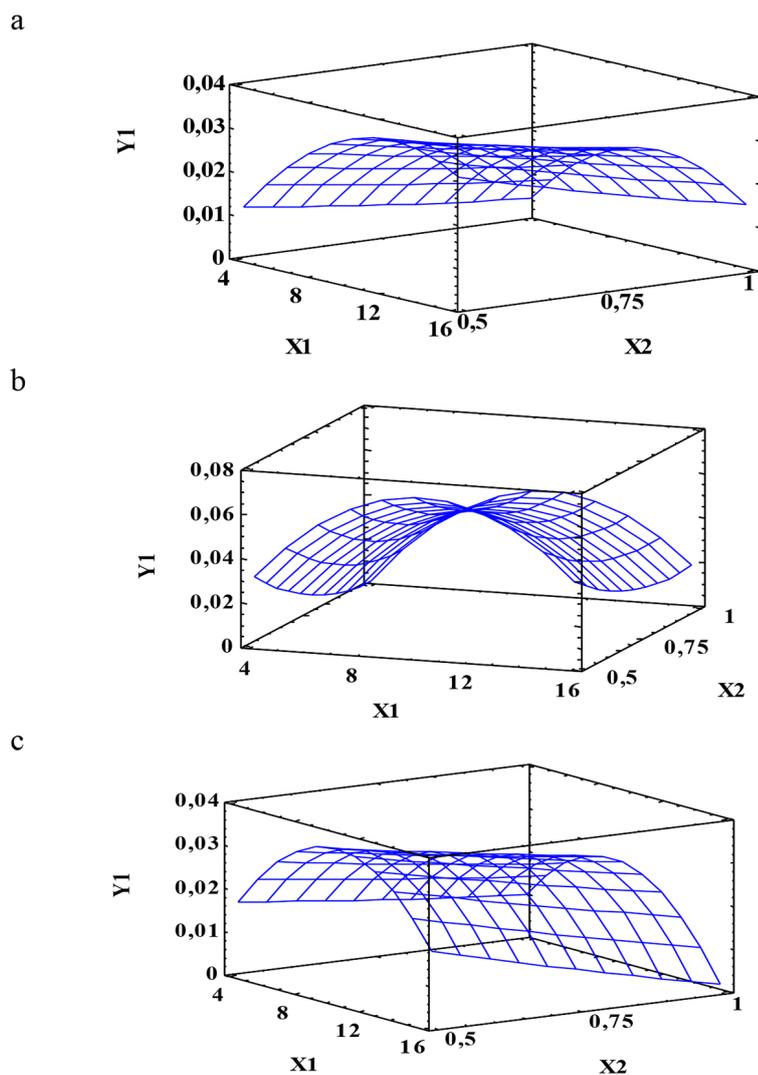


Fig. 5. Response surfaces of the output parameter (β -sitosterol yield): a – original pine bark; b – bark activated by explosive autohydrolysis; c – bark, activated in a drum mill

Table 3. The results of dispersion analysis of the extraction processes original bark sample, bark sample VAG, bark sample MCA

Sample	Original		VAG		MCA	
	Dispersion ratio F	Significance level P	Dispersion ratio F	Significance level P	Dispersion ratio F	Significance level P
X_1	16,08	0,0278	4,47	0,1248	3,12	0,1757
X_2	8,95	0,0581	17,29	0,0253	23,92	0,0164
X_1^2	11,94	0,0408	58,17	0,0047	64,12	0,0041
$X_1 X_2$	0,9	0,4134	0,47	0,5411	2,86	0,1895
X_2^2	0,03	0,8819	0,03	0,8794	0,03	0,8759
R^2_{adj}	91,6		96,3		97,0	

The maximum predicted value of the β -sitosterol yield was 0.035 (wt.%) for the original pine bark in the explored factor space. It could be reached at the following values of variable factors: process duration 12.3 hours, concentration of NaOH in solution 0.5 N. For the pine bark activated by explosive autohydrolysis, the maximum predicted value of the β -sitosterol yield is 0.078 (wt.%), at the following values of variable factors: the process duration 10.3 hours, the concentration of the saponification NaOH solution 0.5 N. For the pine bark activated in drum mill, the maximum predicted value of β -sitosterol yield is 0.035, at the following values of variable factors: process duration 10.1 hours, concentration of saponifying NaOH solution 0.5 N.

Results of mathematical optimization for activated bark of the process of resinous substances extraction shows that the shorter extraction time is required to achieve maximum yield of β -sitosterol (wt.%) compared to the original bark. Also for mechanically activated pine bark (VAG and MCA), the concentration of NaOH in the saponification solution is more important than the duration of the hexane extraction.

Conclusion

The mechanical activation of pine bark in a drum mill as well as by explosive autohydrolysis increases by 1.5–2 times the yield of extractive substances compared to the original bark.

The unsaponifiable resinous products were isolated from pine bark by treatment with NaOH alcohol solutions and further extraction with diethyl ether. According to GC–MS data about 40 substances have been identified in resinous products, including mono-, di- and triterpenes and terpenoids. The main component of the terpene fraction was identified as β -sitosterol with a relative content of up to 13.66 %.

Experimental and mathematical optimization of the process of β -sitosterol isolation from original and activated pine bark was carried out.

The highest β -sitosterol yield (0.078 wt.%) was achieved using a pine bark activated by explosive autohydrolysis under the following optimal conditions: the duration of the process – 10.3 hours, the concentration of the saponification solution of NaOH – 0.5 N. This yield is very close to the content of β -sitosterol in pine bark (0.065–0.081 wt.%).

Acknowledgements

The reported study was funded by RFBR, Krasnoyarsk Territory Government and Krasnoyarsk Regional Fund of Science, project number 19-43-240011 and within the framework of the budget project (No. 0287-2021-0017) for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

References

1. Мельман И. В. Лесопромышленный комплекс Красноярского края и проблема повышения его конкурентоспособности. *Региональная экономика: теория и практика*. 2008. Т. 26, С. 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. Соболев С. В., Трофимук В. Н. Проблемы комплексности использования сырья на деревообрабатывающих 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.)]

3. Abilleira F., Varela P., Cancela Á., Álvarez X., Sánchez Á., Valero E., Tannins extraction from Pinuspinaster and Acacia dealbata bark with applications in the industry. *Industrial Crops and Products*, 2021. 164: p. 113394.

4. Gao Y., Wang S., Dang S., Han S., Yun C., Wang W., Wang H. Optimized ultrasound-assisted extraction of total polyphenols from Empetrumnigrum and its bioactivities. *Journal of Chromatography B*, 2021. 1173: p. 122699.

5. Wu K., J T., Deng Y., Xi J. Mechanochemical assisted extraction: A novel, efficient, eco-friendly technology. *Trends in Food Science & Technology*, 2017. 66: p. 166–175.

6. Anastas P. and N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, 2010. 39(1): p. 301–312.

7. Babu S. and S. Jayaraman, An update on β -sitosterol: A potential herbal nutraceutical for diabetic management. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2020. 131: p. 110702.

8. Panayotis N., Freund P. A., Marvaldi L., Shalit T., Brandis A., Mehlman T., Tsoory M. M., Fainzilber M. β -sitosterol reduces anxiety and synergizes with established anxiolytic drugs in mice. *Cell Reports Medicine*, 2021. 2(5): p. 100281.

9. Cheng Y., Chen Y., Li J., Qu H., Zhao Y., Wen C., Zhou Y., Dietary β -sitosterol regulates serum lipid level and improves immune function, antioxidant status, and intestinal morphology in broilers. *Poultry Science*, 2020. 99(3): p. 1400–1408.

10. Santos K. A., Klein E. J., Fiorese M. L., Palú F., da Silva C., da Silva E. A., Extraction of Morus alba leaves using supercritical CO₂ and ultrasound-assisted solvent: Evaluation of β -sitosterol content. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2020. 159: p. 104752.

11. Kuznetsov B. N., Efremov A. A., Levдanskiy V. A., Kuznetsova S. A., Polezhaeva N. I., Shilkina T. A., Krotova I. V. The use of non-isobaric pre-hydrolysis for the isolation of organic compounds from wood and bark. *Bioresource Technology*, 1996. 58(2): p. 181–188.

12. Дейнеко И. Н., Дейнеко И. В., Белов Л. П. Исследование химического состава коры сосны. *Химия растительного сырья*, 2007. 1. С. 19–24. [Deineko I. N., Deineko I. V., Belov L. P. Study of the chemical composition of pine bark. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*, 2007.1: p. 19–24 (In Russ.)]

13. Bukhanko N., Attard T., Arshadi M., Eriksson D., Budarin V., Hunt A. J., Geladi P., Bergsten U., Clark J. Extraction of cones, branches, needles and bark from Norway spruce (Piceaabies) by supercritical carbon dioxide and soxhlet extractions techniques. *Industrial Crops and Products*, 2020. 145: p. 112096.

14. Lopez-Tenllado F. J., Motta I. L., and Hill J. M., Modification of biochar with high-energy ball milling: Development of porosity and surface acid functional groups. *Bioresource Technology Reports*, 2021. 15: p. 100704.

15. Guo L., Hu Z., Du Y., Zhang T. C., Du D. Mechanochemical activation on selective leaching of arsenic from copper smelting flue dusts. *Journal of Hazardous Materials*, 2021. 414: p. 125436.

16. Казаченко А. С., Васильева Н. Ю., Судакова И. Г., Левдaнский В. А., Лутошкин М. А., Кузнецов Б. Н. Численная оптимизация процесса сульфатирования этанолигнина древесины пихты сульфаминовой кислотой в среде 1,4-диоксана в присутствии мочевины. *Журн.*

*Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(2) [A. S. Kazachenko, N. Y. Vasilyeva., I. G. Sudakova, V. I. A. Levdansky, M. A. Lutoshkin, B. N. Kuznetsov, Numerical Optimization of the Abies Ethanol Lignin Sulfation Process with Sulfamic Acid in 1,4-Dioxane Medium in the Presence of Urea. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2020. 54(2): p. 232–246 (in Russ.)].**

17. Пен Р.З. *Планирование эксперимента в Statgraphics Centurion*. Красноярск: СибГТУ, 2014. 291 с. [Pen R. Z., *Planning an experiment at Statgraphics Centurion*. Krasnoyarsk: SibSTU, 2014. 291 p. (In Russ.)].

18. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Болдырева Е.В. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий*. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009(19). 343 с. [Boldyrev V. V., Avvakumov E. G., Boldyreva E. V. *Fundamentals basis of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies*; Novosibirsk: SB RAS Publishing, 2009 (19). 343 p (In Russ.)].

19. Веприкова Е.В., Ионин В.А., Белаш М.Ю., Скрипников А.М., Левданский А.В., Таран О.П. Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 430–446. [Veprikova E. V., Ionin V. A., Belash M. Yu., Skripnikov A. M., Levdanskiy A. V., Taran O. P. Influence Different Methods of Mechanical Activation on Yield Extractive Substances from Pine Bark. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2020. 13(3): p. 430–446. (In Russ.)].**

20. Huang L., Zhong T., Chen T., Ye Z., Chen G., Identification of beta-sitosterol, stigmasterol and ergosterin in *A. roxburghii* using supercritical fluid extraction followed by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom, 2007. 21(18): p. 24–32.*

DOI: 10.17516/1998-2836-0239

УДК 544.08

Resonator Method for Studying Dielectric Characteristics of Caustobiolithes

Vladimir V. Parshin^a, Evgeniy A. Serov^a,
Dmitriy I. Sobolev^{a, b}, Tatiana O. Krapivnitskaia^a,
Alexey V. Vakhin^c, Svetlana A. Bulanova^{*a, b},
Nikolay Yu. Peskov^{a, b} and Mikhail Yu. Glyavin^a

^a*Federal Research Center Institute of Applied Physics RAS
Nizhny Novgorod, Russian Federation*

^b*Lobachevsky State University
Nizhny Novgorod, Russian Federation*

^c*Kazan Federal University
Kazan, Russian Federation*

Received 05.04.2021, received in revised form 28.06.2021, accepted 16.08.2021

Abstract. For the sub-THz range, a method for studying the electrodynamic characteristics of organic materials – caustobiolithes-is developed on the basis of a resonator spectrometer. In the frequency range 110 ÷ 260 GHz, the dielectric parameters (refractive index n and $\tan\delta$) of peat powders after its microwave processing in the process of «soft» pyrolysis, as well as core sections of oil-containing rock, were studied. The influence of natural humidity on the dielectric parameters of the samples is considered. The reasons for the spread of measurement results, which is observed in these materials and is their specific feature, are discussed.

Keywords: combustible minerals, microwave pyrolysis, measurement of dielectric characteristics, resonator spectrometer.

Citation: Parshin, V.V., Serov, E.A., Sobolev, D.I., Krapivnitskaia, T.O., Vakhin, A.V., Bulanova, S.A., Peskov, N.Yu., Glyavin, M.Yu. Resonator method for studying dielectric characteristics of caustobiolithes, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 315–324. DOI: 10.17516/1998-2836-0239

© 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: bulanova@ipfran.ru

Резонаторный метод исследования диэлектрических характеристик каустобиолитов

В. В. Паршин^а, Е. А. Серов^а,
Д. И. Соболев^{а, б}, Т. О. Крапивницкая^а, А. В. Вахин^в,
С. А. Буланова^{а, б}, Н. Ю. Песков^{а, б}, М. Ю. Глявин^а

^аИнститут прикладной физики РАН

Российская Федерация, Нижний Новгород

^бНижегородский государственный университет

им. Н. И. Лобачевского

Российская Федерация, Нижний Новгород

^вКазанский (Приволжский) федеральный университет

Российская Федерация, Казань

Аннотация. Для суб-ТГц диапазона на основе резонаторного спектрометра развита методика исследования электродинамических характеристик органических материалов – каустобиолитов. В диапазоне частот 110 ÷ 260 ГГц проведены исследования диэлектрических параметров (показателя преломления n и $\tan\delta$) порошков торфа после его СВЧ-переработки в процессе «мягкого» пиролиза, а также срезов керна нефтесодержащей породы. Рассмотрено влияние естественной влажности на диэлектрические параметры образцов. Обсуждаются причины разброса результатов измерений, который наблюдается в указанных материалах и является их специфической особенностью.

Ключевые слова: горючие полезные ископаемые, СВЧ-пиролиз, измерение диэлектрических характеристик, спектрометр на основе открытого резонатора.

Цитирование: Паршин, В. В. Резонаторный метод исследования диэлектрических характеристик каустобиолитов / В. В. Паршин, Е. А. Серов, Д. И. Соболев, Т. О. Крапивницкая, А. В. Вахин, С. А. Буланова, Н. Ю. Песков, М. Ю. Глявин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 315–324. DOI: 10.17516/1998-2836-0239

Введение

Физико-химическая переработка органического сырья в настоящее время одно из приоритетных направлений исследований, востребованных в различных областях современной науки, техники, экологии, экономики и промышленного производства. Одним из перспективных методов обработки материалов является использование мощного микроволнового излучения. До последнего времени типичные рабочие частоты подобных систем составляли несколько гигагерц в силу относительно низкой стоимости и высокого КПД источников излучения (промышленных магнетронов [1–6]). В настоящее время активно ведется разработка эффективных источников мощного излучения с частотой от десятков до сотен гигагерц, работающих как в импульсном, так и непрерывном режиме, – гиротронов [7–9]. На основе гироприборов в ИПФ РАН создана серия комплексов для микроволновой обработки материалов [10, 11], которые ши-

роко используются для решения фундаментальных и прикладных задач [12–15]. В перспективе представляет интерес освоение мощными источниками излучения более высокочастотных диапазонов с одновременным расширением сферы их приложений.

В обсуждаемом аспекте представляет интерес анализ диэлектрических свойств горючих полезных ископаемых (каустобиолитов), поскольку экспериментальные исследования поглощающих свойств этих материалов на частотах в десятки и сотни ГГц до настоящего времени не проводились. В данной работе отражены исследования электродинамических характеристик органических полимерных материалов (керогенов) на частотах до 260 ГГц.

Резонаторные методы исследований

Измерения на основе открытых резонаторов широко используются для исследования диэлектрических характеристик материалов в микроволновом диапазоне. Вследствие большой добротности применяемых резонаторов ($\sim 10^6$) и, соответственно, хорошо сформированного аксиально-симметричного поля внутри них и пренебрежимо малого влияния паразитных лучей (боковых лепестков) измерительные установки на основе резонаторов Фабри-Перо имеют в настоящее время максимальную точность и чувствительность.

Для таких измерений, как правило, требуется простейшая конфигурация исследуемого образца – плоскопараллельный слой с диаметром, достаточным для пренебрежения дифракционными потерями на его краях. Применяют два основных типа открытых резонаторов: симметричный [16], образованный двумя сферическими зеркалами, и полусимметричный [17], образованный сферическим и плоским зеркалами.

Симметричный резонатор обычно используется для исследования твердых диэлектриков. Достоинством метода измерений [18, 19], используемого в настоящей работе для исследования нефтесодержащих кернов, является отсутствие необходимости информации о толщине диэлектрика. Измерения производятся на резонансной частоте пластины, когда ее оптическая толщина кратна целому числу полувольт:

$$t \cdot n = m \cdot \frac{\lambda}{2} \quad (1)$$

где t – толщина пластины; n – показатель преломления диэлектрика; $\lambda = \frac{c}{f}$ – длина волны в вакууме; f – ее частота; m – целое число. При этом толщина пластины не измеряется непосредственно, а рассчитывается вместе с показателем преломления. Это важно для достижения высокой точности определения диэлектрических параметров, так как именно погрешность измерения толщины может вносить существенную ошибку в расчеты. При наличии ряда широкодиапазонных генераторов в качестве источников излучения, например ламп обратной волны (ЛОВ), поиск резонансных частот не представляет сложностей. Однако данную методику сложно использовать для исследования материалов «порошкового типа» из-за технических и технологических проблем, связанных с позиционированием слоя порошка в середине симметричного резонатора.

Для исследований порошковых материалов может быть использован полусимметричный резонатор, в котором слой порошка насыпается на плоское зеркало с ограничивающим кольцом (рис. 1), излишки порошка удаляют линейкой. Однако поиск резонансной частоты для слоя подобного диэлектрика как в методике, описанной в [18, 19], практически невозможен, а для

расчетов диэлектрических параметров, как, например, в [17], необходимо значение толщины слоя порошка, измерение которой с требуемой точностью в данном случае затруднено. Для решения данной проблемы в ИПФ РАН был разработан метод, когда слой порошка располагается на плоском зеркале полусимметричного резонатора, а измерения проводят на ряде произвольных выбранных частот в интересующем нас диапазоне.

Для нахождения показателя преломления n на каждой частоте f решается трансцендентное уравнение вида (см. подробнее [17])

$$F(k, n, t, L) = n \cdot \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 = 0, \quad (2)$$

где φ_1 и φ_2 для полусимметричного резонатора определены как

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= k \cdot (L - t) + \arctan \left(\frac{t}{n^2 \sqrt{\left(L - t + \frac{t}{n^2}\right) \cdot \left(R - L + t - \frac{t}{n^2}\right)}} \right) - \\ &- \arctan \left(\sqrt{\frac{L - t + \frac{t}{n^2}}{R - L + t - \frac{t}{n^2}}} \right) \\ \varphi_2 &= n \cdot k \cdot t - \arctan \left(\frac{t}{n \sqrt{\left(L - t + \frac{t}{n^2}\right) \cdot \left(R - L + t - \frac{t}{n^2}\right)}} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

где $k = \frac{2\pi f}{c}$; c – скорость света; L – длина резонатора (расстояние между зеркалами); R – радиус сферического зеркала. Для расчета $\tan \delta$ используется выражение [10]

$$\tan \delta = \frac{4\pi n \cdot (L - t + D \cdot t) \cdot (\Delta f - \beta \cdot \Delta f_0)}{c \cdot D \cdot \left(\frac{4\pi n \cdot f \cdot t}{c} - \sin 2\varphi_2 \right)}, \quad (4)$$

в котором Δf_0 и Δf соответствуют ширине резонансных кривых «свободного» и нагруженного (с измеряемым образцом) резонатора,

$$D = \frac{n^2}{n^2 \cdot \cos^2 \varphi_2 + \sin^2 \varphi_2}, \quad \beta = \frac{L_0 \sqrt{L_0(R - L_0)}}{\lambda \cdot \left(L - t + t \cdot D \cdot \frac{n^4 \cdot \lambda^2 + n^2 \cdot t^2}{n^4 \cdot \lambda^2 + t^2} \right)}, \quad (5)$$

где L_0 – длина пустого резонатора, имеющего резонанс на той же частоте f .

На рисунке 2 приведен пример графического решения уравнения (2) для четырех произвольно выбранных частот в диапазоне 160–240 ГГц. Можно видеть, что для каждой отдельной частоты существует множество решений, и выбор правильного корня уравнения требует знания хотя бы приближенного значения показателя преломления n исследуемого материала. Это значение сложно выбрать при исследовании порошков (даже если они изготовлены из известного материала) из-за его сильной зависимости от плотности. Проблема решается за счет использования нескольких частот. Например, для представленного на рис. 2 случая получаем $n = 1,19$.

Расчет величины $\tan \delta$ (связанного с комплексной частью диэлектрической проницаемости) не представляет сложности, если известны толщина t и показатель преломления n об-

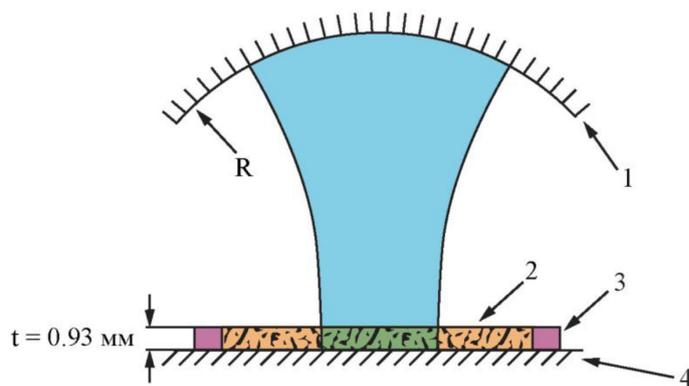


Рис. 1. Схема экспериментов по измерению диэлектрических свойств материалов на основе полусимметричного резонатора: 1 – сферическое зеркало; 2 – слой измеряемого диэлектрического порошка; 3 – ограничительное кольцо; 4 – плоское зеркало

Fig. 1. Scheme of measuring dielectric properties of materials based on a semi-symmetric resonator; 1 – spherical mirror; 2 – layer of the measured dielectric powder; 3 – limiting ring; 4 – flat mirror

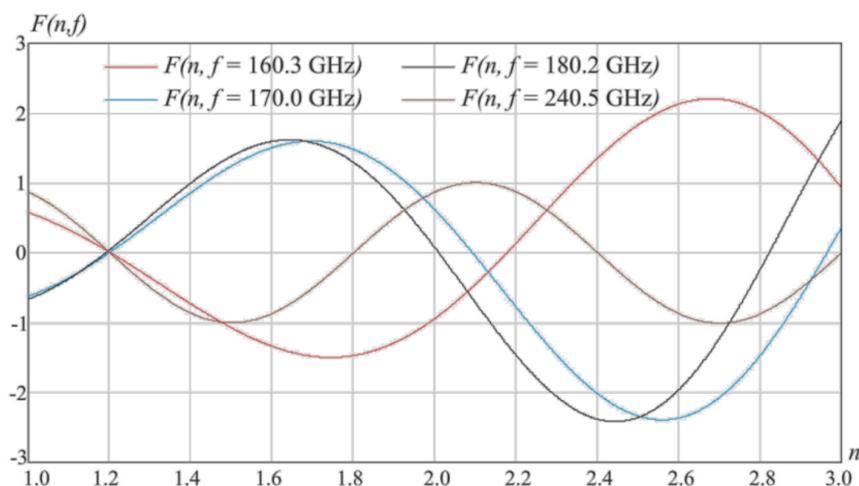


Рис. 2. Иллюстрация графического решения уравнения (2) для четырех произвольно выбранных частот f . Общее решение этого уравнения для всех частот $n = 1,19$

Fig. 2. Illustration of the graphical solution of equation (2) for four randomly selected frequencies f . The general solution of this equation for all frequencies is $n = 1,19$

разца. Измеряемыми величинами для расчета $\tan \delta$ являются добротности пустого резонатора и резонатора с образцом. Длина резонатора, также входящая в расчеты, определяется отдельно из калибровочных измерений.

Результаты исследования торфа

Для исследования диэлектрических параметров порошков последние помещались на плоское нижнее зеркало резонатора Фабри-Перо. После ряда экспериментов был выбран простой и наиболее воспроизводимый способ, а именно свободное насыпание порошка «с горкой» на поверхность зеркала с последующим удалением излишков, например, лопаточкой.

За толщину образца принимается высота кольца, ограничивающего по периметру порошок. Небольшое отличие реальной толщины слоя порошка от высоты кольца связано с конечностью размеров зерна, составляющей до 1 мм. Это отличие было учтено в виде поправки, величина которой определялась исходя из минимального разброса показателя преломления, измеренного на разных частотах.

В проведенной серии экспериментов были исследованы два вида органического вещества. В качестве первого (исходного) образца, показанного на рис. 3а, был выбран необработанный порошок из верхового сфагнового торфа, второй порошок (рис. 3б) представлял собой твердую фракцию (углеродистый остаток), полученный после СВЧ-пиролиза. Оба порошка перед измерениями были просеяны через сито. Пиролиз исходного порошка осуществлялся при температуре ~ 250 °С с нагревом СВЧ-излучением промышленного магнетрона с частотой 2,45 ГГц (так называемый мягкий пиролиз [20]).

Результаты измерений показателя преломления n и величины $\tan \delta$ для указанных образцов представлены на рис. 4.

После каждого измерения порошок удаляли и проводили калибровочные измерения пустого резонатора. Проведенные эксперименты продемонстрировали хорошую повторяемость измерений и позволили определить показатель преломления для исходного торфа (образец 1) $n_1 = 1,19 \pm 0,01$ и подвергнутого переработке в процессе СВЧ-пиролиза (образец 2) $n_2 = 1,18 \pm 0,01$. Столь близкое к единице значение связано с низкой плотностью вещества. Согласно проведенным измерениям, частотная зависимость n в исследуемом диапазоне практически отсутствует.

При измерениях $\tan \delta$ наблюдалась статистическая повторяемость на уровне 5 %, частотная зависимость потерь близка к линейной. В то же время следует отметить важную отличительную особенность, присущую природным каустобиолитам (в частности, торфу) и связанную с их «случайным» и сложным многокомпонентным составом, который в результате приводит к неизбежному возникновению разброса параметров в различных выборках образцов. Таким образом, небольшие вариации в частотных зависимостях n и $\tan \delta$ могут быть связаны с неоднородностью плотности порошка по площади слоя вместе с изменением диаметра пятна засветки резонатора в зависимости от частоты.

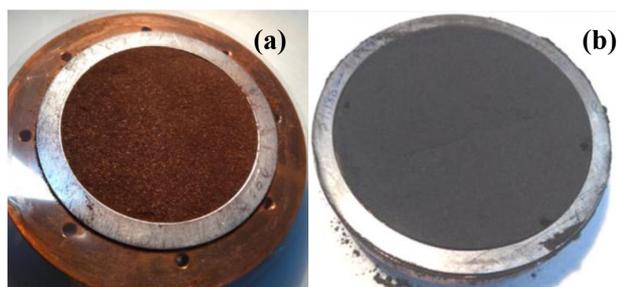


Рис. 3. Фотографии исследуемых образцов, помещенных в кольцо-кювету: а – исходный торфяной порошок; б – порошок после его СВЧ-переработки в процессе «мягкого» пиролиза. Диаметр кольца 70 мм

Fig. 3. Pictures of the samples placed in the ring-cell: a – the initial peat powder and b – the powder after its microwave processing in the process of «soft» pyrolysis. The ring diameter is 70 mm

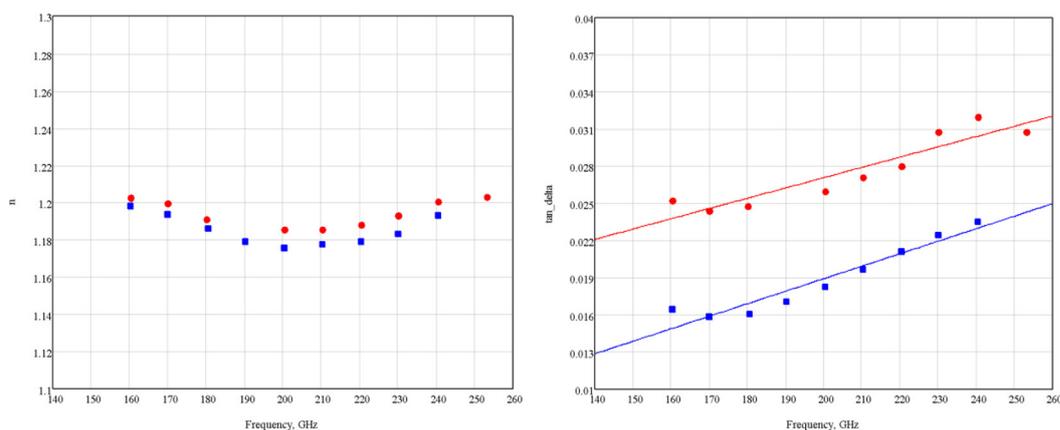


Рис. 4. Измеренные частотные зависимости (а) показателя преломления n и (б) $\tan \delta$: красные кружки соответствуют образцу 1 (рис. 3а), синие квадратики – образцу 2 (рис. 3б); сплошными линиями показаны соответствующие линейные аппроксимации

Fig. 4. Measured frequency dependences (a) of the refractive index n and (b) of $\tan \delta$: red circles correspond to sample 1 (fig. 3a), blue squares – to sample 2 (fig. 3b); solid lines show the corresponding linear approximations

Была проведена серия экспериментов по выявлению влияния влажности (адсорбированной из воздуха воды) на величины n и $\tan \delta$. С этой целью применяли два способа высушивания торфа перед измерениями: порошок выдерживался двое суток в атмосфере сухого азота и подогревался в резонаторе до температуры ~ 100 °С в течение нескольких часов. В результате исследований не выявлено какого-либо заметного изменения поглощения в порошках при обоих указанных методах высушивания в сравнении с исходными образцами (без какой-либо обработки).

Результаты измерений срезов керна

В данной серии экспериментов были исследованы два среза из разных мест керна карбонатных отложений, полученного из Майоровского месторождения Волго-Уральской нефтегазодобывающей провинции. Порода представляет собой карбонатный коллектор с низкими фильтрационными характеристиками. Среднее содержание нефти составляет 3,8 масс.%. Нефть характеризуется высоким содержанием смол и асфальтенов. Групповой состав образца составляет: насыщенные углеводороды – 17,2 масс.%, ароматические углеводороды – 31,4 масс.%, смолы – 31,3 масс.%, асфальтены – 20,1 масс.%.

Измерения диэлектрических характеристик проводились по методике [18, 19] с использованием симметричного резонатора. Диаметр образцов составлял 57 мм, толщина варьировала от 0,83 до 1,03 мм. На рис. 5 приведены фотографии срезов и расположение пятна засветки образцов в резонаторе. Светлые включения, которые видны на фото, соответствуют кристаллическому кварцу, темные включения – жидким углеводородам (высоковязкая нефть). Диаметр пятна засветки составлял ~ 12 мм по уровню $1/e$, что соответствует диаметру около 30 мм по уровню потерь за пятном 10^{-5} .

Результаты измерений сведены в табл. 1. Измерения проводили на резонансных частотах, которые отличаются для разных образцов из-за отличия их толщины и показателя преломле-

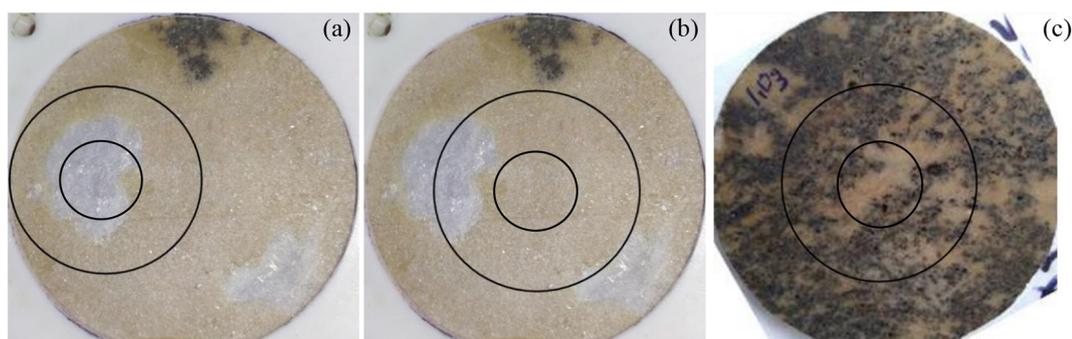


Рис. 5. Фотографии срезов из разных мест ядра, демонстрирующие его сложную структуру: *a* и *b* – образцы с включением кварца; *c* – образец, содержащий высоковязкую нефть в порах. Показано расположение пятна засветки образцов в измерительном резонаторе (изображены окружности, соответствующие уровню мощности $1/e$ и уровню потерь за пятном 10^{-5})

Fig. 5. Pictures of sections from different places of the core, showing its complex structure: *a* and *b* – samples with the inclusion of quartz, *c* – a sample containing high-viscosity oil in the pores. The location of the sample illumination spot in the measuring resonator is shown (the circles corresponding to the power level $1/e$ and the loss level behind the spot 10^{-5} are shown)

Таблица 1, Диэлектрические характеристики сечения ядра для образцов

Table 1, Dielectric characteristics of the core cross-section for samples

Рисунок	Частота f [ГГц]	Показатель преломления n	$\tan \delta$ [10^{-3}]
Рис. 5а	136,5	2,650	11,0
Рис. 5b	145,0	2,540	7,4
Рис. 5с	113,4	2,698	25,0
Рис. 5с	169,5	2,699	28,5

ния. Следует отметить, что в данной серии экспериментов наблюдался существенно больший разброс значений величины $\tan \delta$, что связано со сложной структурой ядра и наличием включений различных органических материалов в его разных частях. В то же время показатель преломления n практически не меняется и слабо зависит от частоты.

Заключение

Развита методика измерения диэлектрических параметров (показателя преломления и $\tan \delta$) каустобиолитов с порошковой структурой. На основе разработанной методики впервые проведены исследования диэлектрических параметров порошков торфа, а также срезов ядра с нефтесодержащей породой в диапазоне частот от 140 до 260 ГГц. Определены значения показателя преломления n и $\tan \delta$ для порошка из верхового сфагнового торфа до и после его СВЧ-переработки в процессе «мягкого» пиролиза. Показано, что показатель преломления при СВЧ-пиролизе остается практически неизменным, а поглощение заметно уменьшается. В то же время естественная влажность образцов торфа слабо влияет на СВЧ-поглощение. Показатель преломления имеет слабую частотную зависимость в ис-

следуемом диапазоне, а зависимость $\tan \delta$ от частоты хорошо аппроксимируется линейной функцией.

В случае нефтесодержащих кернов его сложная структура приводит к сильной неоднородности потерь как от места среза образца, так и по его площади. Разброс измеренных величин в различных срезах нефтесодержащих кернов может достигать до 30 %. В то же время показатель преломления (аналогично случаю порошков торфа) практически не меняется в различных образцах и имеет слабую частотную зависимость.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках госзадания ИПФ РАН 0035-2019-0001 при частичной поддержке РФФИ и правительства Нижегородской области, грант 18-42-520015 р_а.

The work was carried out within the framework of the state task of the IAP RAS0035-2019-0001 with the partial support of the RFBR and the Government of the Nizhny Novgorod region, grant 18-42-520015 р_а.

Список литературы / References

1. Удалов Е.И., Болотов В. А., Танашев Ю. Ю. и др. Пиролиз жидкого гексадекана в условиях селективного нагрева катализатора СВЧ-излучением, *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2010. Т. 46(6), С. 370. [Udalov E. I., Bolotov V. A., Tanashev Yu. Yu., et al. Pyrolysis of liquid hexadecane under conditions of selective heating of the catalyst by microwave radiation, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2010, Vol. 46(6), P 370. (In Russ.)]
2. Рыжков А.Ф., Попов А.В., Богатова Т.Ф. и др. Эффективность современных способов конверсии низкосортных топлив в электроэнергетике. *Омский научный вестник*, 2010, Т. 3(93), С. 176. [Ryzhkov A. F., Popov A. V., Bogatova T. F., et al. Efficiency of modern methods of conversion of low-grade fuels in the electric power industry, *Omsk Scientific Bulletin*, 2010, Vol. 3 (93), P. 176. (In Russ.)]
3. Гунич С.В., Янчуковская Е.В., Днепровская Н.И. Технология микроволновой карбонизации органических компонентов твердых бытовых отходов. *Известия ВУЗов, Прикладная химия и биотехнология*, 2011. № 1, С134. [Gunich S. V., Ianchukovskaia E. V., Dneprovskaiia N. I. Technology of microwave carbonation of organic components of solid household waste, *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya*, 2011. No. 1, P. 134. (In Russ.)]
4. Бутовский М.Э. Пути утилизации промышленных отходов большого города на современном этапе, *Вестник ИрГТУ*, 2011, Т. 50(3), Р 91. [Butovskii M. E. Ways of utilization of industrial waste of the big city at the present stage, *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2011. Vol. 50(3), P 91. (In Russ.)]
5. Яцун А.В., Коновалов Н. П., Ефименко И. С.. Жидкие продукты пиролиза отработанных автомобильных шин под воздействием СВЧ. *Химия твердого топлива* 2013. № 4, С. 60. [Iatsun A. V., Kononov N. P., Efimenko I. S.. Liquid pyrolysis products of used car tires under the influence of microwave, *Solid Fuel Chemistry*, 2013, No. 4, P. 60. (In Russ.)]
6. Abdulrahman I., Măşa V., Teng S. Y., Process intensification in the oil and gas industry: A technological framework, *Chemical Engineering and Processing*, 2021, V. 159, 108208.
7. Гапонов А.В., Петелин М.И., Юлпатов В.К.. Индуцированное излучение возбужденных классических осцилляторов и его использование в высокочастотной электронике. *Изв. ВУ-*

Зов. *Радиофизика*. 1967. Т. 10(9), С. 1414–1453. [Gaponov A. V., Petelin M. I., Yulpatov V. K.. Induced radiation of excited classical oscillators and its use in high-frequency electronics. *Radiophysics and Quantum Electronics*. 1967. Vol. 10(9), P. 1414–1453. (In Russ.)]

8. Nusinovich G.S., Thumm M.K.A., Petelin M.I. The Gyrotron at 50: Historical Overview. *J. Infrared Milli Terahz Waves*, 2014. No 35, P. 325–381.

9. Thumm M. State-of-the-art of high power gyro-devices and free electron masers. *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*, 2020, Vol. 41(1), 1.

10. Быков Ю.В., Еремеев А.Г., Глявин М.Ю. и др. Исследовательский гиротронный комплекс миллиметрового диапазона длин волн. *Изв. вузов. Радиофизика*. 2018. Т. 61(10), С. 843. [Bykov Yu. V., Ereemeev A. G., Glyavin M. Yu., etc. Research gyrotron complex of the millimeter wavelength range, *Radiophysics and Quantum Electronics*. 2018. Vol. 61(10), P. 843. (In Russ.)]

11. Официальный сайт ЗАО НПП Гиком <http://www.gycom.ru/products.html>.

12. Bykov Y.V., Egorov S.V., Ereemeev A.G. et al. Flash Microwave Sintering of Transparent Yb:(LaY)₂O₃ Ceramics. *Journal of American Ceramical Society*, 2015, Vol. 98(11), 3518.

13. Vikharev A.L., Gorbachev A.M., Kozlov A.V. et al. Diamond films grown by millimeter wave plasma-assisted CVD reactor. *Diamond and related materials*, 2006, № 15, pp. 4–8, 502.

14. Denisov G.G., Glyavin M. Yu., Tsvetkov A.I. et al. 45GHz/20kW gyrotron-based microwave setup for fourth generation of ECR ion source, *IEEE Trans. On Electr. Devices*, 2018, Vol. 65(9), 3963.

15. Thumm M.K.A., Denisov G.G., Sakamoto K., Tran M.Q. High-power gyrotrons for electron cyclotron heating and current drive. *Nuclear Fusion*, 2019, Vol. 59 (7), 073001.

16. Cullen A.L., Yu P.K. The Accurate Measurement of Permittivity by Means of an Open Resonator. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1971, Vol. 325(1563), 493.

17. Cook R.J., Jones R.G. Correction to open-resonator permittivity and loss measurements. *Electronics Letters*, 1976, Vol. 12(1), 1–2.

18. Dryagin Yu.A., Parshin V.V. A method to measure dielectric parameters in 5÷0,5 mm wavelength band. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1992, Vol. 13(7), 1023–1032.

19. Власов С.Н., Копосова Е.В., Мазур А.Б., Паршин В.В. Об измерении диэлектрической проницаемости резонансным методом. *Изв. ВУЗов. Радиофизика*. 1996. Т. 39(5), С. 615. [Vlasov S.N., Kuposova E. V., Mazur A. B., Parshin V. V. On the measurement of dielectric permittivity by the resonant method, *Radiophysics and Quantum Electronics*, 1996, Vol. 39(5), P. 615. (In Russ.)]

20. Зайченко В.М., Князева М.И., Крылова А.Ю., Крысанова К.О., Куликов А.Б. Физико-химические свойства биоугля, полученного мягким пиролизом торфа. *Химия твердого топлива*. 2019. № 3, С. 34–40. [Zaichenko V.M., Knyazeva M.I., Krylova A. Yu., Krysanova K.O., Kulikov A.B. Physical and chemical properties of biochar obtained by soft pyrolysis of peat. *Solid Fuel Chemistry*, 2019, No. 3), P. 34–40. (In Russ.)].

DOI: 10.17516/1998-2836-0241

УДК 547.972

Sulfation of Birch Wood Xylan with Sulfamic Acid in 1,4-dioxane

Vladimir A. Levdansky^a, Alexander A. Kondrasenko^a,
Alexander V. Levdansky^a and Boris N. Kuznetsov^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC KSC SB RAS*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 18.06.2021, received in revised form 30.06.2021, accepted 16.08.2021

Abstract. Sulfation of birch wood xylan in 1,4-dioxane by sulfamic acid in the presence of urea at 90 and 100 °C was studied for the first time. The effect of the duration of xylan sulfation on the yield of xylan sulfates and the sulfur content in them was studied. It was found that the sulfur content in the obtained xylan sulfates increases from 12.5 to 17.5 wt% with an increase in the duration of sulfation from 2 to 4 hours. The structure of initial and sulfated xylan was studied by FTIR and NMR spectroscopy. The ease of purification of the obtained xylan sulfates from 1,4-dioxane in comparison with the purification of xylan sulfates obtained by sulfation in pyridine and N, N-dimethylformamide is an advantage of the proposed method of xylan sulfation.

Keywords: xylan, sulfation, sulfamic acid, urea, 1,4-dioxane, xylan sulfate.

Citation: Levdansky, V.A., Kondrasenko, A.A., Levdanskya, A.V., Kuznetsov, B.N. Sulfation of birch wood xylan with sulfamic acid in 1,4-dioxane, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(3), 325–336. DOI: 10.17516/1998-2836-0241

© 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: inm@icct.ru

Сульфатирование ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане

**В. А. Левданский^а, А. А. Кондрасенко^а,
А. В. Левданский^а, Б. Н. Кузнецов^{а, б*}**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ КНЦ СО РАН
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Впервые изучено сульфатирование в среде 1,4-диоксана, выделенного из древесины березы ксилана, сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины при температуре 90 и 100 °С. Изучено влияние продолжительности сульфатирования ксилана на выход сульфатов ксилана и содержание в них серы. Установлено, что содержание серы в полученных сульфатах ксилана возрастает от 12,5 до 17,5 % масс при увеличении продолжительности сульфатирования от 2 до 4 ч. Строение исходного и сульфатированного ксилана изучено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Преимуществом предложенного метода сульфатирования ксилана является легкость очистки полученных сульфатов от 1,4-диоксана по сравнению с сульфатированием в пиридине и N, N-диметилформамиде.

Ключевые слова: ксилан, сульфатирование, сульфаминовая кислота, мочевина, 1,4-диоксан, сульфат ксилана.

Цитирование: Левданский, В. А. Сульфатирование ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане / В. А. Левданский, А. А. Кондрасенко, А. В. Левданский, Б. Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 325–336. DOI: 10.17516/1998-2836-0241

Введение

Гемицеллюлозы, составляющие до 15–40 % от массы лигноцеллюлозной биомассы, в отличие от целлюлозы, представляют собой (1→4)-β-связанные полиглюканы. Гемицеллюлозы имеют сложную структуру, которая содержит звенья глюкозы, ксилозы, арабинозы, манозы, галактозы, глюкуроновой и галактуроновой кислот в различных соотношениях, зависящих от природы биомассы [1]. Среди моносахаридных звеньев гемицеллюлоз могут преобладать следующие: ксилан, маннан, β-глюкан и ксиланоглюкан. Ксилан – наиболее распространенный полисахарид гемицеллюлоз многих видов растений. Содержание его в древесине березы достигает 19 % [2]. Ксилан и его простые и сложные эфиры используют в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности в качестве безвредного загустителя, эмульгатора и стабилизатора. Он является сырьем для получения ксилита, ксилозы, органических кислот, кормовых дрожжей и многих товарных продуктов [3, 4]. Известно, что сульфаты полисахаридов обладают антикоагулянтными свойствами и могут применяться для профилактики и лечения тромбозов

взамен получаемого из животного сырья гепарина, который может содержать патогенные для человека микроорганизмы [5].

Сульфат ксилана (коммерческое название Elmigon) применяется в качестве лекарственного средства для лечения цистита и боли в мочевом пузыре [6]. Кроме того, сульфат ксилана обладает широким спектром биологической активности, таких как противовирусная, противовоспалительная и противоопухолевая, и подавляет ВИЧ-инфекции [7, 8].

В последние годы большое внимание уделяется разработке новых технологических способов получения сульфатированных полисахаридов растительного происхождения и изучению их биологической активности. При сульфатировании полисахаридов в качестве сульфатирующих агентов нашли широкое применение комплексы серного ангидрида с пиридином и другими аминами. Сульфатирование полисахаридов проводят в дихлорэтано, уксусном ангидриде, N, N-диметилформамиде, пиридине [9–12]. Высокая степень сульфатирования ксилана достигается при использовании хлорсульфоновой кислоты. Сульфатирование ксилана хлорсульфоновой кислотой проводят в пиридине в присутствии N, N-диметилформамида при температуре 75 °С в течение 4 ч [10].

Важной характеристикой для применения сульфатов ксилана в медицинских целях выступает их структурная чистота. Однако, как показано в работе [13], при сульфатировании ксилана комплексом SO_3 -пиридин молекулы пиридина могут ковалентно связываться с восстанавливающими концевыми группами ксилана, образуя производное N- α -D-ксилопиранозилпиридиния. Для получения более чистых сульфатов ксилана при использовании комплексов SO_3 -пиридин перед сульфатированием полисахарида проводят его обработку боргидридом натрия [14].

Анализ публикаций за последние 10–15 лет показал, что ClSO_3H в сочетании с различными основаниями наиболее широко используется для сульфатирования различных полисахаридов. Большое внимание уделено изучению сульфатирования целлюлозы и гемицеллюлозы комплексом SO_3 -пиридин и SO_3 -ДМФА, полученными с использованием SO_3 и ClSO_3H . Недостатком сульфатирования ClSO_3H в пиридине и ДМФА, а также в смеси пиридина с ДМФА являются, во-первых, высокая агрессивность сульфатирующих агентов, что приводит к деструкции полимера, во-вторых, продукты сульфатирования могут быть загрязнены пиридином и ДМФА.

В работе [15] нами впервые было показано, что сульфаминовая кислота ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) может с успехом заменить агрессивные и неудобные в использовании SO_3 и ClSO_3H при сульфатировании ксилана. В литературе отсутствуют данные о сульфатировании ксилана сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане в присутствии мочевины. Высокая каталитическая активность мочевины при сульфатировании полисахаридов сульфаминовой кислотой показана в работах [15, 16].

Известно, что биологическая активность сульфатов ксилана зависит от молекулярной массы и степени сульфатирования [17]. Поэтому разработка эффективных методов сульфатирования ксилана, позволяющих снизить его деполимеризацию в ходе получения и добиться высокой степени сульфатирования, считается актуальной задачей. Ранее нами изучено сульфатирование ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в N, N-диметилформамиде [15].

Цель данной работы заключается в разработке эффективного способа сульфатирования ксилана, позволяющего достичь высокого содержания серы в получаемых сульфатах ксилана и исключить их загрязнения пиридином и ДМФА.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали древесину березы (*Betula pendula Roth.*), заготовленную в окрестностях г. Красноярска. Содержание основных компонентов в древесине березы, определенное известным методом [18], составляло (% вес): целлюлоза – 41,3, гемицеллюлозы и уроновые кислоты – 30,3, лигнин – 19,9, экстрактивные вещества – 4,2, зола – 0,3. Древесину березы измельчали и в экспериментах использовали фракцию 3–5 мм.

Для сульфатирования использовали ксилан, выделенный из древесины березы после предварительной делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – сернокислотный катализатор» и последующей экстракцией ксилана 5 %-ным водным раствором гидроксида натрия из образующегося целлюлозного продукта по методике, приведенной в работе [15].

Анализ химического состава полученного ксилана проводили известным методом [19], он включал гидролиз ксилана и последующий хроматографический анализ.

Гидролиз ксилана

Гидролиз ксилана осуществляли при температуре 130 °С во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат. Скорость вращения автоклава составляла 11 об/мин. Навеску ксилана в количестве 0,100 г помещали в пробирку, заливали 1,0 мл 0,3 % раствора серной кислоты и выдерживали в течение 6 ч. По истечении заданного времени реактор охлаждали, реакционный раствор нейтрализовали 2 %-ным водным раствором NaHCO₃.

Анализ полученных гидролизатов

Для хроматографического анализа полученных триметилсилильных производных гидролизатов использовали газовый хроматограф «Varian-450 GC» с плазменно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой VF-624ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий; температура инжектора 250 °С; начальная температура термостата колонки 50 °С (5 мин), подъем температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка при 180 °С 37 мин. Температура детектора 280 °С. Продолжительность хроматографического разделения моносахаридов равнялась 55 мин. Для регистрации выхода олигосахаридов после 55 мин анализа температуру термостата поднимали до 250 °С (10 °С/мин) и выдерживали колонку при данной температуре 30 мин. Общее время анализа при этом составляло 92 мин.

Пробу гидролизата подвергали дериватизации по методике [19] с образованием триметилсилильных производных. В качестве силилирующего реагента использовали смесь триметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в среде пиридина, а в качестве внутреннего стандарта – сорбит. Полученная хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаридов. Идентификацию пиков проводили, пользуясь значениями времен удерживания таутомерных форм моносахаридов. Рассчитывали отношение суммы площадей характеристических пиков моносахарида к площади пика внутреннего стандарта (Si/Sct). По этим соотношениям с помощью градуировочного графика находили массу каждого моносахарида в пробе гидролизата.

В качестве стандартов для анализа использовали следующие моносахара: глюкоза кристаллическая гидратная (ГОСТ 975–88), D-ксилоза 142080.1208 (Panreac), D-манноза 373195.1208 (Panreac), D-галактоза 372173 (Panreac), L-арабиноза 375765.1206, D-сорбит (Panreac). Хроматографический анализ полученного из ксилана гидролизата показал, что он содержит 95,13 % ксилозы, 1,52 % маннозы, 1,48 % глюкозы, 0,97 % галактозы и 0,89 % арабинозы.

В ИК-спектре ксилана отсутствуют характерные для лигнина полосы поглощения при 1645 и 1662 см^{-1} валентных колебаний C=C- и C=O-связей, сопряженных с ароматическим кольцом $\nu(\text{C}=\text{C})$, а также полосы 1330 см^{-1} , обусловленные колебаниями ароматических колец с валентными колебаниями C–O [18]. Следовательно, ксилан не содержит значительного количества лигнина.

Сульфатирование ксилана осуществляли по методике, аналогичной используемой в работе [15] для сульфатирования в среде N, N-диметилформамида.

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, заливали 35 мл 1,4-диоксана, загружали 1,00 г ксилана, выделенного из древесины березы, 2,20 г сульфаминовой кислоты и 1,36 г мочевины и перемешивали при 90–100 °С в течение 2,0–6,0 ч. Реакционную массу охлаждали до температуры 15–20 °С и при перемешивании нейтрализовали 40 мл 5 %-ного водного раствора гидроксида натрия до pH 9–10. Полученную реакционную смесь концентрировали под вакуумом на ротационном испарителе при температуре водяной бани 50 °С до полного удаления растворителя. Затем полученный продукт растворяли в 50 мл дистиллированной воды и фильтровали. Полученный фильтрат очищали диализом. Использовали диализный мешок MF-8030–25 MFPI (США) размером пор 6–8 кДа, шириной 25 мм. Водный раствор сульфата ксилана после диализа концентрировали под вакуумом на ротационном испарителе при температуре водяной бани 50 °С до полного удаления воды.

Содержание серы определяли на элементном анализаторе «Flash EA-1112» (Thermo Quest, Италия).

ИК-спектры ксилана и сульфатов ксилана регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) в области длин волн 400–4000 см^{-1} . Обработка спектральной информации проведена по программе OPUS (версия 5.0). Твердые образцы для анализа готовили в виде таблеток в матрице KBr (2 мг образца / 1000 мг KBr).

ЯМР ^{13}C спектры исходного и сульфатированного ксилана регистрировали в среде $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ и D_2O при температуре 25 °С с использованием спектрометра Bruker Avance III 600 МГц с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя. Двумерные спектры ЯМР регистрировали при 25 °С в 5 мм ампулах, рабочая частота 600 МГц (^1H) и 155 МГц (^{13}C). Около 80 мг образца растворяли в 0,6 мл дейтерированной воды, затем спектры записывали в HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) экспериментах с редактированием из библиотеки стандартных последовательностей Bruker.

Результаты и обсуждение

Реакцию сульфатирования ксилана сульфаминовой кислотой проводили в среде 1,4-диоксана в присутствии мочевины при температуре 90–100 °С. Продолжительность реакции сульфатирования варьировали от 2 до 6 ч. Сульфат ксилана выделяли в виде натриевой соли (рис. 1).

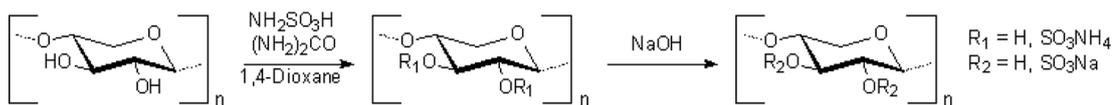


Рис. 1. Схема реакции сульфатирования элементарного звена ксилана сульфаминовой кислотой

Fig. 1. Scheme of the sulfation reaction of an elementary unit of xylan with sulfamic acid

Таблица 1. Результаты сульфатирования ксилана березы смесью сульфаминовой кислоты и мочевины в среде 1,4-диоксана

Table 1. Results of sulfation of birch xylan with a mixture of sulfamic acid and urea in 1,4-dioxane medium

№	Температура реакции, °С	Продолжительность, ч	Выход* сульфата ксилана, г	Содержание серы, % масс.
1	90	2	1,06	12,5
2	90	3	1,15	15,7
3	90	4	1,32	17,4
4	90	5	1,31	17,0
5	90	6	1,27	16,7
6	100	2	1,09	12,8
7	100	3	1,22	16,4
8	100	4	1,29	17,5
9	100	5	1,26	16,8

*Во всех экспериментах сульфатировали 1,00 г ксилана.

Данные о влиянии продолжительности сульфатирования на выход сульфатов ксилана и содержание в них серы приведены в табл. 1.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, при сульфатировании ксилана сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде 1,4-диоксана, максимальный выход сульфата ксилана (1,29–1,32 г) и высокое содержание в нем серы (16,8–17,5 %) достигаются при температуре 90–100 °С и продолжительности реакции 4 ч. Увеличение продолжительности реакции до 5 ч при температуре 100 °С приводит к усилению процессов деструкции, что снижает выход сульфата ксилана до 1,26 г и снижает содержание в нем серы до 16,8 %.

В ИК-спектре ксилана, полученного из древесины березы (рис. 2), присутствуют полосы валентных колебаний ОН-групп при 3434 см⁻¹ и СН-групп при 2922 см⁻¹, контуры полос, положения их максимумов в ИК-спектрах ксилана, приведенных в работах [9, 17, 20, 21], и полученного нами в области 1640–1630, 1460–1440 и 1200–1000 см⁻¹ совпадает, что свидетельствует о подобии структур ксилана.

В отличие от исходного ксилана (рис. 2) в ИК-спектрах натриевых солей сульфатов ксилана (рис. 3) появляются новые интенсивные полосы, обусловленные валентными и деформационными колебаниями SO₃-групп. Широкая полоса с максимумом при 1244 см⁻¹ обусловлена антисимметричными валентными колебаниями ν_{as}(SO₂), а широкая полоса с максимумом при 1008 см⁻¹ относится к симметричным валентным колебаниям ν_s(SO₂). Полоса с максимумом при 804 см⁻¹ принадлежит валентным колебаниям ν(C–O–S). Низкочастотная полоса с макси-

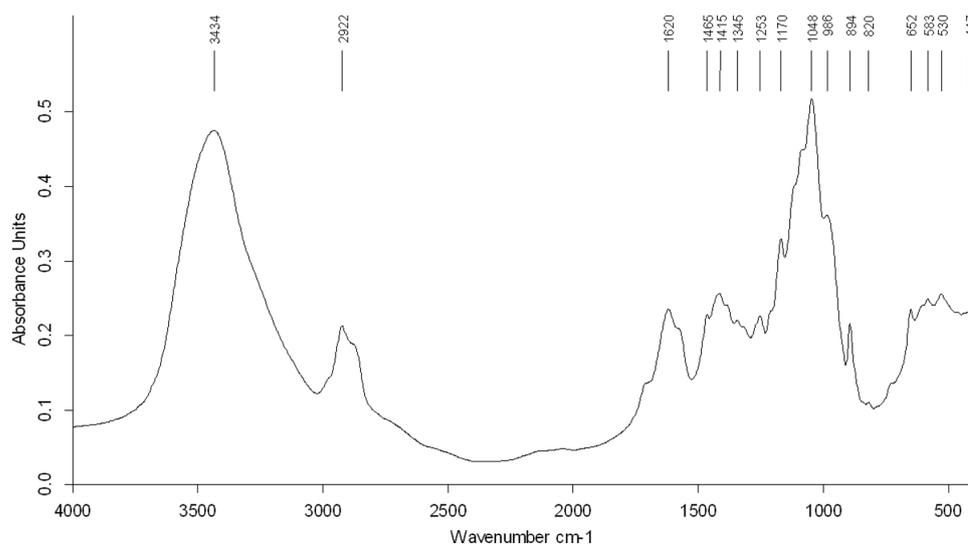


Рис. 2. ИК-спектр ксилана

Fig. 2. FTIR spectrum of xylan

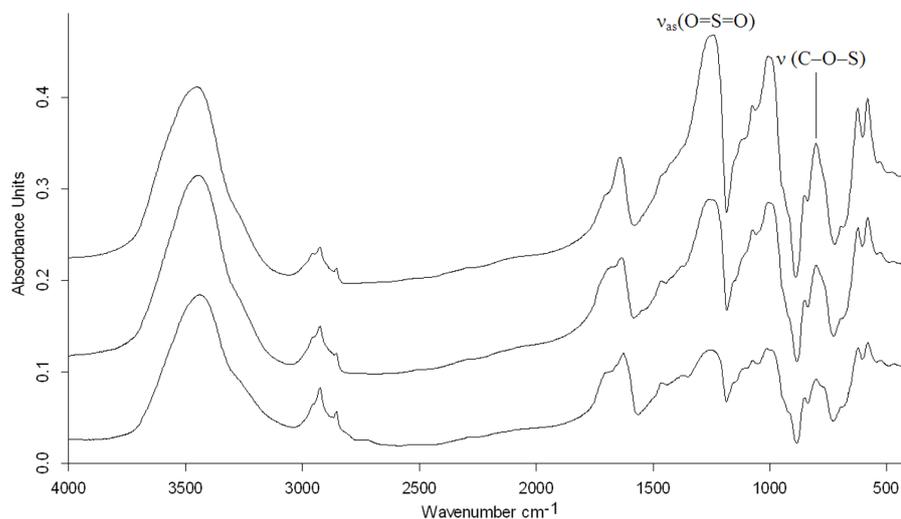


Рис. 3. ИК-спектры натриевых солей сульфатов ксилана, полученных при сульфатировании 1–90 °С, 4 ч; 2–90 °С, 5 ч; 3–100 °С, 4 ч

Fig. 3. FTIR spectra of sodium salts of xylan sulfates obtained by sulfation 1–90 °C, 4 h; 2–90 °C, 5 h; 3–100 °C, 4 h

мум при 583 см^{-1} обусловлена деформационными колебаниями $\delta(\text{SO}_2)$. Кроме того, снижение интенсивности полос поглощения C–OH- группы при 2922 и 1047 см^{-1} в спектре сульфатированного ксилана по сравнению с ксиланом указывает на замещение большинства гидроксильных групп [17].

В работе [11] методом ^{13}C ЯМР показано, что химические сдвиги атомов углерода C1–C5 в элементарном звене β -1,4-ксилана наблюдаются, соответственно, при 102.4 , 72.8 , 73.7 , 76.4 ,

63.0 м. д., а в работе [17] – при 102.4, 73.4, 75.1, 75.8, 63.3 м. д. В ^{13}C ЯМР спектре ксилана, выделенного нами из древесины березы, положение сигналов атомов углерода C1–C5 (102.3, 73.1, 74.6, 75.9, 63.8 м. д.) соответствует литературным данным.

Для исследования структуры сульфатов ксилана авторы работ [11, 13, 14] использовали целый набор ЯМР-экспериментов (^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC и др.). Были установлены значения химических сдвигов атомов водорода и углерода основных β -D-ксилопиранозных звеньев сульфатированных ксиланов с различным содержанием сульфатных групп. Показано, что сульфатные группы вызывают в ^{13}C ЯМР спектре смещение в сильное поле сигналов атомов углерода, расположенных по соседству с атомами углерода, связанных с сульфатной группой [11]. Это дает возможность с помощью ^{13}C ЯМР и 2D HSQC спектроскопии установить наличие и положение сульфатных групп в полученных нами сульфатированных образцах ксилана.

На рис. 4 приведён ^{13}C ЯМР спектр, а в табл. 2 дано отнесение сигналов к соответствующим атомам углерода в звеньях сульфата ксилана, полученного сульфатированием ксилана древесины березы сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде 1,4-диоксана.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, в ^{13}C ЯМР спектре сульфата ксилана присутствуют сигналы всех пяти атомов углерода β -D-ксилозы и появляются дополнительные сигналы углеродных атомов, что свидетельствует о произошедших в макромолекуле ксилана изменениях в процессе сульфатирования.

Так, сигналы при 72.4 и 72.1 м. д. принадлежат, соответственно, C2 и C3 атомам β -D-ксилопиранозных звеньев, связанным с сульфатными группами. Подтверждением этого служит уменьшение интенсивности сигналов C2 атомов при 72.8 м. д. и C3 атомов при 73.7 м. д.,

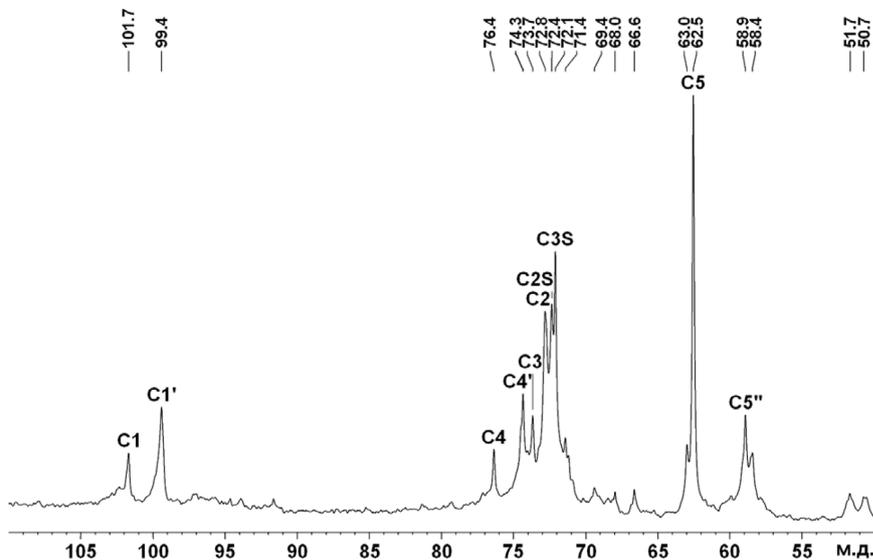


Рис. 4. ^{13}C ЯМР спектр сульфата ксилана (CS – сульфатированный в соответствующее положение, ' – находящийся под влиянием сульфатирования в соседнее положение, '' – находящийся под влиянием сульфатирования в положение C2 и/или C3)

Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of xylan sulfate (CS – sulfated in corresponding position, ' – influenced by sulfation in adjacent position, '' – influenced by sulfation in C2 and/or C3 position)

Таблица 2. Отнесение сигналов в ^{13}C ЯМР спектре сульфата ксилана, полученного сульфатированием ксилана смесью сульфаминовой кислоты и мочевины в среде 1,4-диоксана, к соответствующим атомам углерода (CS – сульфатированный в соответствующее положение, ' – находящийся под влиянием сульфатирования в соседнее положение, '' – находящийся под влиянием сульфатирования в положение C2 и/или C3)

Table 2. Assignment of signals in the ^{13}C NMR spectrum of xylan sulfate, obtained by sulfation of xylan with a mixture of sulfamic acid and urea in a 1,4-dioxane medium, to the corresponding carbon atoms (CS – sulfated in corresponding position, ' – influenced by sulfation in adjacent position, '' – influenced by sulfation in C2 and/or C3 position)

№ атома углерода	C1	C2	C3	C4	C5	C1'	C2S	C3S	C4'	C5''
Химический сдвиг, м. д.	101.7	72.8	73.7	76.4	62.5	99.4	72.4	72.1	74.3	58.9

связанных со свободными вторичными гидроксильными группами. Кроме того, наличие сульфатных групп при C2 и C3 атомах у целого ряда β -D-ксилопиранозных звеньев сульфата ксилана подтверждается появлением дополнительных сигналов соседних углеродных атомов C1 при 99.4 м. д. и C4 при 74.3 м. д. Химические сдвиги C1 и C4 атомов β -D-ксилопиранозных звеньев сульфата ксилана, не содержащих сульфатных групп, составляют 101.7 м. д. и 76.4 м. д. соответственно. Аналогичное изменение химического сдвига, связанного с влиянием сульфатирования в положение C2 и/или C3, наблюдаются и для C5 атомов (сдвиг в сильное поле с 63.0 до 58.9 м. д.). В ^{13}C ЯМР спектре также присутствуют сигналы слабой интенсивности, относящиеся к атомам углерода конечных ангидроксилозных звеньев. Появление этих сигналов, возможно, обусловлено увеличением содержания конечных звеньев ксилана вследствие частичной деградации макромолекулы полимера в ходе реакции сульфатирования.

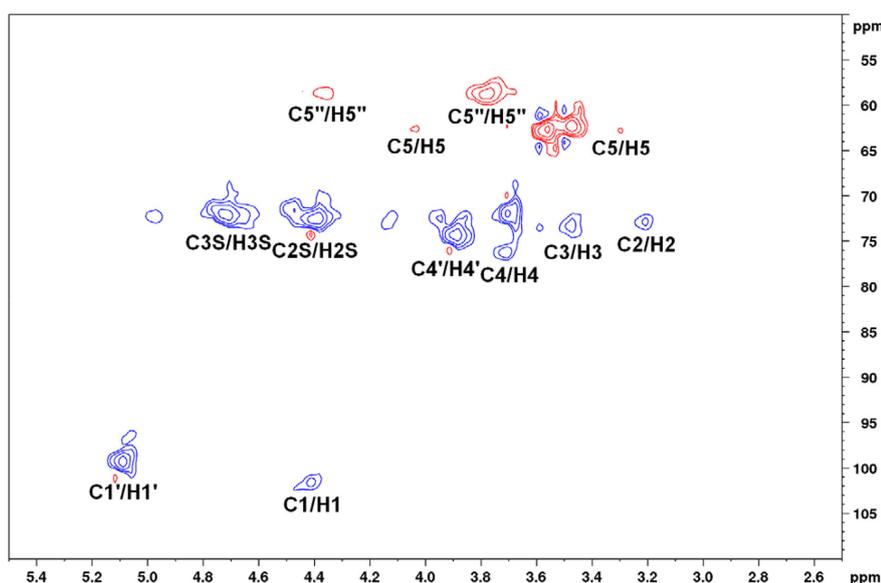


Рис. 5. HSQC спектр сульфата ксилана. Отнесение сигналов дано в табл. 3

Fig. 5. HSQC spectrum of xylan sulfate. The assignment of signals is given in Table 3

Таблица 3. Отнесение ^1H - ^{13}C кросс-сигналов в HSQC спектре сульфата ксилана, полученного сульфатированием смесью сульфаминовой кислоты и мочевины в 1,4-диоксане

Table 3. Assignment of ^1H - ^{13}C cross signals in the HSQC spectrum of xylan sulfate, obtained by sulfation with a mixture of sulfamic acid and urea in 1,4-dioxane

Отнесение	C1/H1	C2/H2	C3/H3	C4/H4	C5/H5
Химический сдвиг, м. д.	101.6/4.44	72.9/3.24	73.2/3.51	76.2/3.74	62.7/3.31 и 4.04
Отнесение	C1'/H1'	C2S/H2S	C3S/H3S	C4'/H4'	C5''/H5''
Химический сдвиг, м. д.	99.3/5.12	72.4/4.42	72.2/4.74	74.3/3.92	58.6/3.80 и 4.39

Следует отметить, что из-за перекрытия некоторых пиков анализа только химических сдвигов ^{13}C для их достоверного отнесения к конкретным атомам углерода оказалось недостаточно и часть информации была получена из спектров HSQC с DEPT редактированием (рис. 5, табл. 3).

Заключение

Впервые предложено осуществлять в среде 1,4-диоксана сульфатирование ксилана сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины. Установлено, что наиболее высокое содержание серы в полученных сульфатах ксилана (16,8–17,5 % масс.) достигается при температуре 90–100 °С и продолжительности сульфатирования 4–5 ч. Методом ЯМР-спектроскопии показано, что в процессе сульфатирования происходит частичное замещение гидроксильных групп при C2 и C3 углеродных атомах β -D-ксилопиранозных звеньев ксилана. По сравнению с сульфатированием ксилана в среде пиридина и ДМФА 1,4-диоксан не образует производных с продуктом сульфатирования, что повышает чистоту получаемых сульфатов ксилана.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

This work was conducted within the framework of the budget project 0287-2021-0017 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. Ebringerová A., Hromádková Z., Heinze T. Hemicellulose. *Adv. Polym. Sci.* 2005. Vol. 186, P. 1–67. DOI: <https://doi.org/10.1007/b136816>
2. Капуцкий Ф. Н., Соловьева Л. В., Торгашов В. И., Зубец О. В., Ивашкевич О. А. Химическая модификация ксиланов для их применения в фармации. *Сб. ст. «Свиридовские чтения»*. Минск: БГУ, 2014. (10). С. 277–287. [Kaputskiy F. N., Solov'eva L. V., Torgashov V. I., Zubets O. V., Ivashkevich O. A. Chemical modification of xylanes for their application in pharmacy. *Collection of research papers «Sviridovskie chteniya»*. Minsk: BSU, 2014. (10). P. 277–287. (in Russ.)]

3. Naidu D.S., Hlangothi S.P., John M.J. Bio-based products from xylan: A review. *Carbohydr. Polym.* 2018. Vol. 179, P. 28–41. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.064>
4. Mendes F.R.S., Bastos M.S.R., Mendes L.G., Silva A.R.A., Sousa F.D., Monteiro-Moreira A.C.O., Cheng H.N., Biswas A., Moreira R.A. Preparation and evaluation of hemicellulose films and their blends. *Food Hydrocoll.* 2017. Vol. 70, P. 181–190. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.037>
5. Mestechkina N.M., Shcherbukhin V.D. Sulfated polysaccharides and their anticoagulant activity: A review. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2010. Vol. 46(3), P. 267–273. DOI: <https://doi.org/10.1134/S000368381003004X>
6. Anderson V.R., Perry C.M. Pentosan Polysulfate: A Review of its use in the relief of bladder pain or discomfort in interstitial cystitis. *Drugs.* 2006. Vol. 66, P. 821–835. DOI: <https://doi.org/10.2165/00003495-200666060-00006>
7. Mandal P., Pujol C.A., Damonte E.B., Ghosh T., Ray B. Xylans from *scinaia hatei*: structural features, sulfation and anti-HSV activity. *Int. J. Biol. Macromol.* 2010. Vol. 46(2), P. 173–178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.12.003>
8. Ragab T.I.M., Amer H., Mossa A. T., Emam M., Hasaballah A. A., Helmy W. A. Anticoagulation, fibrinolytic and the cytotoxic activities of sulfated hemicellulose extracted from rice straw and husk. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2018. Vol. 15. P. 86–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.05.010>
9. Sun J.X., Sun X.F., Sun R.C., Su Y.Q. Fractional extraction and structural characterization of sugarcane bagasse hemicelluloses. *Carbohydr. Polym.* 2004. Vol. 56(2), P. 195–204. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.02.002>
10. Patent 9120877 US. Stajic V., Cheetham N., Bell A. Sulfated polysaccharide compound and the preparation and the use thereof. Publ. Date 01.09.2015.
11. Daus S., Petzold-Welcke K., Kotteritzsch M., Baumgaertel A., Schubert U.S., Heinze T. Homogeneous sulfation of xylan from different sources. *Macromol. Mater. Eng.* 2011. Vol. 296(6), P. 551–561. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201000390>
12. Yamagaki T., Tsuji Y., Maeda M., Nakanishi H. NMR spectroscopic analysis of sulfated β -1,3-xylan and sulfation stereochemistry. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1997. Vol. 61(8), P. 1281–1285. DOI: <https://doi.org/10.1271/bbb.61.1281>
13. Gabriel L., Günther W., Pielenz F., Heinze T. Determination of the binding situation of pyridine in xylan sulfates by means of detailed NMR studies. *Macromol. Chem. Phys.* 2020. Vol. 221(1), P. 1900327. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.201900327>
14. Pfeifer A., Heinze T. Synthesis of pyridine-free xylan sulfates. *Carbohydr. Polym.* 2019. Vol. 206. P. 65–69. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.119>
15. Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N. Sulfation of xylan with sulfamic acid in N, N-dimethylformamide. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2019. Vol. 45(7), P. 882–887. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1068162019070057>
16. Vasilyeva N. Yu., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N., Skvortsova G.P., Kazachenko A.S., Djakovitch L., Pinel C. Sulfation of arabinogalactan by sulfamic acid in dioxane. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2015. Vol. 41(7), P. 725–731. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1068162015070158>
17. Chen Y., Sun X., Shan J., Tang C., Hu R., Shen T., Qia H., Li M., Zhuang W., Zhu C., Ying H. Flow synthesis, characterization, anticoagulant activity of xylan sulfate from sugarcane

bagasse. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. Vol. 155, P. 1460–1467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.124>

18. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б., Маркин В.И., Микушина И.В., Ольхов Ю.А., Худенко С.В. Методы исследования древесины и ее производных. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с. [Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B., Markin V.I., Mikushina I.V., Ol'khov Yu.A., Khudenko S.V. Methods for the study of wood and its derivatives. Barnaul: Publishing House of Alt. state. Univ, 2002. 160 p. (in Russ.)].

19. Ruiz-Matute A.I., Hernández-Hernández O., Rodríguez-Sánchez S., Sanz M.L., Martínez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses. *J. Chromatogr. B.* 2011. Vol. 879(17–18), P. 1226–1240. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.11.013>

20. Bhagia S., Pu Y., Evans B.R., Davison B.H., Ragauskas A.J. Hemicellulose characterization of deuterated switchgrass. *Bioresour. Technol.* 2018. V. 269. P. 567–570. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.034>

21. Kačuráková M., Wellner N., Ebringerová A., Hromádková Z., Wilson R., Belton P. Characterisation of xylan-type polysaccharides and associated cell wall components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies. *Food Hydrocoll.* 1999. Vol. 13(1), P. 35–41. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(98\)00067-8](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00067-8)

DOI: 10.17516/1998-2836-0242

УДК 543.054:543.026:546.64

Adsorption-Luminescent Determination of Y(III) Using 8-oxyquinoline Derivatives Fixed on the Silica Surface

Olga V. Buyko*, Vladimir N. Losev
and Alexander F. Shimanskii
*Research Engineering Centre 'Kristall'
of Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 08.07.2021, received in revised form 30.07.2021, accepted 16.08.2021

Abstract. Silicas, sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (SiO₂-PHMG-oxine) or 7-iodine-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (SiO₂-PHMG-ferron), have been proposed for the adsorption-luminescent determination of Y(III) in natural waters. Complex compounds of Y(III) are formed on the surface of adsorbents during adsorption from solutions at pH 6–7, which luminesce in a yellow-green color ($\lambda_{lum} = 485$ nm (SiO₂-PHMG-oxine) and $\lambda_{lum} = 490$ nm (SiO₂-PHMG-ferron)). This is the basis for the method of its sorption-luminescent determination. The detection limit of Y(III), calculated according to the 3s criterion, is 1 µg/L (SiO₂-PHMG-oxine) and 2 µg/L (SiO₂-PHMG-ferron), the analytical range is 4–400 µg/L (SiO₂-PHMG-oxine) and 6–500 µg/L (SiO₂-PHMG-ferron). The developed methods were tested in the determination of yttrium in the Yenisei and Kacha rivers of the Krasnoyarsk Krai.

Keywords: adsorption-luminescent determination, yttrium(III), modified silicas, ferron.

Citation: Buyko, O.V., Losev, V.N., Shimanskii, A. F. Adsorption-luminescent determination of Y(III) using 8-oxyquinoline derivatives fixed on the silica surface, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 337–349. DOI: 10.17516/1998-2836-0242

© 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: obuyko@sfu-kras.ru

Сорбционно-люминесцентное определение Y(III) производными 8-оксихинолина, закрепленными на поверхности кремнезема

О. В. Буйко, В. Н. Лосев, А. Ф. Шиманский

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

Аннотация. Кремнеземы, последовательно модифицированные полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой (SiO₂-ПГМГ-оксин) или 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислотой (SiO₂-ПГМГ-феррон), предложены для сорбционно-люминесцентного определения Y(III) в природных водах. Образование на поверхности сорбентов комплексных соединений, люминесцирующих желто-зеленым цветом ($\lambda_{\text{люм}} = 485$ нм (SiO₂-ПГМГ-оксин) и $\lambda_{\text{люм}} = 490$ нм (SiO₂-ПГМГ-феррон), в процессе сорбции Y(III) из растворов при pH 6–7 положено в основу разработки методики его сорбционно-люминесцентного определения. Предел обнаружения Y(III), рассчитанный по 3s-критерию, составляет 1 мкг/л (SiO₂-ПГМГ-оксин) и 2 мкг/л (SiO₂-ПГМГ-феррон), диапазон определяемых содержаний – 4–400 мкг/л (SiO₂-ПГМГ-оксин) и 6–500 мкг/л (SiO₂-ПГМГ-феррон). Разработанные методики опробованы при определении иттрия в реках Енисей и Кача Красноярского края.

Ключевые слова: сорбционно-люминесцентное определение, иттрий(III), модифицированные кремнеземы, феррон.

Цитирование: Буйко, О. В. Сорбционно-люминесцентное определение Y(III) производными 8-оксихинолина, закрепленными на поверхности кремнезема / О. В. Буйко, В. Н. Лосев, А. Ф. Шиманский // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 337–349. DOI: 10.17516/1998-2836-0242

Введение

В последние десятилетия редкоземельные элементы (РЗЭ) стали незаменимы в различных высоких технологиях, таких как сверхпроводники или компоненты для гибридных автомобилей, люминесцентные лампы и светодиодные светильники, ЖК-экраны, лазеры, а также в медицине [1]. Поскольку РЗЭ могут способствовать росту растений и животных, они широко используются и в качестве кормовых добавок и микроэлементных удобрений в сельскохозяйственном производстве [2–3]. Содержание РЗЭ в китайских удобрениях колеблется от 25,8 мг/кг (Tb) до 24 100 мг/кг (Ce) [4]. Применение РЗЭ в китайском сельскохозяйственном производстве растет год от года, достигая нескольких тысяч тонн в год [5]. Явление стимуляции роста в низких концентрациях и ингибирование в высоких концентрациях известно как «эффект гормезиса» и было зарегистрировано для РЗЭ в тканях растений и животных в исследованиях как *in vivo*, так и *in vitro* [6, 7]. Однако длительное потребление низких доз РЗЭ может привести к аберрации структуры кости и ткани и даже вызвать генерацию генетической токсичности в клетках костного мозга [8], РЗЭ

могут проникать в центральную нервную систему [9]. У позвоночных, беспозвоночных и растений были задокументированы побочные эффекты, такие как патология органов, цитогенетическое и эмбриологическое повреждение и торможение роста [10].

В результате столь активного использования РЗЭ все больше и больше распространяются в окружающей среде и могут попадать в организм человека через пищевую цепь. Европейское агентство по безопасности и гигиене труда включило РЗЭ в список «Новые и возникающие риски для безопасности и гигиены труда» [11].

Иттрий имеет широкое техническое и биологическое применение: в качестве одного из элементов для получения твердотельных лазеров (иттрий-гадолиниевый гранат), в радиоэлектронике и телевидении, в медицине при лечении соединениями иттрия многих онкологических заболеваний. Среди редкоземельных элементов иттрий обладает высоким токсическим действием на живые организмы, проявляющимся патологическими изменениями в печени и почках [12]. В организм человека поступление иттрия возможно преимущественно с водой в местностях с высоким его содержанием в почвах.

Хотя современные аналитические методы, такие как атомно-эмиссионная спектроскопия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП, МС-ИСП), позволяют определять иттрий в природных водах с пределами обнаружения на уровне 0,1–3 нг/л [13], актуальным остается и одноэлементное экспрессное, простое и доступное люминесцентное определение иттрия с достаточной чувствительностью. При этом эффективно сочетание люминесцентного определения с предварительным сорбционным концентрированием и определением непосредственно в фазе сорбента.

Для люминесцентного определения иттрия предложен ряд реагентов, таких как 1-гидроксиантрахинон-2 карбоновая кислота [14], 4,4-метилен-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолон) (диантипирилметан, ДАМ) и 8-гидроксихинолин (оксин) [15–16], а также и их производные. Закрепление производных 8-гидроксихинолина на поверхности твердых носителей позволяет не только проводить люминесцентное определение иттрия, но и концентрировать микрокомпонент на небольшой навеске сорбента и, как следствие, снижать относительные пределы его обнаружения.

В данной работе предложено использовать кремнезем в качестве основы сорбента, поскольку он не имеет собственной окраски и люминесценции. Закрепление сульфопроизводных 8-гидроксихинолина на поверхности кремнезема, предварительно обработанного водным раствором полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), происходит за счет образования межмолекулярных связей между реагентами и силанольными группами матрицы. ПГМГ как положительно заряженный полиэлектролит выполняет функцию связующего реагента между функциональными группами (производные 8-гидроксихинолина) и твердой матрицей (кремнезем).

Материалы и методика

Реактивы

Исходный раствор 25 мкг/мл Y(III) готовили растворением точной навески оксида Y_2O_3 (99,9 %) марки «ИтМ-1» (КГМК, Россия) в 1 М HCl.

Раствор полигексаметиленгуанидин гидрохлорида Института эколого-технологических проблем (Москва) с концентрацией 7,5 % готовили растворением точной навески реагента

в деионизованной воде. Растворы оксина (8-оксихинолин-5-сульфокислоты натриевая соль) и феррона (7-йод-8-оксихинолин-5-сульфокислоты натриевая соль) фирмы Sigma-Aldrich с концентрацией 4,4 и 2,9 ммоль/л соответственно готовили растворением реагентов в деионизованной воде. Растворы реагентов с меньшей концентрацией готовили растворением исходных в деионизованной воде.

Силохром С-120 (размер частиц 0,1–0,2 мм, удельная поверхность ~ 120 м²/г, средний диаметр пор ~ 45 нм) фирмы Люминофор (Ставрополь, Россия) использован в качестве матрицы для получения сорбентов.

В работе использовали HCl, HNO₃ «ос.ч.», дополнительно очищенные перегонкой на установке distillacid™ BSB-939-IR (Berghof). Растворы кислот с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходных растворов деионизованной водой.

Деионизованную воду с удельным сопротивлением 18.3 МΩсм⁻¹ получали на установке E-pure D4642–33 (Barnstead International).

Оборудование

Спектры возбуждения и люминесценции комплексов Y(III) с производными 8-оксихинолина в растворе и на поверхности регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, Австралия) при условиях для SiO₂-ПГМГ-феррон: спектральная ширина щели монохроматоров возбуждения и люминесценции 5 и 10 нм соответственно; диапазон длин волн: возбуждение – 280–365 нм ($\lambda_{\text{люм}} = 485$ нм), эмиссия – 400–600 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм); эмиссионные фильтры – auto, фильтры возбуждения – auto; для SiO₂-ПГМГ-оксин: спектральная ширина щели монохроматоров возбуждения и люминесценции 5 нм; диапазон длин волн: возбуждение – 300–400 нм ($\lambda_{\text{люм}} = 481$ нм), эмиссия – 400–600 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм); эмиссионные фильтры – 360–1100 нм, фильтры возбуждения – 250–395 нм.

Концентрацию Y(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 проводились при помощи программного обеспечения прибора.

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

Послойное модифицирование кремнезема полигексамителенгуанидином и производными 8-оксихинолина

Поверхность кремнезема предварительно активировали раствором NaOH (pH 9) при перемешивании в стеклянном стакане в течение 2 ч, промывали деионизованной водой до pH 6–7. Активированный кремнезем (10 г) модифицировали 0,1%-ным раствором ПГМГ, добавляя 50 мл раствора при помощи перистальтического насоса со скоростью 2 мл/мин при постоянном перемешивании. Модифицированный кремнезем (SiO₂-ПГМГ) промывали деионизованной водой до отрицательной реакции промывных вод с бромфеноловым синим. Сорбент высушили при температуре 40 °С в сушильном шкафу и разделили на две равные порции. К 5 г полученного сорбента добавляли 100 мл раствора оксина или феррона с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-5}$ – $2,2 \cdot 10^{-3}$ М и перемешивали в течение 30 мин. После раствор декантиро-

вали, полученные сорбенты SiO₂-ПГМГ-оксин (SiO₂-ПГМГ-феррон) промывали водой и сушили на воздухе в течение суток. Сорбенты не теряют своих сорбционных люминесцентных свойств в течение одного месяца.

Контроль за распределением оксина и феррона осуществляли по анализу водной фазы спектрофотометрическим методом по характеристической полосе реагента при 306 и 430 нм.

Сорбционное концентрирование

и сорбционно-люминесцентное определение Y(III)

с использованием SiO₂-ПГМГ-оксин (SiO₂-ПГМГ-феррон)

Сорбцию Y(III) изучали в статическом режиме. Для этого в градуированные пробирки с притертой пробкой вносили 1 мл раствора, содержащий 0,05–25 мкг/мл Y(III), добавляли HNO₃ или NaOH для создания необходимого значения pH, дистиллированную воду до объема 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-Феррон, пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение 1–30 мин.

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

Отбор и пробоподготовка реальных образцов

и сорбционно-люминесцентное определение Y(III)

В качестве реальных объектов использовали образцы воды рек Красноярского края (р. Енисей, р. Кача). Речную воду (200 мл) отбирали с глубины 0,5 м, фильтровали через целлюлозную мембрану (Millipore, 0,45 мкм), подкисляли азотной кислотой до pH 1 и кипятили в течение 30 мин. После охлаждения отбирали аликвоту (10 мл) переносили в стеклянную пробирку с притертой крышкой, доводили pH до 7,0 добавлением NH₃·H₂O, вносили 0,1 г сорбента (SiO₂-ПГМГ-феррон, SiO₂-ПГМГ-оксин) и интенсивно перемешивали в течение 10 мин. Раствор декантировали. Сорбенты отделяли от раствора декантацией, помещали в кювету с кварцевым стеклом диаметром 1,0 см, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли значение люминесценции. При определении Y(III) с использованием SiO₂-ПГМГ-феррон $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 485$ нм; для SiO₂-ПГМГ-оксин $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 481$ нм.

Концентрацию Y(III) в природной воде определяли по градуировочному графику.

Расчеты

Степень извлечения ($R, \%$) Y(III) сорбентами рассчитывали по формуле

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где c_0 – исходная концентрация Y(III), ммоль/л; c – концентрация Y(III) сорбции, ммоль/л.

Сорбционную емкость (q , ммоль/г) сорбентов по отношению к Y(III) рассчитывали по уравнению

$$q = \frac{(c_0 - c) \times V}{m}, \quad (2)$$

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

Предел обнаружения Y(III) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Феррон рассчитывали по 3s-критерию.

Результаты и обсуждение

Условия сорбционного концентрирования и сорбционно-люминесцентного определения Y(III) с использованием кремнезёмов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и производными 8-оксихинолина

Сорбент SiO₂-ПГМГ-оксин не окрашен, а SiO₂-ПГМГ-феррон имеет слабую желтую окраску ($\lambda = 430$ нм), в процессе сорбции Y(III) на поверхности сорбентов образуется комплексное соединение, которое при облучении сорбента УФ-светом люминесцирует желто-зеленым светом при комнатной температуре, при $\lambda_{\text{люм}} = 485$ нм (оксин) и $\lambda_{\text{люм}} = 490$ нм (феррон). На рисунке 1 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов Y(III) на поверхности кремнезёмов, модифицированных производными 8-оксихинолина.

Образующиеся люминесцирующие комплексы иттрия с производными 8-оксихинолина на поверхности сорбентов и в растворе имеют аналогичные спектральные характеристики (рис. 2), что говорит о сохранении свойств сульфопроизводных органического реагента на поверхности SiO₂-ПГМГ.

Для поверхностных комплексов иттрия(III) с оксином и ферроном наблюдается гипсохромный сдвиг спектров люминесценции на ~ 20 нм по сравнению со спектрами люминесценции его комплексов в растворе (рис. 2). Сдвиг в коротковолновую область обусловлен взаимодействием комплексов иттрия(III) с оксином и ферроном с более полярными, чем вода, гуанидиновыми группами ПГМГ, закрепленными на поверхности кремнезёма.

В дальнейшем определение Y(III) на поверхности сорбентов проводили при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 485$ нм (SiO₂-ПГМГ-оксин) и при $\lambda_{\text{возб}} = 338$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 490$ нм (SiO₂-ПГМГ-феррон).

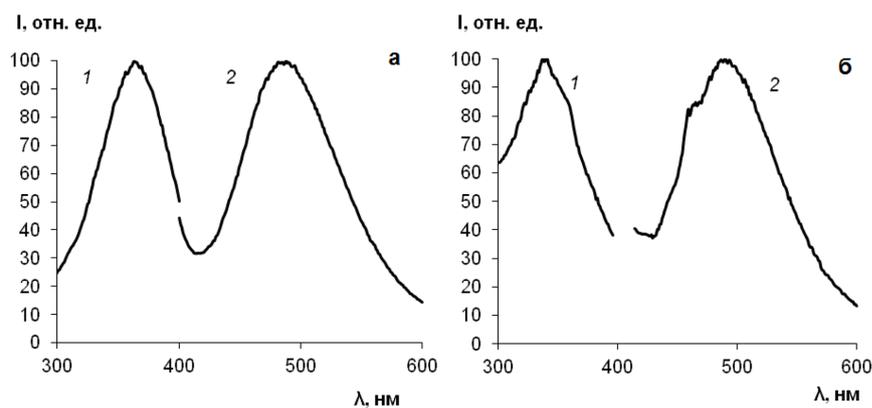


Рис. 1. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) комплекса Y(III) с оксином (а) и ферроном (б) на поверхности SiO₂-ПГМГ ($C_{Y(III)} = 0,25$ мкг/мл; $V = 10$ мл; pH 6,5; $t = 15$ мин)

Fig. 1. Normalized excitation (1) and luminescence (2) spectra of the Y(III) complexes with oxine (a) and ferron (b) on the SiO₂-PHMG surface ($C_{Y(III)} = 0,25$ $\mu\text{g/mL}$; $V = 10$ mL; pH 6,5; $t = 15$ min)

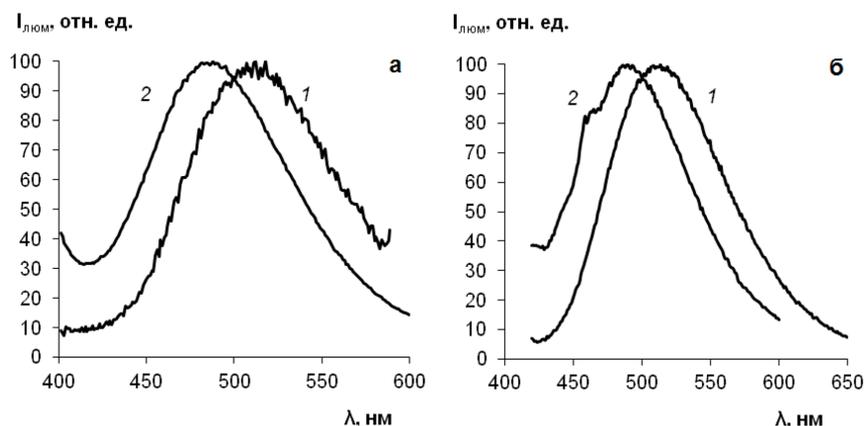


Рис. 2. Нормированные спектры люминесценции комплекса Y(III) с оксином (а) и ферроном (б) в растворе (1) и на поверхности $\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ (2) ($C_{Y(III)} = 0,25$ мкг/мл; $V = 10$ мл; pH 6,0; $t = 15$ мин)

Fig. 2. Normalized luminescence spectra of Y(III) complex with oxine (a) and ferron (b) in solution (1) and on the surface of $\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ (2) ($C_{Y(III)} = 0,25$ $\mu\text{g}/\text{mL}$; $V = 10$ mL; pH 6,0; $t = 15$ min)

*Влияние времени контакта фаз и кислотности среды
на степень извлечения Y(III) и образование люминесцирующих комплексов
с сорбентами $\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ -оксин и $\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ -феррон*

Время установления сорбционного равновесия для $\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ -оксин ($\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ -феррон) по отношению к Y(III) ($R > 95\%$) и развития максимальной интенсивности излучения поверхностных комплексов не превышает 10 мин (рис. 3).

Время установления сорбционного равновесия и развития максимальной интенсивности люминесценции комплексов Y(III) на поверхности не зависит от типа исследуемого сорбента.

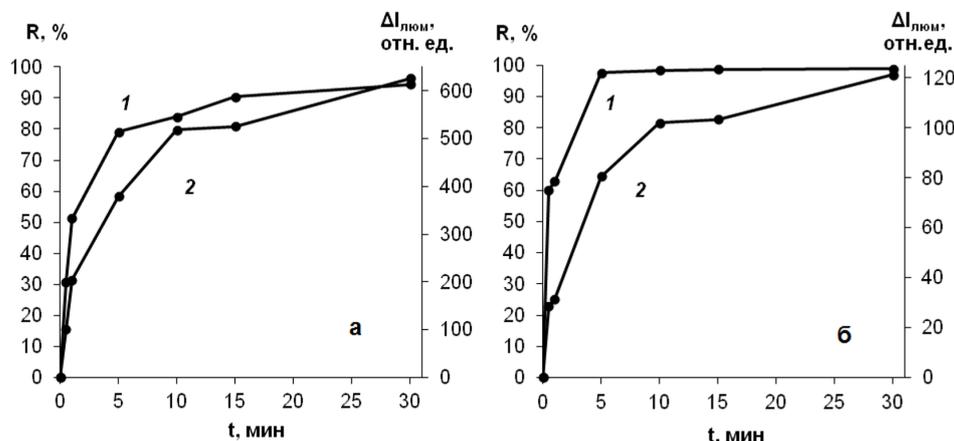


Рис. 3. Зависимость степени извлечения Y(III) (1) сорбентами $\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ -оксин (а) и $\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ -феррон (б) и интенсивности люминесценции поверхностных комплексов (2) от времени контакта фаз ($C_{Y(III)} = 0,25$ мкг/мл; $V = 10$ мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; pH 7,5 (а), pH 6,0 (б))

Fig. 3. Dependence of the extraction of Y(III) (1) by $\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ -oxine (a) and $\text{SiO}_2\text{-PHMG}$ -ferron (b) adsorbents and the intensity of luminescence of surface complexes (2) vs. phase contact time ($C_{Y(III)} = 0,25$ $\mu\text{g}/\text{mL}$; $V = 10$ mL; $m_{\text{adsorbent}} = 0,1$ g; pH 7,5 (a), pH 6,0 (b))

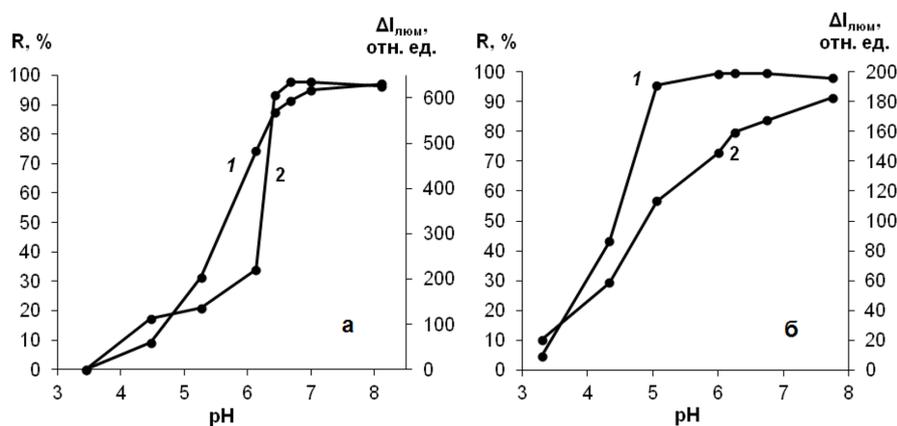


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Y(III) (1) сорбентами SiO₂-ПГМГ-оксин (а) и SiO₂-ПГМГ-феррон (б) и интенсивности люминесценции поверхностных комплексов (2) от кислотности среды (C_{Y(III)} = 0,25 мкг/мл; V = 10 мл; m_{сорб} = 0,1 г; t = 15 мин)

Fig. 4. Dependence of the extraction of Y(III) (1) by SiO₂-PHMG-oxine (a) and SiO₂-PHMG-ferron (b) adsorbents and the intensity of luminescence of the surface complexes (2) vs. the acidity of medium (C_{Y(III)} = 0,25 μg/mL; V = 10 mL; m_{adsorbent} = 0,1 g; t = 15 min)

Диапазон pH количественного извлечения Y(III) SiO₂-ПГМГ-оксин (> 98 %) совпадает с диапазоном максимальной интенсивности люминесценции и составляет pH 6,0–8,0 (рис. 4а). Диапазон pH количественного извлечения Y(III) SiO₂-ПГМГ-феррон (> 98 %) совпадает с диапазоном максимальной интенсивности люминесценции – pH 5,0–7,0 (рис. 4б).

Сорбент SiO₂-ПГМГ-феррон извлекает Y(III) и образует с ним люминесцирующие комплексы при более низких значениях pH, чем сорбент SiO₂-ПГМГ-оксин. В молекуле феррона в отличие от оксина присутствует заместитель I, характеризующийся выраженным отрицательным индуктивным эффектом (–I), способствующим делокализации электронной плотности и усилению кислотных свойств в молекуле, как следствие, феррон не только закрепляется на поверхности SiO₂-ПГМГ [17], но также извлекает Y(III) при более низких значениях pH.

Изотермы сорбции Y(III) с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ-феррон и SiO₂-ПГМГ-оксин

Изотермы сорбции Y(III) кремнеземами, модифицированными производными 8-оксихинолина, относятся к L-типу (рис. 5).

Из горизонтальных участков изотерм сорбции определена сорбционная емкость по Y(III), которая составляет 0,81 мкмоль/г (SiO₂-ПГМГ-феррон) и 0,97 мкмоль/г (SiO₂-ПГМГ-оксин). Сопоставление количества реагента, закрепленного на поверхности (2,8 мкмоль/г), с сорбционной емкостью SiO₂-ПГМГ-феррон и SiO₂-ПГМГ-оксин по Y(III) позволяет предположить состав комплекса на поверхности Me: R = 1:3, комплексы аналогичного состава образуются в растворах [18], что подтверждает сохранение свойств производных 8-оксихинолина на поверхности SiO₂-ПГМГ.

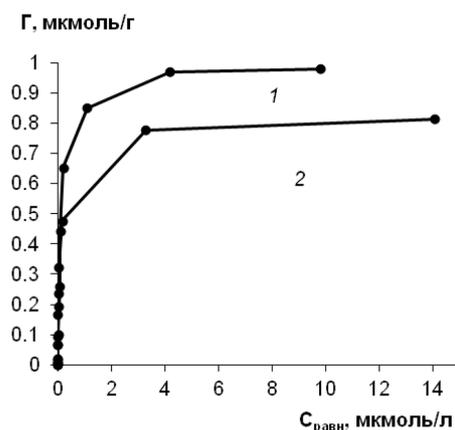


Рис. 5. Изотермы сорбции Y(III) на поверхности сорбентов с функциональными группами оксина (1) и феррона (2) ($V = 10$ мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; pH 7,0; $t = 15$ мин)

Fig. 5. Adsorption isotherms of Y(III) on the surface of adsorbents with functional groups of oxine (1) and ferron (2) ($V = 10$ mL; $m_{\text{adsorbent}} = 0,1$ g; pH 7,0; $t = 15$ min)

*Сорбционно-люминесцентное определение Y(III)
с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ-оксин
и SiO₂-ПГМГ-феррон в природных водах*

Образование люминесцирующих комплексов Y(III) на поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ-феррон и SiO₂-ПГМГ-оксин и увеличение интенсивности их люминесценции при 490 и 485 нм соответственно положены в основу разработки сорбционно-люминесцентной методики определения Y(III). Зависимость интенсивности люминесценции поверхностных комплексов от концентрации Y(III) в растворе приведена на рис. 6.

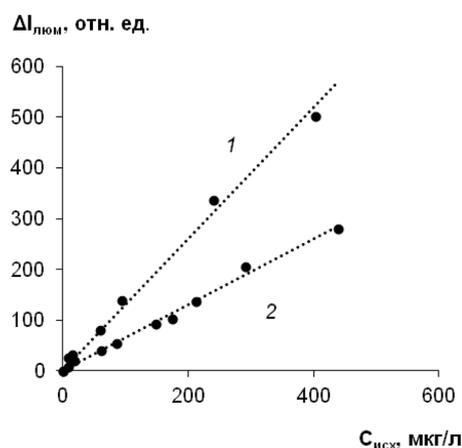


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции поверхностного комплекса Y(III) с функциональными группами оксина (1) и феррона (2) от концентрации Y(III) в растворе ($V = 10$ мл; pH 6,5; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $t = 15$ мин)

Fig. 6. Dependence of the luminescence intensity of the Y(III) surface complex with the functional groups of oxine (1) and ferron (2) vs. the concentration of Y(III) in solution ($V = 10$ mL; pH 6,5; $m_{\text{adsorbent}} = 0,1$ g; $t = 15$ min)

Таблица 1. Метрологические характеристики сорбционно-люминесцентного определения Y(III) с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ-феррон и SiO₂-ПГМГ-оксин ($V_{p-ра} = 10$ мл; $m_{сорб} = 0,1$ г; $n = 5$; $p = 0,95$; pH 6,5)

Table 1. Analytical performance of the adsorption-luminescent determination of Y(III) using SiO₂-PHMG-ferron and SiO₂-PHMG-oxin adsorbents ($V = 10$ mL; $m_{adsorbent} = 0,1$ g; $n = 5$; $p = 0,95$; pH 6,5)

Сорбент	Концентрация реагента, мкмоль/г	ДОС*, мкг/л	Предел обнаружения, мкг/л	Уравнение	R ²	S _r
SiO ₂ -ПГМГ-феррон	2,8	6–500	2,0	$\Delta I_{люм} = 0,65 \cdot C_Y$	0,993	0,03
SiO ₂ -ПГМГ-оксин	2,8	4–400	1,0	$\Delta I_{люм} = 1,30 \cdot C_Y$	0,992	0,01

*ДОС – диапазон определяемых содержаний.

Метрологические характеристики сорбционно-люминесцентного определения Y(III) представлены в табл. 1.

Поверхность сорбента SiO₂-ПГМГ-феррон окрашена в желтый цвет, который уменьшает интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Y(III) с ферроном, что приводит к снижению его предела обнаружения по сравнению с комплексами с оксидом.

Для определения селективности определения создавались бинарные системы, содержащие иттрий на фоне возрастающей концентрации сопутствующего элемента. Сорбционно-люминесцентному определению Y(III) с концентрацией 0,2 мг/л (0,1 г SiO₂-ПГМГ-феррон, pH 6,5) не мешают в кратных количествах: Na(I), K(I), Ca(II) (1000), Mg(II) (500); Fe(III) (20); La(III), Sm(III), Gd(III), Eu(III) (10); Al(III), Cu(II), Mn(II) (1). Мешающее влияние Cu(II) устраняли введением 0,2%-го раствора тиомочевин. Окрашенные в зеленый цвет поверхностные комплексы феррона с Fe(III) образуются при pH 2–3 [19], поэтому железо(III) в меньшей степени мешает определению Y(III). Сорбционно-люминесцентному определению Y(III) с SiO₂-ПГМГ-феррон не мешает солевой фон до 2 г/л по Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl, Na₂CO₃.

Определению 2 мкг Y(III) на поверхности 0,1 г SiO₂-ПГМГ-оксин при pH 6,5 не мешают в кратных количествах: Na(I), K(I), Ca(II) (1000), Mg(II) (200), Fe(III) (10); La(III), Sm(III), Gd(III), Eu(III) (5); Al(III), Cu(II), Mn(II) (1). Мешающее влияние Cu(II) устраняли введением 0,2%-го раствора тиомочевин. Сорбционно-люминесцентному определению Y(III) не мешает солевой фон до 1 г/л Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl, Na₂CO₃.

Методика сорбционно-люминесцентного определения Y(III) с использованием SiO₂-ПГМГ-феррон опробована при анализе природных вод Красноярского края (табл. 2). Несмотря на то что предел обнаружения Y(III) ниже для сорбционно-люминесцентной методики определения с использованием SiO₂-ПГМГ-оксин, кремнезем с функциональными группами феррона позволяет извлекать и определять Y(III) при более низких значениях pH, а также характеризуется меньшим мешающим влиянием сопутствующих ионов.

Правильность разработанной методики подтверждена методом добавок.

Таблица 2. Результаты сорбционно-люминесцентного определения Y(III) в природной воде с использованием SiO₂-ПГМГ-феррон (0,1 г SiO₂-ПГМГ-феррон; V=10 мл; pH 6,0; n=5; P=0,95)

Table 2. Results of adsorption-luminescent determination of Y(III) in natural water using SiO₂-PHMG-ferron (0,1 g of SiO₂-PHMG-ferron; V = 10 mL; pH 6,0; n=5; P=0,95)

Образец	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
р. Енисей	-	<ПрО
	0,030	0,032±0,004
	0,060	0,063±0,005
р. Б. Кача	-	<ПрО
	0,040	0,044±0,005
	0,080	0,086±0,005

Заклучение

В данной работе исследованы и определены условия образования поверхностных люминесцирующих комплексов Y(III) с сульфопроизводными 8-гидроксихинолина. В процессе сорбции Y(III) на поверхности сорбентов образуется комплексное соединение, которое при облучении сорбента УФ-светом люминесцирует желто-зеленым светом при комнатной температуре при $\lambda_{\text{люм}} = 485$ нм (оксин) и $\lambda_{\text{люм}} = 490$ нм (феррон). Диапазон pH количественного извлечения Y(III) предложенными сорбентами совпадает с диапазоном максимальной интенсивности люминесценции и составляет pH 6,0–8,0 (SiO₂-ПГМГ-оксин) и pH 5,0–7,0 (SiO₂-ПГМГ-феррон). На основе полученных данных разработаны методики сорбционно-люминесцентного определения Y(III), предел обнаружения Y(III) составляет 1 мкг/л (SiO₂-ПГМГ-оксин) и 2 мкг/л (SiO₂-ПГМГ-феррон). Разработанные методики опробованы при определении иттрия в реках Енисей и Кача Красноярского края. Правильность разработанных методик подтверждена методом добавок.

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-242905.

The research was funded by RFBR, Krasnoyarsk Territory and Krasnoyarsk Regional Fund of Science, project number № 20-43-242905.

Список литературы / References

- Pagano G., Aliberti F., Guida M., Oral R., Siciliano A., Trifuoggi M., Tommasi F. Rare earth elements in human and animal health: state of art and research priorities. *Environmental research* 2015. Vol. 142, P. 215–220. doi: 10.1016/j.envres.2015.06.039
- Buckingham S., Maheswaran J., Meehan. B, Peverill K. The role of applications of rare earth elements in enhancement of crop and pasture production. *Materials science forum* 1999. Vol. 315, P. 339–347. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.315–317.339
- Li Y., Yang J.L., Jiang Y. Tracer are earth element detection in food and agricultural products based on flow injection walnut shell packed microcolumn preconcentration coupled with inductively

coupled plasma mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry* 2012. Vol. 60, P. 3033–3041. doi: 10.1021/jf2049646

4. Xu X., Zhu W., Wang Z., Witkamp G. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. *Science of the total environment* 2002. Vol. 293, P. 97–105. doi: 10.1016/S0048–9697(01)01150–0

5. Ramos S. J., Dinali G., Oliveira C., Martins G. C., Moreira C. G., Siqueira J. O., Guilherme L. R. G. Rare earth elements in the soil environment. *Current pollution reports* 2016. Vol. 2, P. 28–50. doi: 10.1007/s40726–016–0026–4

6. Benedetto A., Bocca C., Brizio P., Cannito S., Abete M. C., Squadrone S. Effects of the rare element's lanthanum and cerium on the growth of colorectal and hepatic cancer cell lines. *Toxicology in Vitro* 2018. Vol. 46, P. 9–18. doi: 10.1016/j.tiv.2017.09.024

7. Herrmann H., Nolde J., Berger S., Heise S. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – a review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. *Ecotoxicology and environmental safety* 2016. Vol. 124, P. 213–238. doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.09.033

8. Aniwashi J., Kaleri H. A., Sulaiman Y., Qifa L., Zhuang X. Interactions between rare-earth ions and DNA of Bashibai sheep. *Genetics and molecular research* 2011. Vol. 10, P. 1075–1083. doi: 10.4238/vol10–2gmr1070

9. Zhu W., Xu S., Shao P., Zhang H., Wu D., Yang W., Feng J. Bioelectrical activity of the central nervous system among populations in a rare earth element area. *Biological trace element research* 1997. Vol. 57, P. 71–77. doi: 10.1007/BF02803871

10. Pagano G., Thomas P. J., Di Nunzio A., Trifuoggi M. Human exposures to rare earth elements: present knowledge and research prospects. *Environmental Research* 2019. Vol. 171, P. 493–500. doi: 10.1016/j.envres.2019.02.004

11. [Электронный ресурс] Priorities for Occupational Safety and Health Research in Europe: 2013–2020, European Agency for Safety and Health at Work (EU body or agency) (2015). <https://osha.europa.eu/en/publications/reports/priorities-for-occupational-safety-and-health-research-in-europe-2013–2020>

12. Hanana H., Turcotte P., Dubé M., Gagnon C. and Gagné F. Response of the freshwater mussel, *Dreissena polymorpha* to sub-lethal concentrations of samarium and yttrium after chronic exposure. *Ecotoxicology and environmental safety* 2018. Vol. 165, P. 662–670. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.047

13. Rao, T. and Biju, V. Trace Determination of Lanthanides in Metallurgical, Environmental, and Geological Samples. *Critical reviews in analytical chemistry* 2000. Vol. 30, P. 179–220. doi: 10.1080/10408340091164234

14. Salinas F., Muñoz de la Peña A., Murillo J. A. Spectrofluorimetric Determination of Y(III) with 1-Hydroxy-2-Carboxyanthraquinone. *Analytical letters* 1984. Vol. 17, P. 497–505. doi: 10.1080/00032718408065297

15. Rao T. P., Vijayalakshmi B., Iyer C. S. P. Fluorimetric/luminescence determination of lanthanides. *Reviews in Analytical Chemistry* 2001. Vol. 20, P. 27–61. doi: 10.1515/REVAC.2001.20.1.27

16. Meshkova S., Doga, P. Increasing Sensitivity of the Luminescence Determination of Lanthanides Using Their Complexes. *Journal of analytical chemistry* 2020. Vol. 75, P. 286–303. doi: 10.1134/S1061934820030144

17. Didukh-Shadrina S., Buyko O. and Losev V. Solid-phase extraction and fluorimetric determination of Zn(II) in natural water using novel adsorbent based on silica modified with

polyhexamethylene guanidine and Ferron. *International journal of environmental analytical chemistry* 2019, P. 1–13. doi: 10.1080/03067319.2019.1674846

18. Manku G.S. The formation constants of lanthanon(III) complexes with 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid. *Journal of the less-common metals* 1971. Vol. 24, P. 475–476.

19. Didukh-Shadrina S., Buyko O. and Losev V. Adsorption-Photometric and Test-Determination of Fe (III) in Natural Water Using Silica Layer-by-Layer Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Ferron. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2020. Vol. 13, P. 349–362.

DOI: 10.17516/1998-2836-0243

УДК 544.77

Synthesis and Characterization of Lead Dibutyl Dithiophosphate Nanoparticles

Svetlana V. Saikova^{a,b},
Dmitriy I. Chistyakov^a, Diana I. Saykova^a,
Yury L. Mikhlin^b and Dmitriy V. Kuzmin^b

^a*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 08.05.2021, received in revised form 30.07.2021, accepted 16.08.2021

Abstract. We examined the interaction of aqueous solutions of lead nitrate and sodium dibutyl dithiophosphate and showed the formation nanoparticles of lead dibutyl dithiophosphate. The effect of reaction parameters on the synthesis of nanoparticles was studied and the optimal conditions for the formation of their stable hydrosols were determined. The obtained products were investigated by methods of optical spectroscopy, dynamic light scattering. The average size of 15–20 nm, but due to the low surface charge, they are combined into larger aggregates. The UV-vis spectra has absorption maximum at about 320 nm. TEM micrographs and Pb 2p, S2p XAS spectra revealed a composition and structure of the particles. These nanoparticles can play an important role in the flotation of sulfide minerals of nonferrous metals.

Keywords: nanoparticles, flotation, aeroflots, dibutyl dithiophosphates, optical spectroscopy, dynamic light scattering, X-ray photoelectron spectroscopy.

Citation: Saikova, S. V., Chistyakov, D. I., Saykova, D. I., Mikhlin, Yu. L., Kuzmin, D. V. Synthesis and characterization of lead dibutyl dithiophosphate nanoparticles, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(3), 350–359. DOI: 10.17516/1998-2836-0243

© 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: ssai@mail.ru

Синтез и характеристика наночастиц дибутилдитиофосфата свинца

С. В. Сайкова^{а, б}, Д. И. Чистяков^а,
Д. И. Сайкова^а, Ю. Л. Михлин^б, Д. В. Кузьмин^б

^аСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

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

Аннотация. Показано, что при взаимодействии водных растворов нитрата свинца и дибутилдитиофосфата натрия формируются гидрозоли, содержащие наночастицы дибутилдитиофосфата свинца (ДБДФ Рb), которые могут играть важную роль в процессах флотации сульфидных минералов цветных металлов. Изучено влияние реакционных параметров на синтез наночастиц и определены оптимальные условия формирования их устойчивых гидрозолей. Исследование полученных продуктов методами оптической спектроскопии, динамического рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показало, что наночастицы ДБДФ Рb имеют средний размер 15–20 нм, но вследствие низкого заряда поверхности объединяются в более крупные агрегаты.

Ключевые слова: наночастицы, флотация, аэрофлоты, дибутилдитиофосфаты, оптическая спектроскопия, динамическое рассеяние света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Цитирование: Сайкова, С. В. Синтез и характеристика наночастиц дибутилдитиофосфата свинца / С. В. Сайкова, Д. И. Чистяков, Д. И. Сайкова, Ю. Л. Михлин, Д. В. Кузьмин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 350–359. DOI: 10.17516/1998-2836-0243

Введение

Диалкилдитиофосфаты (аэрофлоты) используются в качестве эффективных собирателей при флотации сульфидных медных минералов (халькозин, ковеллин, халькопирит, борнит), цинковых минералов (сфалерит, марматит), активированных ионами меди, драгоценных и благородных металлов (Au, Ag, Pt, Os, и т. п.), а также их минералов (аргентит, калазерит, сиванит и т.п.) [1]. При взаимодействии аэрофлотов с тонкими классами сульфидных минералов образуются наноразмерные частицы (нч), которые значительно улучшают их флотацию. Кроме того, дитиофосфаты проявляют селективные свойства при отделении сульфидов цветных металлов от сульфидов железа (пирит, пирротин, арсенопирит), а также эффективны при разделении коллективных концентратов, поскольку легче, чем ксантогенат, десорбируются с поверхности минералов [2–4]. Многие авторы объясняют положительное влияние аэрофлотов на эффективность флотации особой устойчивостью их соединений с тяжелыми металлами, зачастую имеющих структуру хелатов [5–7]. Считается, что дитиофосфаты металлов образуют

наноразмерные частицы, которые формируются либо на поверхности минерала, либо в растворе, поскольку при измельчении флотируемые сульфидные минералы поверхностно окисляются и ионы металла переходят в раствор [3]. Образующиеся в растворе наночастицы способны адсорбироваться на поверхности минерала, что оказывает положительное влияние на процесс флотации [8–11].

По зарубежным данным, доля аэрофлотов в общем объеме потребления сульфидрильных собирателей составляет около 25 %. При этом на российских предприятиях эти флотореагенты находят весьма ограниченное применение. Между тем имеющийся опыт доказывает их эффективность и экономическую целесообразность [12, 13].

Диалкилдитиофосфаты являются солями вторичных кислых сложных эфиров дитиофосфорной кислоты и какого-либо спирта. В их молекулах один атом серы двойной связью присоединен к фосфору, а другой связан с фосфором и водородом. Дитиофосфаты щелочных металлов, будучи ионными соединениями, хорошо растворимы в воде, спиртах, низших кетонах, пиридине, ацетонитриле и практически не растворяются в неполярных растворителях. Диалкилдитиофосфаты цветных металлов исследованы в недостаточной степени, а имеющиеся данные в основном относятся к продуктам, полученным в неводных растворителях, или твердым соединениям. В литературе практически отсутствуют результаты, касающиеся получения и исследования наночастиц диалкилдитиофосфатов. В нашей предыдущей работе [14] получены и исследованы наночастицы дибутилдитиофосфата меди. Цели данной работы – разработка методики синтеза наноразмерных частиц дибутилдитиофосфата свинца при взаимодействии исходных растворов дибутилдитиофосфата натрия и $Pb(NO_3)_2$ и изучение полученных наночастиц методами оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС).

Материалы и методы

В работе применяли дибутилдитиофосфат натрия (ДБДФН) квалификации «техн.» и нитрат свинца «ч. д. а.». ДБДФН предварительно очищен и исследован на содержание общего и органического фосфора [15]. По результатам анализа, чистота ДБДФН составила 98 %.

К 10 мл раствора ДБДФН, концентрацию которого варьировали в интервале от 2 до 8 мМ, прибавляли такой же объем раствора $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией 2 мМ. Предварительно все растворы нагревали в течение 20 мин на водяной бане до заданной температуры (20–60 °С). В ходе реакции образовывался гидрозоль белого цвета, устойчивый при любых использованных концентрациях и температурах.

Образовавшиеся гидрозоли изучали спектрофотометрически (Specol 1300) в диапазоне длин волн 200–800 нм в кварцевой кювете с длиной оптического слоя 1 см. При необходимости перед измерением образцы разбавляли дистиллированной водой.

При исследовании методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии каплю полученного золя высушивали на пирографитовой подложке в вакууме шлюзовой камеры спектрометра SPECS, снабженного полусферическим анализатором электронов PNOIBOS150-MCD-9. Спектры образцов записывали при возбуждении монохроматизированным излучением AlK_{α} (1486,6 эВ). Давление в аналитической камере было ниже 10^{-9} мБар. В качестве внутреннего

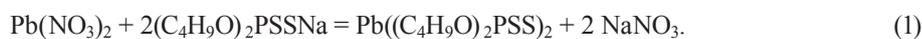
стандарта для учета электростатической подзарядки использовалась линия C 1s ВОПГ (285,0 эВ). Обработку спектров РФЭС выполняли с помощью программы CasaXPS с вычитанием фона по Ширли и Гаусс-Лоренцевым разложением линий. Травление ионами Ar⁺ осуществляли со скоростью примерно 2 нм/мин (ускоряющее напряжение 5 кВ, ток эмиссии 30 мкА). С ростом энергии возбуждения растёт длина свободного пробега фотоэлектрона и, как следствие, глубина анализируемого слоя. Использование для возбуждения линий Mg K α (1253,6 эВ) и Al K α (1486,6 эВ) позволяет анализировать слой толщиной около 1,5 и 1,7 нм соответственно, т. е. с некоторым разрешением по глубине.

Для определения гидродинамического диаметра полученных частиц методом динамического светорассеяния использовали прибор Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания), оснащенный гелий-неоновым лазером (длина волны 633 нм, мощность 4 мВт). Измерения проводили при угле рассеяния 173° в термостатируемой ячейке при необходимой температуре с использованием одноразовых 12 мм полистирольных кювет. Размер частиц определяли как среднее из трех измерений. В качестве выходного параметра использовался средний объемный размер.

Исследование методом ПЭМ осуществляли на приборе JEM-2100 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Золю перед исследованием диспергировали в УЗ-ванне. Каплю полученного золя наносили на медную сетку, покрытую аморфной углеродной пленкой, и высушивали на воздухе.

Результаты и обсуждение

Синтез наночастиц дибутилдитиофосфата свинца проводили сливанием равных объемов водных растворов нитрата свинца и дибутилдитиофосфата натрия. Было установлено, что взаимодействие не сопровождается окислительно-восстановительной реакцией и протекает в соответствии с уравнением



Стехиометрическим является молярное отношение ионов Pb²⁺ и ДБДФН, равное 0,5. Все полученные золи были седиментационно стабильны, формирования осадка не наблюдалось.

На рисунке 1 представлены электронные спектры поглощения (ЭСП) гидрозолей, полученных при различных концентрациях ДБДФН (от 2 до 8 ммоль/л), после их 15-кратного разбавления. В ЭСП наблюдается небольшой максимум при 320 нм. Сам спектр наложен на фон, связанный со светорассеянием на частицах коллоидного размера (теория светорассеяния Ми [16]).

Известно [17], что в спектре раствора дибутилдитиофосфата свинца в CCl₄ наблюдается максимум поглощения вблизи 300 нм. При образовании наночастиц ДБДФ свинца в водном растворе максимум смещается к 320 нм. Согласно полученным данным, концентрация наночастиц дибутилдитиофосфата свинца в дисперсиях не подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, т. е. линейной зависимости величины поглощения (на 320 нм) от концентрации нч не наблюдается. Однако в работах [18, 19] на примере коллоидов различных материалов, таких как MoS₂, WS₂, BN, сообщалось о соблюдении данной закономерности в довольно широком интервале концентраций дисперсий.

Увеличение интенсивности максимума поглощения при повышении концентрации аниона говорит о росте выхода наночастиц. В дальнейших экспериментах использовали концентрации ДБДТФ 4–8 мМ, что соответствовало 2–4-кратному его избытку над стехиометрией реакции (1).

На рисунке 2 приведены спектры гидрозоля дибутилдителиофосфата свинца, полученного при взаимодействии 8 мМ раствора ДБДТФ и 2 мМ нитрата свинца, они записаны спустя 15 (кривая 1) и 45 (кривая 2) мин от начала синтеза. Снижение интенсивности максимума поглощения со временем можно объяснить агрегацией частиц ДБДТФ свинца. Данное предположение подтверждается и фактом несоблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера для ЭСП гидрозолей

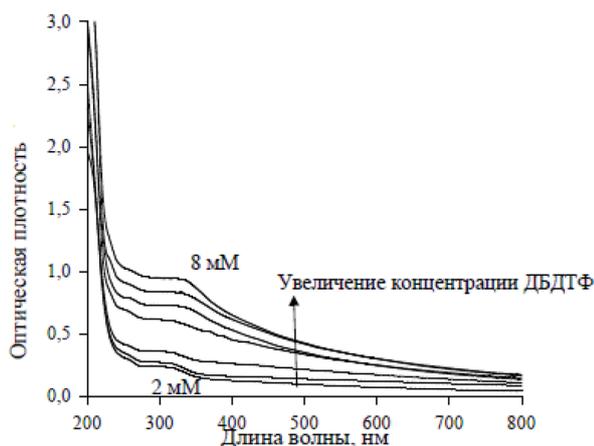


Рис. 1. Изменение вида оптических спектров поглощения золей дибутилдителиофосфата свинца с ростом концентрации ДБДТФН от 2 до 8 ммоль/л

Fig. 1. Effect of sodium dibutyldithiophosphate concentration (2–8 mmol·L⁻¹) on UV–Vis absorption spectra of lead dibutyldithiophosphate sols

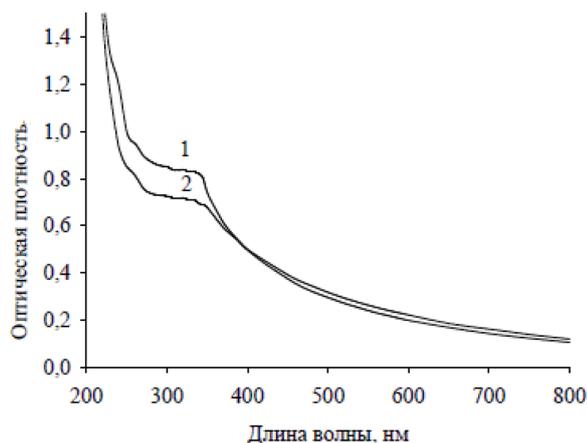


Рис. 2. Изменение вида оптических спектров поглощения золей дибутилдителиофосфата свинца (концентрация ДБДТФН 8 ммоль/л) со временем: 1–15 мин; 2–45 мин

Fig. 2. Time evolution of UV–Vis absorption spectra of lead dibutyldithiophosphate sols (sodium dibutyldithiophosphate concentration mmol·L⁻¹): 1–15 min; 2–45 min

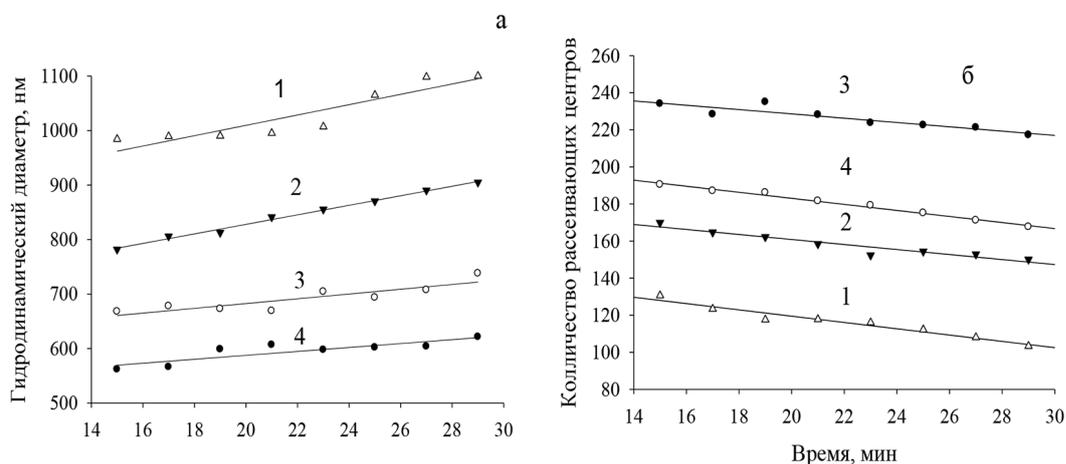


Рис. 3. Влияние температуры синтеза (1–60, 2–50, 3–40, 4–25 °С) на динамику изменения гидродинамического диаметра частиц дибутылдитиофосфата свинца и количества рассеивающих центров

Fig. 3. Time evolution of hydrodynamic diameter of the lead dibutyldithiophosphate particles (a) and the number of scattering centers (b) at various temperatures, °C: 1–60, 2–50, 3–40, 4–25

наночастиц дибутылдитиофосфата свинца, а также результатами ФКС (рис. 3). С увеличением времени синтеза гидродинамический диаметр нч ДБДФ свинца растет, причем этот рост сопровождается снижением количества рассеивающих центров (рис. 3б), т. е. вызван агрегацией наночастиц.

При увеличении температуры синтеза от 25 до 60 °С наблюдался заметный рост гидродинамического диаметра частиц (от 550 до 1100 нм), который также сопровождался снижением количества рассеивающих центров, что говорит о том, что агрегативная устойчивость полученных наночастиц снижается при повышении температуры (рис. 3).

Эффект разбавления золя, содержащего частицы дибутылдитиофосфата свинца (концентрация ДБДФН $5 \cdot 10^{-3}$ М, температура синтеза 30 °С), на их гидродинамический диаметр и число рассеивающих центров представлен на рис. 4. При разбавлении золя в 15 раз гидродинамический диаметр его частиц и число рассеивающих центров закономерно снижаются.

По данным метода ФКС, полученные частицы дибутылдитиофосфата свинца имеют субмикронный размер, однако исследование методом просвечивающей электронной микроскопии показывает (рис. 5), что реальный размер частиц меньше их гидродинамического диаметра и равен 15–20 нм. При этом они объединяются и формируют глобулы размером 70–100 нм.

С целью объяснения причин образования агломератов измерили значение ζ -потенциала частиц ДБДФ свинца. Согласно полученным данным, частицы в дисперсиях практически не заряжены (среднее значение ζ -потенциала 0,41 мВ). Отсутствие поверхностного заряда, который мог бы обеспечить электростатическое отталкивание между частицами, объясняет агрегативную неустойчивость полученных лиофобных гидрозолей (нейтрализационная коагуляция).

Агломераты частиц могут быть разбиты на более мелкие части с помощью непродолжительной (в течение 5–8 мин) УЗ-обработки при температуре 60 °С. Гидродинамический диаметр

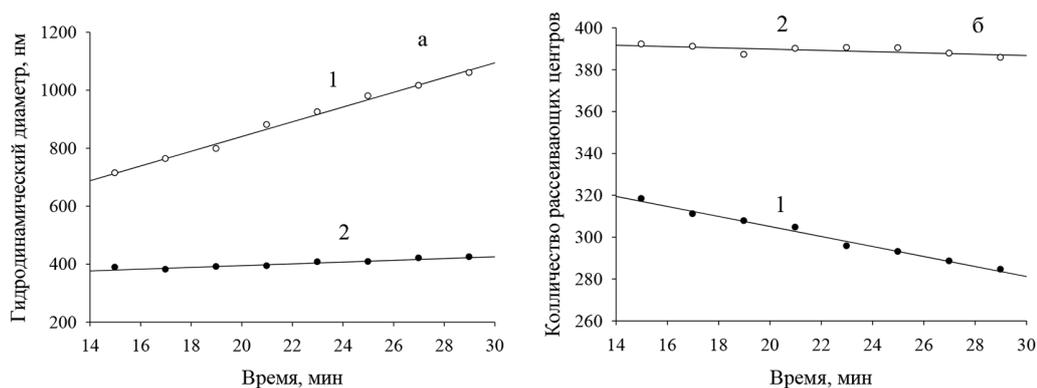


Рис. 4. Влияние разбавления (1 – без разбавления, 2–15-кратное разбавление) на динамику изменения гидродинамического диаметра частиц дибутылдитиофосфата свинца и количества рассеивающих центров

Fig. 4. Time evolution of hydrodynamic diameter of the lead dibutyldithiophosphate particles (a) and the number of scattering centers (b) with (2) and without (1) 15-fold dilution of the sols

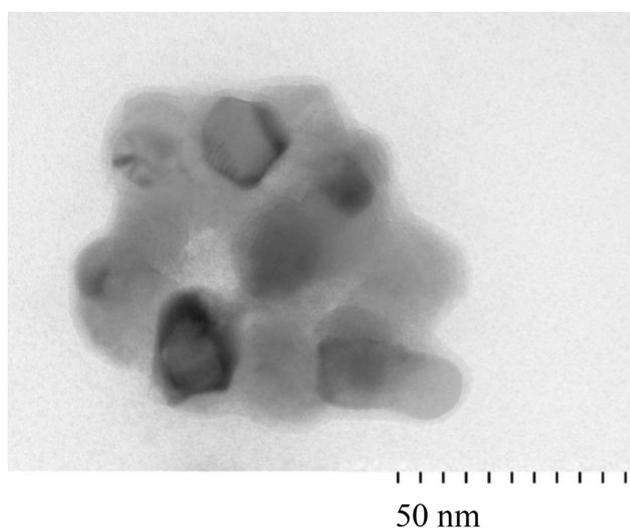


Рис. 5. Микрофотография (ПЭМ) наночастиц дибутылдитиофосфата свинца

Fig. 5. Typical TEM micrographs of lead dibutyldithiophosphate nanoparticles

частиц при этом снижался до 200 нм. Однако воздействие ультразвуком имеет краткосрочный эффект. В течение 30 мин частицы вновь формируют агрегаты, а их гидродинамический диаметр возвращается к своим прежним размерам.

Исследование нч дибутылдитиофосфата свинца методом РФЭС

Методом РФЭС с разрешением по глубине было проведено изучение химического состояния поверхности полученных образцов нч дибутылдитиофосфата свинца. На основании анализа обзорных спектров установили, что в них отсутствуют линии, соответствующие натрию, что говорит о хорошей очистке образца от исходных реагентов. Элементный состав частиц ги-

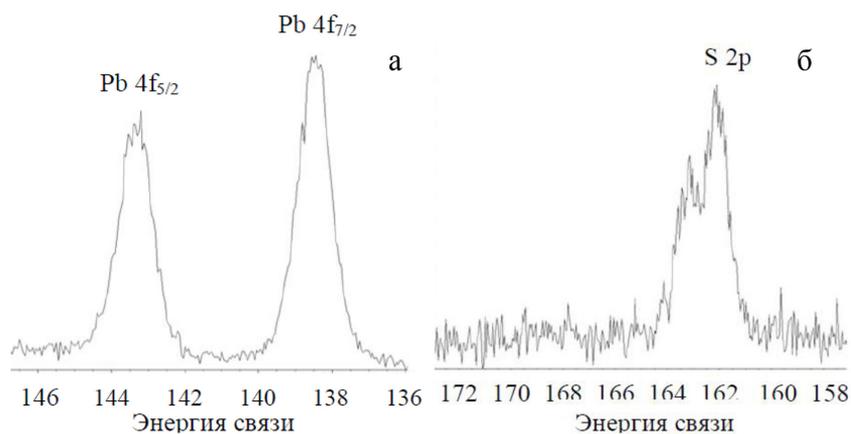


Рис. 6. Рентгенофотоэлектронные спектры образцов дибутилдитиофосфата свинца: а – линия Pb 4f, б – линия S2p

Fig. 6. X-ray photoelectronic spectra (a) Pb 4f and (b) S2p of lead dibutyldithiophosphate

дрозолой характерен для дибутилдитиофосфата свинца. На рис. 6 представлены узкие сканы. Линия S2p состоит из двух компонент: основной с энергией связи 162,4 эВ и второстепенной при 163,6 эВ, что характерно для исходного дибутилдитиофосфата натрия [14]. Остальные линии – P, C, O (не приводятся) также соответствуют дибутилдитиофосфат-иону. Линия Pb 4f_{7/2} с энергией связи 138,4 эВ свидетельствует, что свинец имеет степень окисления +2. Таким образом, данные РФЭС подтверждают состав полученного продукта – Pb((C₄H₉O)₂PSS)₂.

Заключение

В ходе исследования изучено влияние различных факторов на синтез гидрозолей дибутилдитиофосфата свинца и найдены оптимальные условия процесса: концентрации Pb(NO₃)₂ – 0,4 ммоль/л и ДБДФ – 1 ммоль/л, время синтеза 15 мин, температура 30 °С. Полученные гидрозоли имеют максимум поглощения при 320 нм, отвечающий формированию наночастиц дибутилдитиофосфата свинца. По результатам просвечивающей электронной микроскопии наночастицы ДБДФ свинца имеют размер 15–20 нм, но объединяются с формированием глобул размером 70–100 нм. Гидродинамический диаметр, определенный методом ФКС, зависит от условий синтеза и варьирует в интервале 600–800 нм, что доказывает агрегирование синтезированных частиц вследствие низкого значения их ζ-потенциала (0,41 мВ). При исследовании полученных частиц методом РФЭС подтверждено образование дибутилдитиофосфата свинца состава Pb((C₄H₉O)₂PSS)₂. Проведенное исследование процесса синтеза наночастиц дибутилдитиофосфата свинца подтверждает, что они могут образовываться в условиях флотации. Адсорбция таких частиц на поверхности минерала формирует микрорельеф, который увеличивает ее гидрофобность, что положительно сказывается на флотации.

Список литературы / References

1. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. М.: Недра, 1993. 412 с. [Abramov A. A. Flotation methods of beneficiation. Moscow: Nedra, 1993. 412 p. (In Russ.)]

2. Рябой В.И., Асончик К.М., Полькин В.Н., Полтавская Л.М., Репина Н.В. Применение селективного собирателя при флотации медно-цинковых руд. *Обогащение руд*. 2008. Т. 3, С. 20–22. [Ryaboy V.I., Asonchik K.M., Polkin V.N., Poltavskaya L.M., Repina N.V. The use of a selective collector in the flotation of copper-zinc ores. *Obogashchenie rud*. 2008. Vol. 3, P. 20–22. (In Russ.)]
3. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., D'yachkov F.G. Collecting properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation from sulfide ore. *Journal of Mining Science*. 2012. Vol. 49, P. 795–802.
4. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Kayumov A.A. Basic principles of selecting separation methods for sulfide minerals having similar properties in complex ore concentrates. *Journal of Mining Science*. 2016. Vol. 52, P. 360–372.
5. Nagaraj D.R., Farinato R.S. Evolution of flotation chemistry and chemicals: A century of innovations and the lingering challenges. *Minerals Engineering*. 2016. Vol. 96–97. P. 2–14.
6. Mahmoud M. R., Lazaridis N.K., Matis K. A. Study of flotation conditions for cadmium(II) removal from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015. Vol. 94. P. 203–211.
7. Rao S.R. Surface Chemistry of Froth Flotation Volume 1: Fundamentals Second Edition. New York, Springer Science+Business Media. 2004. P. 257–292.
8. Abdalla M. A. M., Peng H., Wu D., Abusin L., Mbah T.J. Prediction of Hydrophobic Reagent for Flotation Process Using Molecular Modeling. *ACS Omega*. 2018. Vol. 3(6). P. 6483–6496.
9. Mikhlin Y.L., Romanchenko A.S., Vorobyev S.A., Karacharov A.A., Likhatski M.N., Tomashevich Y.V., Saikova S.V. Insights into nanoscale phenomena on the sulfide mineral surfaces related to flotation and leaching. *IMPC2018–29th International Mineral Processing Congress*. P. 1542–1551.
10. Vorobyev S. A., Saikova S.V., Novikova S.A., Fetisova O.Y., Zharkov S.M., Krylov A.S., Likhatski M.N., Mikhlin Y.L. Colloidal and immobilized nanoparticles of lead xanthates. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4(7). P. 11472–11480.
11. Mu Y., Li L., Peng Y. Surface properties of fractured and polished pyrite in relation to flotation. *Minerals Engineering*. 2017. Vol. 101(2). P. 10–19.
12. Асончик К.М., Требучкова Н.С., Аксенова Г.Я., Рябой В.И., Полькин В.Н. Разработка технологии обогащения медно-цинковой руды с получением медного концентрата высокого качества. *Обогащение руд*. 2009. № 1. С. 85–87. [Asonchik K.M., Trebuchkova N.S., Aksenova G. Ya., Ryaboy V.I., Polkin V.N. Development of a technology for beneficiation of copper-zinc ore to obtain high quality copper concentrate. *Obogashchenie rud*. 2009. No 1. P. 85–87. (In Russ.)]
13. Рябой В.И. Производство и применение флотационных реагентов в Российской Федерации *Горный журнал*. 2011. № 2. С. 17–20. [Ryaboy V.I. Production and usage of flotation reagents in Russia. *Gornyi Zhurnal*. 2011. 2. P. 17–20. (In Russ.)]
14. Сайкова Д.И., Чистяков Д.И., Сайкова С.В., Михлин Ю.Л., Кузьмин В.И. Поиск оптимальных условий синтеза и характеристика перспективного нанофлотореагента. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2018. Т. 11(1). С. 72–80. [Saikova D.I., Chistyakov D.I., Saikova S.V., Mikhlin Y.L., Kuzmin D.V. Synthesis and Characterization of Promising Nanosized Flotation Reagent. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2018. Vol. 11(1). P. 72–80 (In Russ.)]

15. Руководящий документ РД 52.24.382–2006. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом. Росгидромет, опубл. 2006. [RD52.24.382–2006. Mass concentration of phosphates and polyphosphates in waters. Photometric measurement technique. Rosgidromet, Publ. Date 2006. (In Russ.)]
16. Hergert W., Wriedt T. The Mie Theory. Basics and Applications. *Springer Series in Optical Sciences*. 2012. Vol. 169. P. 53–71.
17. Carius G. L. Ueber die äquivalente Ersetzung von Sauerstoff durch Schwefel. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1859. Vol. 112(2). P. 190–201.
18. Lee K., Kim H.-Y., Lotya M., Coleman J.N., Kim G.-T., Duesberg G.S., Electrical characteristics of molybdenum disulfide flakes produced by liquid exfoliation. *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23(36). P. 4178–4182.
19. Cunningham G., Lotya M., Cucinotta C. S., Sanvito S., Bergin S. D., Menzel R., Shaffer M. S.P., Coleman J.N., Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds. *ACS Nano*. 2012. Vol. 6(4). P. 3468–3480.

DOI: 10.17516/1998-2836-0244

УДК 667.6

Synthesis of Water-Solved Epoxy-Amine Oligomers and Receiving Coating Based on Them by Cathodic Electrodeposition

Yury V. Churilov*, **Alina M. Dolzhanskaya,**
Anna A. Silaeva, Nadezhda A. Rodionova,
Evgenia O. Tochilkina and Michael Y. Kvasnikov
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Moscow, Russian Federation

Received 14.05.2021, received in revised form 25.05.2021, accepted 16.08.2021

Abstract. Kinetics of synthesis of epoxy-amine oligomers that are used as polyelectrolytes in technology of cathodic electrodeposition was researched. Solubility of the reaction product was researched by a correlation between pH and amount of neutralizing agent, molar mass distribution was researched for confirmation of expected molar mass. Pigment paste in three different options was made and used in a mixture with binder emulsion to receive coatings deposited on a cathode. Their properties were researched.

Keywords: epoxy-amine oligomers, electrodeposition, synthesis.

Citation: Churilov, Yu. V., Dolzhanskaya, A. M., Silaeva, A. A., Rodionova, N. A., Tochilkina, E. O., Kvasnikov M. Y. Synthesis of water-solved epoxy-amine oligomers and receiving coating based on them by cathodic electrodeposition, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(3), 360–370. DOI: 10.17516/1998-2836-0244

© 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: yuriychurilov@gmail.com

Синтез водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и получение покрытий на их основе методом катодного электроосаждения

**Ю. В. Чурилов, А. М. Должанская, А. А. Силаева,
Н. А. Родионова, Е. О. Точилкина, М. Ю. Квасников**
*Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева
Российская Федерация, Москва*

Аннотация. Исследована кинетика синтеза эпоксиаминных олигомеров, применяемых в технологии катодного электроосаждения полиэлектrolитов. Проведено исследование растворимости продукта реакции по зависимости рН от количества добавленного нейтрализующего агента и исследование молекулярно-массового распределения для подтверждения ожидаемого диапазона молекулярной массы. Из продукта реакции была приготовлена пигментная паста в трех различных вариациях, которую использовали вместе с эмульсией связующего для получения лакокрасочных покрытий, осаждаемых на катоде. Были исследованы их свойства.

Ключевые слова: эпоксиаминные олигомеры, электроосаждение, синтез.

Цитирование: Чурилов, Ю. В. Синтез водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и получение покрытий на их основе методом катодного электроосаждения / Ю. В. Чурилов, А. М. Должанская, А. А. Силаева, Н. А. Родионова, Е. О. Точилкина, М. Ю. Квасников // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 360–370. DOI: 10.17516/1998-2836-0244

Введение

Эпоксиаминные олигомеры являются одним из возможных пленкообразователей, применяемых в технологии катодного электроосаждения полиэлектrolитов. Механизм формирования покрытий этим методом связан с потерей растворимости полиэлектrolита в зависимости от значений рН, меняющегося на электродах при электролизе воды, электрофоретическим осаждением наполнителей и пигментов, а также с электроосмотическим обезвоживанием образующегося осадка. Достоинствами данного метода признаны его экономичность, экологичность, пожаробезопасность, а также возможность использовать электроосаждение для нанесения покрытий на участки изделий сложной конфигурации, которые невозможно качественно окрасить другими методами. Кроме того, покрытия, образующиеся с помощью этого метода, однородны по толщине. Эти достоинства сделали его практически незаменимым в крупномасштабных автоматизированных производствах при грунтовании корпусов автомобилей, бытовых приборов и других металлических изделий.

Для придания покрытиям на основе эпоксиаминных олигомеров специальных свойств применяются различные химические модификации. Для улучшения адгезии, эластичности и коррозионной стойкости покрытий в качестве пленкообразователя применяют эпоксидную смолу, модифицированную глицидиловыми эфирами [1–9]. Также возможна модифика-

ция пленкообразователями на основе капролактона, к примеру капролактамом [10]. Наиболее простой способ модификации эпоксидного олигомера заключается во введении в структуру карбоксильных или гидроксильных соединений с длинной алифатической цепью, например жирных кислот, полиэфиров, фенолов и алкилфенолов, в результате чего образуются эфирные и сложноэфирные группы [11, 12]. В качестве второго компонента для синтеза эпоксиаминного олигомера зарубежные патенты и литература рекомендуют использовать вторичные амины, содержащие гидроксильные группы [1–2, 13]. Их использование может положительно сказаться на свойствах покрытия за счет увеличения функциональности системы, что приведет к возрастанию степени сшивки при формировании трехмерного полимера. Также увеличение полярных гидроксильных групп обеспечит стабильность водных растворов из-за повышенного содержания гидроксильных групп [1, 8, 12].

Целью данной работы является получение водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и исследование процесса их синтеза. Для того чтобы материал для катодного электроосаждения осаждался на катоде, эпоксиаминный олигомер переводят в водорастворимое состояние за счет взаимодействия аминных групп аддукта с уксусной кислотой, получаемые системы применяют при pH от 4 до 6.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Выбранными исходными компонентами для создания эпоксиаминного олигомера являются эпоксидная смола со средней молекулярной массой от 380 до 500, чему соответствует смола ЭД-20 (ГОСТ 10587–84) или аналоги (смола NPEL-128S фирмы NanYaPlasticsCorp (Тайвань), смола Epicot 1001 фирмы HexionInc, (США), смола CHS-Ероху 520 фирмы Spolchemie (Чехия), и вторичный амин – диэтаноламин.

Схема реакции представлена на рис. 1.

Методика эксперимента

Реакция аминного соединения с эпоксидной смолой должна протекать в таком эквимолярном соотношении, чтобы получившийся продукт мог полностью растворяться в воде при допировании кислотой. Для обеспечения полноты протекания реакции предпочтительно держать реакционную смесь в диапазоне температур между 70 и 130 градусов. После проведения

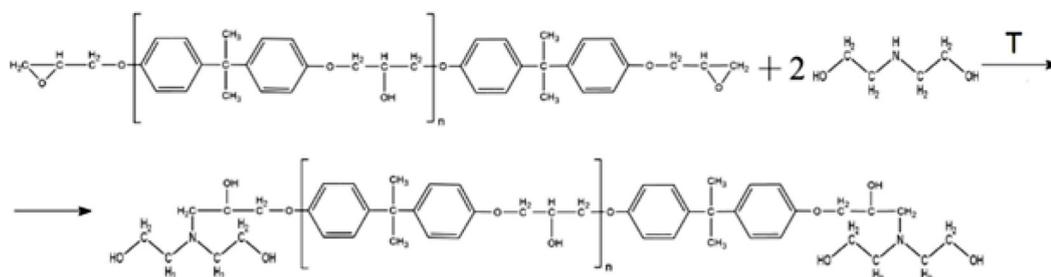


Рис. 1. Схема реакции ЭД-20 и ДЭА

Fig. 1. Scheme of a reaction ED-20 and DEA

синтеза необходимо использовать экстракцию или вакуумную отгонку для удаления из системы растворителя и непрореагировавшего амина [14].

Количественно ход реакции контролировали с помощью определения эпоксидного числа по ГОСТ 56752–2015. Исследования эпоксидного числа по данному стандарту для смол с содержанием аминов проводятся методом обратного титрования [15]. В ходе синтеза от реакционной массы отбирали пробы каждые 15 мин и проводили их анализ на содержание эпоксидных групп.

Для проведения дальнейших исследований проводили синтез эпоксиаминного олигомера из ЭД-20 и диэтиламина в растворителе – этилгликоле при 70 °С. ИК-спектр исходного эпоксидного компонента представлен на рис. 2.

ИК-спектр получен с использованием спектрометра ИК-Фурье Nicolet 380 ThermoScientific.

Как видно на рис. 2, эпоксидный компонент характеризуется наличием связанной ОН-группы у немодифицированной ЭД-20 в диапазоне 3300–2500 см⁻¹, которая представляет собой широкую полосу или группу полос, часто способную перекрываться валентными колебаниями С-Н, в частности в диапазоне колебаний 3100–3000 см⁻¹ [16].

ММР эпоксиаминного олигомера определяли методом гель-хроматографии на приборе Agilent 1260 InfinityII.

Получение покрытий проводили на лабораторной установке для катодного электроосаждения с ванной объемом 0,5 л при следующих показателях рабочего раствора ЛКМ: рН = 5,5; сухой остаток 14–15 мас.%, Т = 27–32 °С. В качестве анода использовали нерастворимый анод из нержавеющей стали 08X10H20T (AISI303). Режим электроосаждения при постоянном напря-

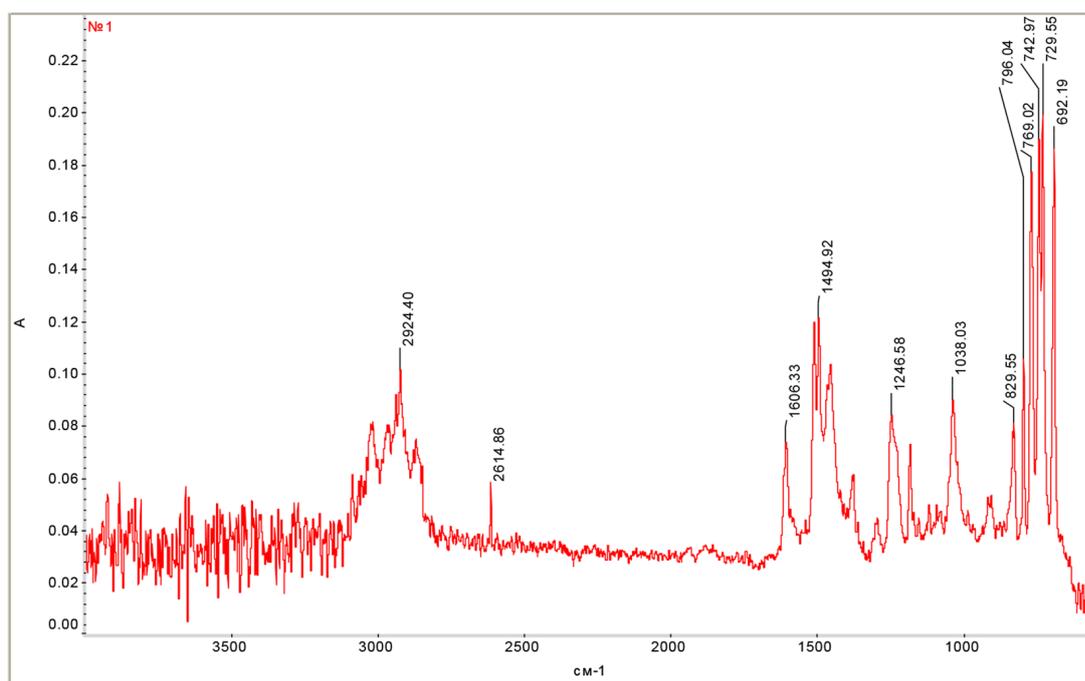


Рис. 2. ИК-спектр ЭД-20 в ксилоле

Fig. 2. IR-specter ED-20 in xylene

жении в диапазоне 120–240 В и продолжительности 120 с. Катодами служили металлические пластины из стали 08КП (AISI A622) площадью 0,2 дм², обезжиренные и подготовленные согласно требованиям ISO 1513. Для формирования готовых покрытий требовалось термоотверждение электроосажденных осадков, которое проводили при температуре 180 °С в течение 20 мин. В указанных условиях формировались бездефектные ровные покрытия, удовлетворяющие по внешнему виду ISO 4628 (ГОСТ Р 51691–2008).

Для определения свойств покрытий использовались стандартные методики, принятые в лакокрасочной технологии: толщина покрытия определялась по ГОСТ Р 51694–2000 (ISO 2808), адгезия – по ГОСТ 31149–2014 (ISO 2409), сопротивление быстрой деформации (сопротивление удару) – по ГОСТ Р 53007–2008 (ISO 6272), эластичность (прочность при изгибе) – по ГОСТ Р 52740 (ISO 1519), твердость – по ГОСТ Р 54586–2011 (ISO15184), блеск – по ГОСТ 31975–2017.

Результаты и обсуждения

По результатам определения эпексидного числа в ходе синтеза был получен кинетический график реакции эпексидной смолы ЭД-20 и диэтаноламина, представленный на рис. 3.

Реакция аминной группы с эпексидными группами описывается кинетическим уравнением первого порядка. Методом подстановки нами подтверждено, что кинетические параметры исследуемой реакции соответствуют реакциям первого порядка – линейная форма кинетического графика представлена на рис. 4. Константа скорости $k_{\text{образец 1}} = 0,0624 \text{ мин}^{-1}$ [17, 18].

ИК-спектр образовавшегося эпексиаминного олигомера представлен на рис. 5.

Увеличение интенсивности пика колебаний гидроксильных групп в диапазоне 3300–2500 см⁻¹ обусловлено образованием ОН-групп в ходе реакций эпексидных групп с аминами, а также гидроксильными группами диэтаноламина [16].

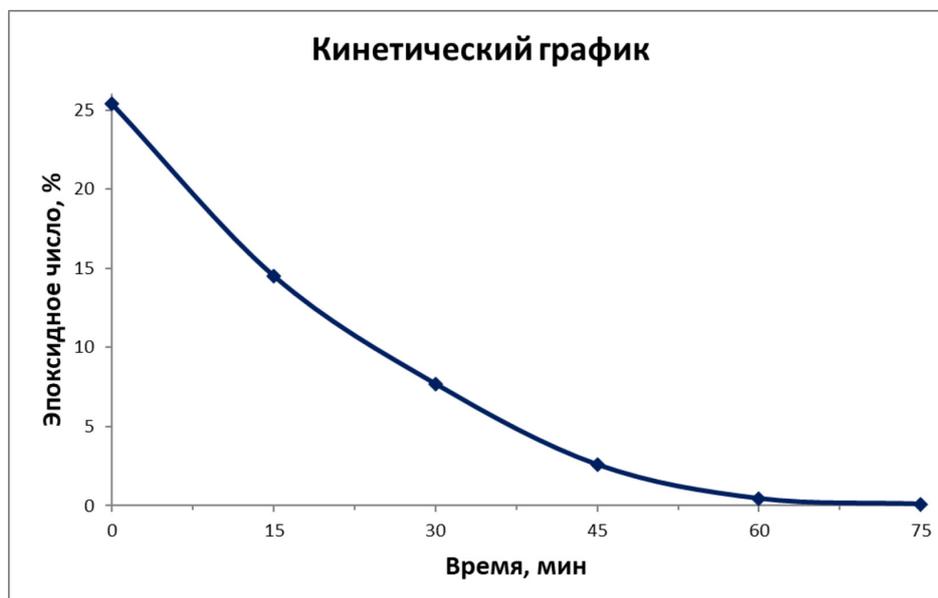


Рис. 3. Кинетический график реакции эпексидной смолы и ДЭА

Fig. 3. Kinetic graph of a reaction between epoxy resin and DEA

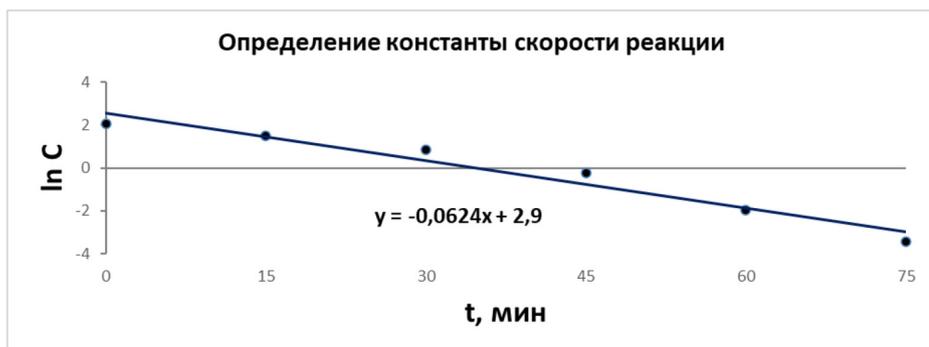
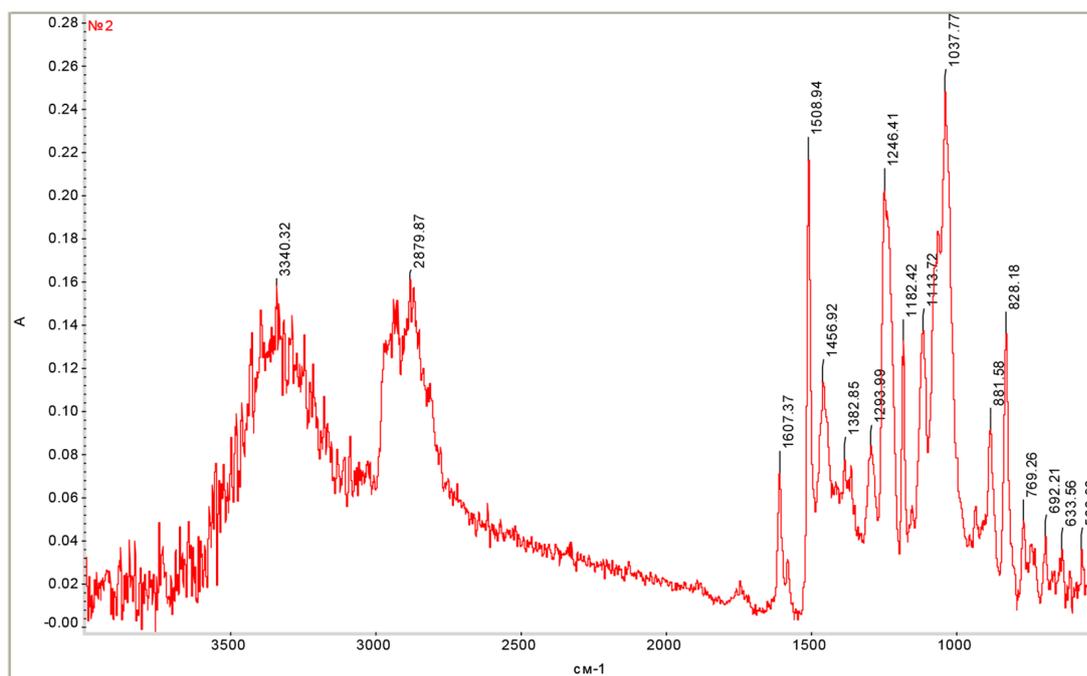
Рис. 4. Линейная форма кинетического графика $\ln C(t)$ Fig. 4. Linear form of a kinetic curve $\ln C(t)$ 

Рис. 5. ИК-спектр эпоксиаминного олигомера

Fig. 5. IR-specterofepoxy-amineoligomer

Качественным показателем полного протекания реакции служит растворимость эпоксиаминного олигомера в воде. Гидрофильные свойства проявляются при нейтрализации аминных групп уксусной кислотой.

График зависимости pH от количества добавленной уксусной кислоты для образца 1 представлен на рис. 6.

Видно, как и предполагалось, что граница растворимости находится в диапазоне pH вокруг 7 [19]. Различный вид кривой растворимости до и после pH 7 объясняется разными механизмами, протекающими в растворе при различной концентрации кислоты. Так, при pH от 9,85

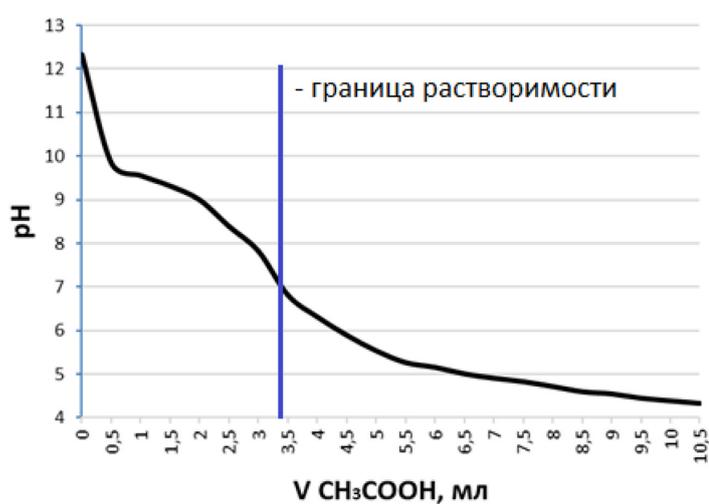


Рис. 6. График зависимости pH от количества уксусной кислоты

Fig. 6. Graph of a correlation between pH and amount of acetic acid

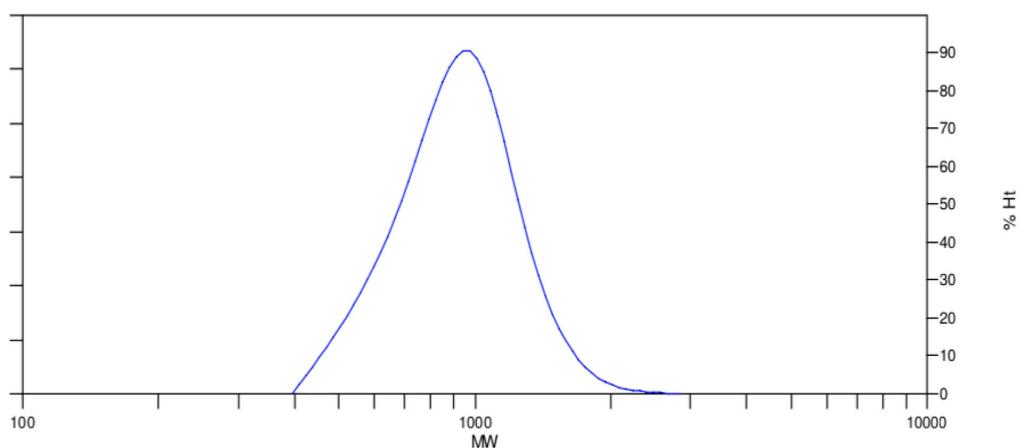


Рис. 7. MMP полученного эпоксиаминного олигомера

Fig. 7. Molar mass distribution of received epoxy-amine oligomer

до 7 происходит процесс растворения олигомера в водной среде, что объясняется характером кривой, схожим с кинетическим графиком неограниченного набухания [20]. При pH меньше 7 кривая приобретает вид кинетического графика. Это объясняется образованием аммонийных солей, что и определяет характер кривой.

График молекулярно-массового распределения (ММР) образца 1 представлен на рис. 7. Видно, что диапазон пика ММР приходится на значение 900 г/моль, что соответствует среднемолекулярным полимерам.

В результате проведенная нами реакция с получением эпоксиаминного олигомера при указанных условиях приводит к получению среднемолекулярного растворимого в воде олигомера, что соответствует нашим исходным требованиям.

Для подтверждения возможности электроосаждения на катоде из полученного эпоксиаминного аддукта был изготовлен пигментированный материал для получения покрытий на металлических пластинках. Состав композиций указан в табл. 1.

Покрытия получали в условиях, указанных в разделе Экспериментальная часть. Свойства полученных покрытий приведены в табл. 2.

Видно, что синтезированный нами образец эпоксиаминного олигомера способен электроосаждаться на катоде. Полученные из него покрытия имеют отличную адгезию, а также отличную прочность при ударе.

Выводы

В нашей работе был описан процесс получения немодифицированного эпоксиаминного олигомера, описаны свойства полученных аддуктов, получен пигментированный материал. Доказана химическая природа полученных веществ, способность полученных материалов осаждаться на катоде и формировать покрытия, обладающие защитными и декоративными свойствами. В дальнейших исследованиях планируется изучить процесс эмульгирования эпоксиаминного аддукта и блокированного изоцианата в водной среде, а также продолжить изучение пигментных паст на основе синтезируемого эпоксиаминного аддукта.

Таблица 1. Состав композиций для электроосаждения

Table1. Composition of solution for electrodeposition

	Композиция 1	Композиция 2	Композиция 3
Пленкообразующее	Эпоксиаминный олигомер	Эпоксиаминный олигомер	Эпоксиаминный олигомер
Допирующий агент	Уксусная кислота	Уксусная кислота	Уксусная кислота
Пигмент	Технический углерод	Технический углерод	Технический углерод
Соотношение получ. пигм. паста: эм. связ. др. производит.	1:60	1:30	1:15

Примечание к таблице 1: пигм. паста – пигментная паста; эм. связ. др. производит. – эмульсия связующего другого производителя.

Таблица 2. Свойства полученных покрытий

Table2. Properties of applied coatings

Испытание	Композиция № 1	Композиция № 2	Композиция № 3
Толщина, мкм	6	5	3
Блеск под углом 20°, единицы блеска	56	42	13
Расход, г/м ²	30	20	17
Адгезия, баллы	1	0	0
Прочность при ударе, см	100	100	>100

Благодарности / Acknowledgments

Измерения ИК-спектроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Measurements of IR-spectroscopy are carried out on the equipment of Center of Collective Usage named after D. I. Mendeleev.

Список литературы / References

1. Patent US20140262791A1 Manesh N. Sekharen, Shawn E. Dolan, Brian J. Marvin, Bashir M. Ahmed, John D. McGee, Omar L. Abu-Shanab, Derek A. Hickey. Electrodeposition of an autodepositable polymer. Publ. Date 18.09.2014
2. Ranjbara Z., Moradian S. The Effect of Molecular Weight of Epoxy Resin on the Deposition Behaviour of Water-borne Epoxy-amine Adducts. *Iranian Polymer Journal* 2004. No13, P. 69–75
3. Patent 6020069A US. Joseph A. Antonelli, Christopher Scopazzi. Cathodic electrocoating composition containing an epoxy resin chain extended with primary amine. Publ. Date 02.01.2000
4. Квасников М. Ю. Получение лакокрасочных покрытий методом электроосаждения. *Промышленные покрытия* 2018. № 3–4, С. 56–61 [Kvasnikov M. Yu. Receiving painting coatings by electrodeposition method. *Industrial coatings* 2018. № 3–4, P. 56–61 (In Russ.)]
5. Квасников М. Ю., Киселев М. Р., Камедчиков А. В., Точилкина Е. О. Лакокрасочные износостойчивые композиционные покрытия с повышенной химической стойкостью, получаемые методом электроосаждения на катоде. *Журнал прикладной химии* 2017. Т. 90. Вып. 6, С. 713–723 [Kvasnikov M. Yu., Kiselev M. R., Kamedchikov A. V., Tochilkina E. O. Painting wear-resistant composite coatings applied by method of electrodeposition on a cathode. *Journal of applied chemistry* 2017. V. 90. I. 6, P. 713–723 (In Russ.)]
6. Kvasnikov M. Yu., Kiselev M. R., Kamedchikov A. V., Tochilkina E. O. Wear-Resistant composite coatings with increased chemical resistance, produced by electrodeposition on a cathode. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2017, 90(6), P. 870–879
7. Патент 2495070 РФ Квасников М. Ю., Крылова И. А., Уткина Л. А., Камедчиков А. В., Ролдугин В. И. Лакокрасочная композиция с высокой рассеивающей способностью для получения методом электроосаждения на катоде химстойких износостойких покрытий с повышенной твердостью и антикоррозионной защитой. Дата публ. 10.10.2013 [Patent 2495070 RF Kvasnikov M. Yu., Krylova I. A., Utkina L. A., Kamedchikov A. V., Roldugin V. I. Coating composition with high spreading ability for application chemical and wear resistant coatings with increased durability and anto-corrosion protection by electrodeposition method on a cathode. Publ. date 10.10.2013 (In Russ.)]
8. Патент 2600638 РФ Павлихин С. Е., Точилкина В. С., Квасников М. Ю., Романова О. А. Способ получения гидрофобных лакокрасочных покрытий методом анодного электроосаждения с улучшенными защитными свойствами и повышенной рассеивающей способностью. Дата публ. 03.10.2016 [Patent 2600638 RF Pavlikhin S. E., Tochilkina V. S., Kvasnikov M. Yu., Romanova O. A. Ways of receiving hydrophobic painting coatings by anodic electrodeposition method with better protection properties and increased spreading ability. Publ. date 03.10.2016 (In Russ.)]
9. Квасников М. Ю., Точилкина В. С., Рудковская Л. А., Крылова И. А., Павлихин С. Е. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждения водоразбавляемым ЛКМ. *Промышленная окраска* 2008. № 4, С. 6–11. [Kvasnikov M. Yu., Tochilkina V. S.,

Rudkovskaya L. A., Krylova I. A., Pavlikhin S. E. Modern condition and perspectives of development of water-born coatings painted using electrodeposition method. *Industrial painting 2008*. № 4, P. 6–11 (In Russ.)]

10. Патент 2566145С2 РФ Такеси Аиба, Такеси Намото, Фумиаки Накао. Красящая композиция и способ формирования покрывной пленки с ее применением. Патентообладатель Ниссан Мотор Ко., Лтд., 2011 [Patent 2566145S2 RF Takesi Aiba, Takesi Namoto, Fumiaki Nakaо. Painting composition and ways of forming covering films with it's application. Patent owner Nissan Motor Co., Ltd., 2011 (In Russ.)]

11. Brock T., Groteklaes M., Mischke P. European Coatings Handbook. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2000. P. 410.

12. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. Москва: Пейнт Медиа, 2007. С. 237 [Muller B. Pot U. Painting materials and coatings. Principles of forming recipes. Moscow: Peint Media, 2007. P. 237. (In Russ.)]

13. WO2013089903A1 Nathan J. Silvernail, Steven D. Perrine, Michael J. Pawlik, Richard F. Karabin. Resin based post rinse for improved throwpower of electrodepositable coating compositions on pretreated metal substrates. Publ. Date 20.06.2013

14. Patent US7906002B2 Masaharu Shimoda, Eisaku Okada. Method for forming surface-treating film. Publ. Date 15.03.2011

15. ГОСТ 56752–2015 Смолы и соединения эпоксидные. Методы определения массовой доли эпоксидных групп и эпоксидного эквивалента. Издание стандартное, Стандартинформ, Москва, 2016. [GOST 56752–2015 Epoxy resins and compounds. Definition methods of mass fraction of epoxy groups and epoxy equivalent. Standard Edition, Standartinform, Moscow, 2016 (In Russ.)]

16. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов химических соединений. Справочные материалы. МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии, Москва, 2012 [Tarasevich B.N IR Specters of main classes of chemical compounds. Reference materials. MSU after M. V. Lomonosov, Chemical Faculty, Division of organic chemistry. Moscow, 2012 (In Russ.)]

17. Рудаков О. Б. [и др.] Контроль отверждения эпоксидной смолы по содержанию свободного бисфенола А методом ТСХ. *Аналитика и контроль 2017*. Т. 21(2), С. 135–143 [O. B. Rudakov [and others] Control of epoxy resin hardening by content of free bisphenol A using thin-layer chromatography. *Analytics and control 2017*. Vol. 21, № 2, P. 135–143 (In Russ.)]

18. Катнов В. Е. Синтез и применение аддукта фенолформальдегидного олигомера и гексаметилендиамина в качестве отвердителя эпоксидных покрытий: автореф, ... дис. канд. хим. наук: 29.03.12. Казань, 2012. 20 с. [Katnov V. E. Synthesis and application of phenolformaldehyde oligomer and hexamethylenediamine as a hardener of epoxy coatings: abstract of PhD in Chemistry: 29.03.12. Kazan, 2012. P. 20 (In Russ.)]

19. Чурилов Ю. В., Квасников М. Ю., Точилкина Е. О., Должанская А. М. Гидрофильные свойства эпоксиаминных смол для применения в лакокрасочной промышленности. *Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: сб. материалов II научно-технической конференции 2020*. Москва: НИЦ «Курчатовский институт» ИРЕА, с. 196 [Churilov Y. V., Kvasnikov M. Y., Tochilkina E. O., Dolzhanskaya A. M. Hydrophilic properties of epoxy amine resins for application in paint and

coating industry. *Materials with given properties on a switch to the new technological way: chemical technologies: collection of materials of the II scientific-technological conference 2020*. Moscow: NRC «Kurchatov Institute» IREA, P. 196 (In Russ.)]

20. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е, переработанное и дополненное. М.: Научный мир, 2007. С. 576 [Tager A. A. Physics-chemistry of polymers. Edition 4 reedited and completed. М.: Scientific World, 2007. P. 576 (In Russ.)]

DOI: 10.17516/1998-2836-0247

УДК 661.183.6:665.733:541.128

Physicochemical and Catalytic Properties of Rhenium-Containing Zeolites in the Course of Straight-Run Gasoline Upgrading

Ludmila M. Velichkina*,
Yakov E. Barbashin and Alexander V. Vosmerikov
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
Tomsk, Russian Federation*

Received 21.10.2020, received in revised form 25.07.2021, accepted 17.08.2021

Abstract. Catalysts for upgrading of the straight-run gasoline fraction of oil were prepared on the basis of a ZSM-5 zeolite via dry mechanical mixing with an ultrafine rhenium powder. It was shown how the structural and acidic characteristics of zeolite ZSM-5 changed when it was modified with rhenium. The concentration and nature of carbon condensation products formed on the prepared catalysts during the processing of straight-run gasoline have been determined. An enhancement of operating efficiency of rhenium-containing zeolite catalysts in comparison with an unmodified zeolite was established, which consisted in increasing their capacity and reducing the rate of deactivation in the process under study.

Keywords: ZSM-5 zeolite, ultrafine rhenium powder, modification, catalyst, surface, porosity, acid sites, straight-run gasoline fraction of oil, processing, coke, dynamics of deactivation.

Citation: Velichkina, L. M., Barbashin, Ya. E., Vosmerikov, A. V. Physicochemical and Catalytic properties of rhenium-containing zeolites in the course of straight-run gasoline upgrading, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 371–380. DOI: 10.17516/1998-2836-0247

© 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: mps@ipc.tsc.ru

Физико-химические и каталитические свойства ренийсодержащих цеолитов в процессе облагораживания прямогонного бензина

Л. М. Величкина, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмериков
*Институт химии нефти СО РАН
Российская Федерация, Томск*

Аннотация. На основе цеолита структурного типа ZSM-5 сухим механическим смешением с ультрадисперсным порошком рения получены катализаторы для облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти. Показано изменение структурных и кислотных характеристик цеолита ZSM-5 при его модифицировании рением. Определена концентрация и природа углеродных продуктов уплотнения, образующихся на полученных катализаторах при переработке прямогонного бензина. Установлено повышение эффективности работы ренийсодержащих цеолитных катализаторов по сравнению с немодифицированным цеолитом, заключающееся в увеличении их производительности и снижении скорости дезактивации в исследованном процессе.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, ультрадисперсный порошок рения, модифицирование, катализатор, поверхность, пористость, кислотные центры, прямогонная бензиновая фракция нефти, переработка, кокс, динамика дезактивации.

Цитирование: Величкина, Л. М. Физико-химические и каталитические свойства ренийсодержащих цеолитов в процессе облагораживания прямогонного бензина / Л. М. Величкина, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмериков // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 371–380. DOI: 10.17516/1998-2836-0247

Введение

Цеоформинг, являющийся разновидностью каталитического риформинга, представляет интерес в качестве одного из процессов нефтеперерабатывающей промышленности при производстве автомобильных бензинов или их высокооктановых компонентов [1–6]. Эффективность процесса зависит от технологических режимов и от свойств используемого цеолитсодержащего катализатора, в том числе от продолжительности межрегенерационного периода его работы. Одной из основных причин, сдерживающих широкое промышленное применение процесса «Цеоформинг», остается относительно быстрая дезактивация катализатора, которая может быть устранена за счет увеличения продолжительности его стабильной работы при эксплуатации и улучшения способности катализатора к восстановлению активности путем его регенерации [7–9].

Одним из основных факторов, определяющих свойства катализатора, является его химический состав. В то же время и при сохранении химического состава каталитические свойства в зависимости от способа и условий приготовления могут изменяться в широких пределах вследствие изменения природы взаимодействия компонентов катализатора, дисперсности,

пористой структуры, кристаллохимических изменений и других факторов, существенно влияющих на протекание каталитических реакций. Как показано нами в работах [10, 11], введение различными способами рения в цеолит ZSM-5 приводит к изменению качественных и количественных характеристик образующихся на нем высокооктановых бензинов, при этом бензин с наибольшим октановым числом образуется на цеолите, модифицированном ультрадисперсным порошком (УДП) рения. Кроме того, использование УДП рения в качестве модифицирующей добавки к цеолиту эффективно вследствие его высокой дисперсности и отсутствия вредных стоков при приготовлении катализатора.

Цель настоящей работы заключается в изучении физико-химических и каталитических свойств катализаторов, полученных на основе ZSM-5 с добавкой различного количества УДП рения, в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

Материалы и методы

Приготовление катализаторов

Цеолит ZSM-5 с силикатным модулем 40 был получен методом гидротермального синтеза с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки. Модифицирование цеолита в Н-форме проводили методом сухого смешения с УДП рения, полученного электровзрывным способом, в вибрмельнице КМ-1 на воздухе в течение 2 ч. Содержание рения в катализаторах составляло 0,5 и 2,0 мас.%, средний размер частиц УДП рения ~770 нм. Для предотвращения окисления рения, добавленного к цеолиту, модифицированные образцы не прокачивали. Полученные порошкообразные смеси образцов прессовали в таблетки, измельчали и отбирали для испытаний фракцию 0,5–1,0 мм.

Исследование структурных характеристик катализаторов

Удельную поверхность катализаторов (S) определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ) из данных низкотемпературной (минус 196 °С) адсорбции азота, полученных с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора Sorbtometer M (ЗАО «КАТАКОН», Россия). Для очистки поверхности образцов перед началом измерений проводили их «тренировку», заключающуюся в прогреве при 260 °С в течение 100 мин в стационарном потоке смеси гелия и азота заданного состава. Десорбцию азота осуществляли при 40 °С. Объем и размер пор образцов вычисляли с помощью модели ВЈН (Barett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $P/P_0 = 0,99$.

Исследование кислотных свойств цеолитных катализаторов

Кислотные свойства катализаторов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество. Хроматографический вариант программированной термодесорбции заключается в том, что образец с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (аммиак) подвергается нагреванию со скоростью 10 °С/мин в токе гелия. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционной кривой.

Исследование каталитической активности цеолитов

Каталитическую активность и стабильность исходного цеолита и ренийсодержащих цеолитных катализаторов исследовали в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции (НК-155 °С) нефти следующего состава (мас. %): 25,7 н-алканы C₃-C₁₄, 29,4 изоалканы C₄-C₁₀, 8,0 арены C₆-C₁₂, 36,9 циклоалканы C₅-C₁₁. Октановое число прямогонного бензина по исследовательскому методу составляло 68 пунктов. Объем загружаемого в реактор катализатора равнялся 4 см³, а размер его гранул – 0,5–1,0 мм. Динамику дезактивации цеолитных систем исследовали в течение 30 ч непрерывной работы при атмосферном давлении, температуре 380 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч⁻¹. Отбор проб образующихся продуктов реакции проводили через 1, 15 и 30 ч работы катализаторов. В качестве показателя каталитической активности образцов было принято содержание ароматических углеводородов в получаемых бензинах, а их эффективность работы, выраженная в октанотоннах, оценивалась по производительности, рассчитанной как произведение выхода катализата на его октановое число.

Определение состава исходной бензиновой фракции и продуктов ее переработки

Анализ состава исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ГК «Новые технологии», Россия). Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм), а газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × 0,32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм) колонки. Октановые числа исходного сырья и полученных катализатов определяли расчетным методом на основе хроматографических данных.

Исследование коксовых отложений на катализаторах

Изучение природы коксовых отложений, образующихся на поверхности исследуемых катализаторов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти, проводили методом дифференциально-термического анализа с помощью дериватографа Q-1500 D системы Паулик–Паулик–Эрдей (МОН, Венгрия). Для обработки результатов измерений использовали программный продукт Tanaliz, обеспечивающий контроль и измерение температуры (*T*) и скорости (*W*) нагрева образца, изменения массы образца (ТГ), тепловых эффектов (ДТА). Скорость нагрева исследуемого образца составляла 10 °С/мин, а его масса – 400 мг, измерения проводились в атмосфере воздуха. В качестве образца сравнения использовали оксид алюминия (α -Al₂O₃).

Обсуждение результатов*Структурные характеристики цеолитов*

В табл. 1 показаны структурные характеристики исходного цеолита ZSM-5 и его модифицированных форм. Наибольшую суммарную удельную поверхность и объем пор имеет исходный цеолит, однако распределение мезо- и макропор зависит от концентрации добавленного к цеолиту рения. Так, удельная поверхность микропор цеолита снижается при его модифици-

Таблица 1. Структурные характеристики цеолитных катализаторов

Table 1. Structural characteristics of zeolite catalysts

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$S_{\text{мезо}}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	D , нм
ZSM-5	443	158	285	0,19	0,06	0,13	2,00
0,5 %Re/ZSM-5	416	137	279	0,17	0,10	0,07	1,68
2,0 %Re/ZSM-5	339	202	137	0,17	0,10	0,07	1,94

Примечание. $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность катализатора, измеренная по методу ВЕТ; $S_{\text{мезо}}$, $S_{\text{микро}}$ – удельная поверхность мезо- и микропор; $V_{\text{общ}}$ – общий удельный объем пор; $V_{\text{мезо}}$, $V_{\text{микро}}$ – удельный объем мезо- и микропор; D – средний диаметр пор.

ровании, в то время как удельная поверхность мезопор для образца 2,0 %Re/ZSM-5, напротив, возрастает. Добавка УДП рения к цеолиту также способствует увеличению объема его мезопор. Уменьшение среднего диаметра пор с 2,00 до 1,68 нм происходит при добавлении 0,5 % рения, однако увеличение концентрации рения в цеолите до 2,0 % приводит к восстановлению практически прежнего диаметра пор. Наблюдаемые изменения структурных характеристик связаны преимущественно с расположением частиц рения на поверхности цеолита с образованием больших полостей с одновременной частичной блокировкой его микропор.

Кислотные свойства цеолитных катализаторов

В табл. 2 приведены кислотные свойства исходного цеолита и ренийсодержащих цеолитных катализаторов. Все образцы имеют два типа кислотных центров: низкотемпературные с областью десорбции аммиака от 100 до 300 °С, представленные координационно-ненасыщенными ионами алюминия, и высокотемпературные, в качестве которых могут выступать ионы водорода мостиковых гидроксильных групп, с которых аммиак удаляется в интервале температур – от 300 до 600 °С. Температурные максимумы пиков, свидетельствующие о силе кислотных центров цеолита, указывают на ее снижение в случае добавления к нему 0,5 % Re и на увеличение при добавлении 2,0 % Re. Концентрация кислотных центров, рассчитанная по площади пиков под термодесорбционными кривыми, снижается при добавлении УДП рения независимо от его концентрации в результате экранирования кислотных центров цеолита

Таблица 2. Кислотные характеристики исходного цеолита и ренийсодержащих цеолитных катализаторов

Table 2. Acidic characteristics of the initial zeolite and rhenium-containing zeolite catalysts

Катализатор	$T_{\text{макс. формы}}$, °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T_{I}	T_{II}	C_{I}	C_{II}	C_{Σ}
ZSM-5	210	425	532	266	798
0,5 %Re/ZSM-5	205	420	492	263	755
2,0 %Re/ZSM-5	220	430	489	234	723

Примечание. T_{I} , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_{I} , C_{II} и C_{Σ} – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

частицами рения. Металлсодержащие центры, формирующиеся в результате промотирования цеолита рением, способны активировать молекулы исходных алканов и промежуточных алкенов, ускоряя процесс их дегидрирования. На сильных кислотных центрах цеолита протекает преимущественно процесс крекинга и скелетная перегруппировка активированных молекул. Исходя из полученных данных по кислотным свойствам образцов, можно предположить, что катализатор 2,0 %Re/ZSM-5, отличающийся более высокой силой кислотных центров обоих типов, проявит бóльшую ароматизирующую активность в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти, но при этом, вероятно, будет наблюдаться снижение выхода катализата в результате увеличения скорости протекания реакций крекинга.

*Каталитические свойства исходного
и ренийсодержащих цеолитов*

В табл. 3 представлен состав газообразных продуктов, образующихся на цеолитных катализаторах при облагораживании прямогонного бензина. Для всех образцов в ходе протекания процесса в течение 30 ч характерно небольшое увеличение выхода низших алканов с одновременным снижением доли изоалканов и алкенов, что свидетельствует о некотором снижении активности катализаторов в результате образования на их поверхности углеродных продуктов уплотнения. Состав газообразных продуктов реакции, полученных на ренийсодержащих образцах, по сравнению с немодифицированным цеолитом отличается незначительно.

В табл. 4 показано влияние продолжительности процесса превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на исследуемых катализаторах на выход и состав образующихся жидких продуктов и на производительность катализаторов. На ренийсодержащих образцах, по сравнению с исходным цеолитом, повышается выход таких высокооктановых компонентов, как изоалканы и ароматические углеводороды, что приводит к увеличению октановых чисел катализаторов, с одновременным снижением концентрации циклоалканов. В результате повышенной каталитической активности образцов, содержащих рений, снижается образование на них жидких продуктов реакции.

Таблица 3. Состав газообразных продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах ($T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Table 3. Composition of gaseous products of conversion of straight-run gasoline fraction of oil over zeolite catalysts ($T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Катализатор	Продукты, %	Длительность процесса, ч		
		1	15	30
ZSM-5	Н-алканы C ₁ -C ₅	71,4	73,9	75,1
	Изоалканы C ₄ -C ₅	25,9	24,2	23,3
	Алкены C ₂ -C ₄	2,7	1,9	1,6
0,5 %Re/ZSM-5	Н-алканы C ₁ -C ₅	70,4	73,8	75,5
	Изоалканы C ₄ -C ₅	27,2	24,7	23,2
	Алкены C ₂ -C ₄	2,4	1,5	1,3
2,0 %Re/ZSM-5	Н-алканы C ₁ -C ₅	70,0	72,5	75,0
	Изоалканы C ₄ -C ₅	27,7	25,8	23,5
	Алкены C ₂ -C ₄	2,3	1,7	1,5

Таблица 4. Зависимость выхода, состава и октанового числа катализаторов, полученных в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти, от длительности работы цеолитных катализаторов и их производительность ($T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Table 4. Yield, composition, and octane number of catalysts obtained in the course of conversion of the straight-run gasoline fraction of oil vs the life time of zeolite catalysts and their productivity ($T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Катализатор	Продукты	Длительность процесса, ч		
		1	15	30
ZSM-5	Н-алканы C_3-C_{12}	6,4	29,1	33,5
	Изоалканы C_4-C_{10}	33,0	28,5	28,1
	Арены C_6-C_{12}	28,0	13,1	10,6
	Циклоалканы C_5-C_{10}	28,6	26,5	25,7
	Алкены C_4-C_{10}	4,0	2,8	2,1
	Октановое число	92	76	72
	Выход, %	69	86	92
Производительность, октано-тонна		6348	6536	6624
0,5 %Re/ZSM-5	Н-алканы C_3-C_{12}	10,1	28,5	31,9
	Изоалканы C_4-C_{10}	35,0	29,1	28,9
	Арены C_6-C_{12}	34,0	22,1	19,0
	Циклоалканы C_5-C_{10}	18,1	18,0	17,9
	Алкены C_4-C_{10}	2,8	2,3	2,3
	Октановое число	94	82	80
	Выход, %	65	79	84
Производительность, октано-тонна		6110	6478	6720
2,0 %Re/ZSM-5	Н-алканы C_3-C_{12}	13,8	18,0	17,6
	Изоалканы C_4-C_{10}	26,1	31,1	32,4
	Арены C_6-C_{12}	35,8	25,1	22,4
	Циклоалканы C_5-C_{10}	22,1	23,5	25,6
	Алкены C_4-C_{10}	2,2	2,3	2,0
	Октановое число	95	85	83
	Выход, %	63	76	80
Производительность, октанотонна		5985	6460	6640

Производительность всех катализаторов повышается при увеличении времени их работы. При этом наибольшую производительность в течение первых 15 ч процесса переработки прямогонного бензина проявляет исходный ZSM-5. После 30 ч работы производительность ренийсодержащих катализаторов становится выше по сравнению с немодифицированным образцом. Зависимость производительности катализатора не линейна от содержания в нем УДП рения, так, после 30 ч процесса производительность уменьшается в ряду: 0,5 %Re/ZSM-5 > 2,0 %Re/ZSM-5 > ZSM-5.

Еще одним важным оценочным фактором эффективности работы катализатора является его устойчивость к закоксовыванию или скорость снижения активности со временем работы катализатора, за меру которой выбрана концентрация ароматических углеводородов в полученных бензинах. По этому показателю исследованные катализаторы за 30 ч работы снизили свою активность в 2,6 (ZSM-5), 1,8 (0,5 %Re/ZSM-5) и 1,6 раза (2,0 %Re/ZSM-5).

Таким образом, введение в цеолит УДП рения повышает производительность и способствует более длительной стабильной работе катализатора в процессе облагораживания прямогонного бензина.

Характеристика углеродных отложений на катализаторах

От количества и степени конденсированности углеродных отложений, образующихся на катализаторе в ходе реакции, зависят условия его регенерации и количество циклов, которые образец может выдержать без существенного изменения своих свойств.

На рис. 1 приведены результаты дифференциально-термического анализа исходного ZSM-5 (рис. 1,а) и ренийсодержащих цеолитных катализаторов, проработавших в процессе облагораживания прямогонного бензина при 380 °С в течение 30 ч (рис. 1,б, в). Кривые ДТА образцов ZSM-5 (рис. 1,а) и 0,5 %Re/ZSM-5 (рис. 1,б) имеют схожий вид, в то время как кривая ДТА катализатора 2,0 %Re/ZSM-5 (рис. 1,в) отличается от них наличием четко выраженного «плеча» в области 200–500 °С. Температурный максимум на кривой ДТА для исходного образца соответствует температуре 566 °С (рис. 1,а). Введение УДП рения в цеолит в обоих случаях приводит к смещению максимума в низкотемпературную область на 12 градусов Цельсия. Кривые ДТГ исходного ZSM-5 (рис. 1,а) и образца, содержащего 2,0 мас.% рения (рис. 1,в), напротив, в области десорбции адсорбированной и слабосвязанной воды характеризуются наличием двух четко выраженных максимумов, в то время как кривая ДТГ образца 0,5 %Re/ZSM-5 (рис. 1,б) в этой области имеет один максимум при 192 °С.

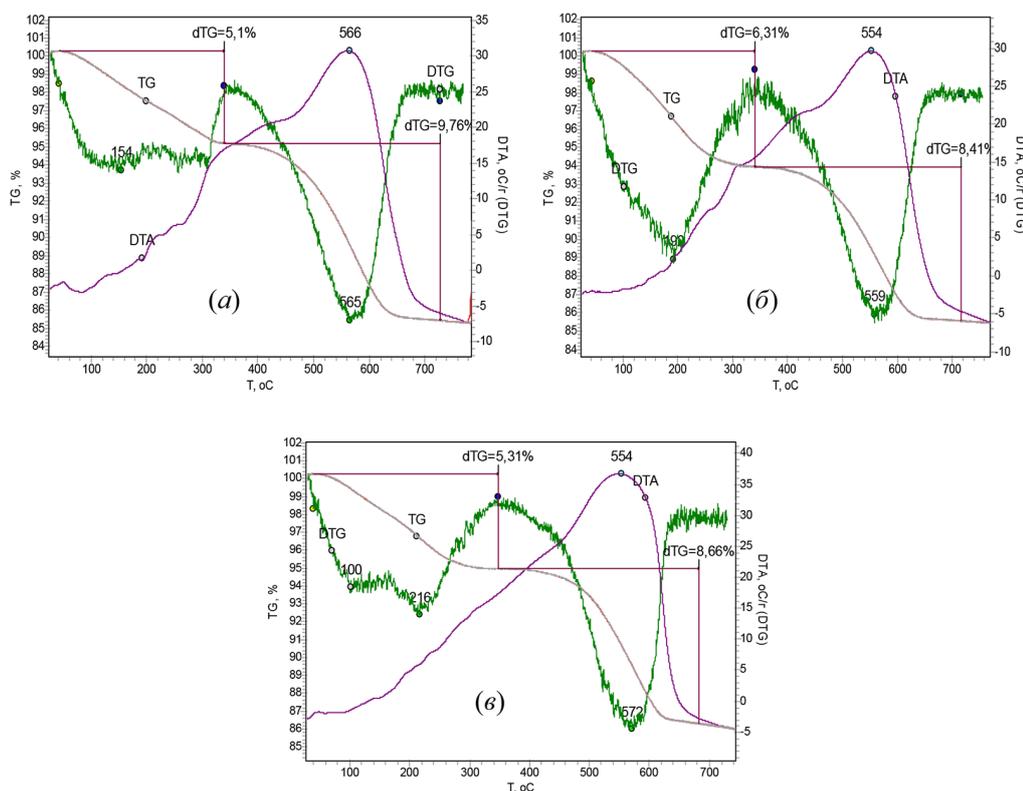


Рис. 1. Данные термического анализа катализаторов ZSM-5 (а), 0,5 %Re/ZSM-5 (б), 2,0 %Re/ZSM-5 (в), проработавших в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в течение 30 ч

Fig. 1. Thermal analysis data for the catalysts ZSM-5 (a), 0,5 % Re/ZSM-5 (b), and 2,0 % Re/ZSM-5 (c), which worked for 30 h during the conversion of straight-run gasoline fraction of oil

На дериватограммах также указано изменение массы по отношению к массе навески закоксованного катализатора. Для количественного сопоставления результатов использовали величину, отнесенную к массе «чистого» после выжигания кокса катализатора. Минимальное количество воды имелось в исходном образце ZSM-5 (5,10 %), немного больше воды содержал катализатор 2,0 %Re/ZSM-5 (5,31 %), в образце 0,5 %Re/ZSM-5 содержание воды было наибольшим – 6,31 %.

Широкие четко выраженные «плечи» и максимумы на кривых ДТА исследуемых образцов указывают на неоднородность образовавшегося кокса и присутствие нескольких его форм. Наблюдаемые выше 340 °С экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют удалению коксовых отложений. Температура конца выгорания углеродных продуктов для исследуемых катализаторов несколько отличается и составляет 666, 660 и 640 °С соответственно для образцов ZSM-5, 0,5 %Re/ZSM-5 и 2,0 %Re/ZSM-5. Коксовые отложения, содержащиеся на катализаторе 2,0 %Re/ZSM-5, удаляются при более низкой температуре и в более узком температурном интервале по сравнению с двумя другими образцами.

По данным дифференциально-термического анализа, общая масса коксовых отложений на исходном цеолите ZSM-5 после 30 ч его работы в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти составляет 9,76 %. Это самое высокое содержание кокса, на катализаторах 0,5 %Re/ZSM-5 и 2,0 %Re/ZSM-5 его содержится соответственно 8,41 и 8,66 %.

Таким образом, на цеолитах, содержащих УДП рения, образуется меньшее количество продуктов уплотнения, которые характеризуются менее конденсированной структурой по сравнению с исходным цеолитом, что связано как с более интенсивным протеканием на них реакций гидрирования конденсированных молекул – предшественников коксовых образований, так и с наличием большего количества мезопор.

Заключение

Модифицирование цеолита ZSM-5 рением повышает эффективность его работы при облагораживании прямогонной бензиновой фракции нефти, что выражается в снижении скорости его дезактивации и повышении производительности в ходе длительной эксплуатации.

Благодарности / Acknowledgements

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

The work was carried out within the framework of the Project V.46.2.1, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Список литературы / References

1. Degnan T. F., Chitnis G. K., Schipper P. H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Microporous and Mesoporous Materials* 2000. Vol. 35–36, P. 245–252.
2. Degnan Jr. T. F. Applications of zeolites in petroleum refining. *Topics in Catalysis* 2000. Vol. 13(4), P. 349–356.

3. den Hollander M. A., Wissink M., Makkee M., Moulijn J. A. Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2001. Vol. 223(1–2), P. 85–102.
4. Aboul-Gheit A.K., Aboul-Gheit N.A.K., Aboul-Fotouh S. M. Hydroconversion of cyclohexene using catalysts containing Pt, Pd, Ir and Re supported on H-ZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis A: General* 2005. Vol. 283(1–2), P. 157–161.
5. Мамедов С. Э., Ахмедова Н. Ф., Мирзалиева С. Э., Мирзаи Д. И., Ахмедов Э. И., Азмамедова Х. М., Дадашева С. С. Превращение n-гексана и прямогонной бензиновой фракции на модифицированных пентасилах. *НефтеГазоХимия* 2018 (1), С. 35–38. [Mamedov S. E., Akhmedova N. F., Mirzaliyeva S. E., Mirzai D. I., Akhmedov E. I., Azmamedova Kh. M., Dadasheva S. S. Transformation of n-hexane and straight-run gasoline on to modified pentasyles. *Oil&GasChemistry* 2018 (1), P. 35–38. (In Russ.)]
6. Алтынов А. А., Богданов И. А., Темирболат А. М., Белинская Н. С., Киргина М. В. Исследование влияния состава сырья и технологических параметров на характеристики продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата. *Нефтепереработка и нефтехимия* 2019 (11), С. 9–14. [Altynov A. A., Bogdanov I. A., Temirbolat A. M., Belinskaya N. S., Kirgina M. V. Study of the effect of raw materials composition and technological parameters on the characteristics of the products of zeoforming of stable gas condensate. *Oil Refining and Petrochemistry* 2019 (11), P. 9–14. (In Russ.)]
7. Rautiainen E., Pimenta R., Ludvig M., Pouwels C. Deactivation of ZSM-5 additives in laboratory for realistic testing. *Catalysis Today* 2009. Vol. 140(3–4), P. 179–186.
8. Echevsky G. V., Kodenev E. G., Nosyreva G. N. Methods of increasing the stability of the catalytic effect of MFI type zeolites and the total service life of catalysts based on them. *Catalysis in Industry* 2013. Vol. 5(4), P. 275–282.
9. Зеленская Е. А., Зеленская Т. В., Ладенко А. А. Особенности коксообразования на органически модифицированных цеолитных катализаторах нефтепереработки. *Экспозиция Нефть Газ* 2018 (5), С. 69–71. [Zelenskaya E. A., Zelenskaya T. V., Ladenko A. A. Features of coke formation on organically modified zeolite catalysts of oil refining. *Exposition Oil&Gas* 2018 (5), P. 69–71. (In Russ.)]
10. Величкина Л. М., Восмерилов А. В. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции нефти на ренийсодержащих цеолитах типа ZSM-5. *Нефтепереработка и нефтехимия* 2017 (5), С. 7–13. [Velichkina L. M., Vosmerikov A. V. Upgrading of once-run petrol of oil on rhenium-containing zeolites of ZSM-5 type. *Oil Refining and Petrochemistry* 2017 (5), P. 7–13. (In Russ.)]
11. Величкина Л. М., Барбашин Я. Е., Восмерилов А. В. Влияние рения на физико-химические свойства цеолита типа MFI и динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти. *Химия в интересах устойчивого развития* 2020. Т. 28(3), С. 229–235. [Velichkina L. M., Barbashin Ya. E., Vosmerikov A. V. Effect of Rhenium on the Physicochemical Properties of MFI-type Zeolite and the Dynamics of its Deactivation in the Course of Upgrading the Straight-Run Gasoline Fraction of Oil. *Chemistry for Sustainable Development* 2020. Vol. 28(3), P. 229–235. (In Russ.)]

DOI: 10.17516/1998-2836-0245

УДК 547.564.4 + 547.828.2

Reducing of Sterically Hindered Pyridine Substituted Para-Nitrosophenols

Alexey A. Kukushkin^a, Anastasia V. Bobrova^{a*},
Ilya S. Ponomaryov^a, Evgeniy V. Root^{a, b},
Alexander A. Kondrasenko^c, Anna S. Kositsyna^a,
Georgii A. Suboch^a and Mikhail S. Tovbis^a

^a*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*Krasnoyarsk State Medical University
named after prof. V. F. Voino-Yasenetsky
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^c*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 19.04.2021, received in revised form 25.06.2021, accepted 17.08.2021

Abstract. Reduction of para-nitrosopyridylphenols with hydrazine hydrate in ethanol made it possible to obtain previously unavailable per-substituted para-aminophenols with pyridine substituents. The structure of the compounds obtained for the first time was confirmed by IR, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: per-substituted para-aminophenols, pyridine substituent, catalytic reduction, nitrosophenols, hydrazine hydrate, amino group.

Citation: Kukushkin, A. A., Bobrova, A. V., Ponomaryov, I. S., Root, E. V., Kondrasenko, A. A., Kositsyna, A. S., Suboch, G. A., Tovbis, M. S. Reducing of sterically hindered pyridine substituted para-nitrosophenols, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(3), 381–387. DOI: 10.17516/1998-2836-0245

Восстановление пространственно-затрудненных пара-нитрозофенолов с пиридиновым заместителем

А. А. Кукушкин^а, А. В. Боброва^{а*},
И. С. Пономарев^а, Е. В. Роот^{а, б}, А. А. Кондрасенко^в,
А. С. Косицына^а, Г. А. Субоч^а, М. С. Товбис^а

^аСибирский государственный университет науки и технологии
им. академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, Красноярск

^бКрасноярский государственный медицинский университет
им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого
Российская Федерация, Красноярск

^вИнститут химии и химической технологии
ФИЦ КНЦ СО РАН
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Восстановление *para*-нитрозопиридилфенолов гидразингидратом в этаноле позволило получить ранее недоступные перзамещенные *para*-аминофенолы с пиридиновыми заместителями. Строение впервые полученных веществ подтверждено методами ИК-, ЯМР 1H-спектроскопии спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: перзамещенные *para*-аминофенолы, пиридиновый заместитель, каталитическое восстановление, нитрозофенолы, гидразингидрат, аминогруппа.

Цитирование: Кукушкин, А. А. Восстановление пространственно-затрудненных пара-нитрозофенолов с пиридиновым заместителем / А. А. Кукушкин, А. В. Боброва, И. С. Пономарев, Е. В. Роот, А. А. Кондрасенко, А. С. Косицына, Г. А. Субоч, М. С. Товбис // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 381–387. DOI: 10.17516/1998-2836-0245

Введение

Производные *para*-аминофенолов нашли широкое применение вследствие своей биологической активности. Так, давно известный препарат парацетамол обладает мощным жаропонижающим и противовоспалительным действием; исследования его продолжаются по настоящее время [1–3], как и фенацетина [4]. Замещенные *para*-аминофенолы нашли применение в качестве фунгицидных препаратов [5] и ингибиторов коррозии меди [6]. Особый интерес вызывают перзамещенные *para*-аминофенолы, обладающие сильным антиаритмическим действием [7, 8].

Оптимальный способ синтеза аминофенолов – селективное восстановление уже имеющегося азотсодержащего заместителя в фенольном ядре. Такими удобными заместителями являются нитро- и нитрозофункциональные группы, которые восстанавливаются до аминов различными способами (восстановление водородом на катализаторе, цинком в уксусной кислоте, гидразингидратом, дитионитом натрия), а также электрохимическим восстановлением [9, 10].

Известен синтез аминифенолов со сложноэфирными группами гидрированием соответствующих нитрозофенолов на катализаторе палладий на угле в среде этилацетата, в результате которого выделяли замещенные *para*-аминифенолы в виде гидрохлоридов [11]. В то же время для нитрозофенолов с ариламидными группами восстановление проводили гидразингидратом в водно-спиртовой среде, выделяя образующиеся аминосоединения в свободном виде [12]. Однако для пространственно-затрудненных нитрозофенолов, содержащих гетероароматический заместитель в своем составе [13], подобное восстановление до настоящего времени проведено не было.

Поэтому целью исследования стал синтез пространственно-затрудненных аминифенолов с пиридиновыми заместителями путем каталитического восстановления соответствующих нитрозофенолов гидразингидратом в абсолютном этаноле и доказательство тонкого строения впервые полученных соединений методами ФХМА.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker Avance III 600,13 МГц в ДМСО- D_6 с применением ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры регистрировали на ИК-микроскопе SpecTRA TECH InspecIR на базе ИК-Фурье-спектрофотометра Impact 400. Элементный анализ выполняли на автоматическом CHNS-анализаторе EUROEA3000. Масс-спектры фиксировали на приборе Finnigan MAT 8200. Взвешивание образцов производилось на весах Sartorius CP2P (Германия).

Общий метод получения аминифенолов с пиридиновым заместителем

0,76 ммоль соответствующего нитрозофенолята калия (**I**) растворяли в 2 мл абсолютного спирта, вносили каталитическое количество Pd/C. Постепенно порциями с интервалами в 2 ч, не допуская разогрева, добавляли гидразин гидрат, в случае нитрозофенолята с метоксикарбонильными заместителями – 1,5 мл, в случае нитрозофенолята с этоксикарбонильными заместителями – 1,1 мл. Восстановление проводили 50 ч при комнатной температуре, наблюдали изменение цвета раствора с зеленого на коричневый. Удаляли катализатор. Выделяли целевой аминифенол добавлением «сухого льда» либо продували углекислым газом до полной нейтрализации маточного раствора. При pH=7 выпадали кристаллы бежевого цвета, которые отфильтровывали. Для дополнительного выделения аминифенола маточный раствор упаривали, затирали с гексаном и снова отфильтровывали.

2,6-ди(этоксикарбонил)-3-метил-5-пиридин-4-ил-4-аминифенол (IIa) Выход 0,96 г (96 %), светло-бежевые кристаллы. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3456 (NH_2), 3350–3250 (ОН), 1714 ($\text{C}=\text{O}$), 1592 (NH_2). В спектре ЯМР ^1H присутствовали сигналы: δ , м. д.: 0.74 т (3H, CH_3), 1.29 т (3H, CH_3), 2.06 с (3H, CH_3), 3.86 к (2H, OCH_2), 4.09 д (2H, NH_2), 4.31 к (2H, OCH_2), 7.19 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$), 8.63 д ($2\text{H}_{\text{аром.}}$), 9.40 с (1H, ОН). Сигналы в масс-спектре, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 344 (76), 298 (100), 252 (31), 242 (20), 226 (10), 197 (8), 169 (27). Найдено, %: C 61.37; H 5.92; N, 8.21. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C, 62.78; H, 5.85; N, 8.13.

2,6-ди(метоксикарбонил)-3-метил-5-пиридин-4-ил-4-аминифенол (IIб). Выход 0,92 г (92 %), светло-бежевые кристаллы. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3480 (NH_2), 3300–3150 (ОН), 1690 ($\text{C}=\text{O}$),

1600 (NH₂). В спектре ЯМР ¹H присутствовали сигналы: δ, м. д.: 2.06 с (3H, CH₃), 3.39 с (3H, CH₃), 3.84 с (3H, CH₃), 4.14 д (2H, NH₂), 7.18 д (2H_{аром.}), 8.64 д (2H_{аром.}), 9.17 с (1H, OH). Сигналы в масс-спектре, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 316 (56), 285 (78), 254 (42), 228 (23), 226 (9), 197 (7), 169 (16). Найдено, %: C 60.45; H 5.18; N, 8.77. C₁₆H₁₆N₂O₅. Вычислено, %: C, 60.75; H, 5.10; N, 8.86.

2,6-ди(этоксикарбонил)-3-метил-5-пиридин-3-ил-4-аминофенол (Пв). Выход 0.67 г (67 %), светло-бежевые кристаллы. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3340 (NH₂), 3000–2860 (OH), 1700 (C=O), 1600 (NH₂). В спектре ЯМР ¹H присутствовали сигналы: δ, м. д.: 1.32 т (3H, CH₃), 1.43 т (3H, CH₃), 2.09 с (3H, CH₃), 3.55 к (3H, OCH₂), 4.03 к (3H, OCH₂), 4.51 д (2H, NH₂), 8.30 м (2H_{аром.}), 9.06 м (1H_{аром.}), 9.24 м (1H_{аром.}), 9.43 м (1H_{аром.}). Сигналы в масс-спектре, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 344 (16), 298 (81), 255 (33), 242 (36), 224 (40), 198 (48), 168 (30). Найдено, %: C 63.41; H 5.7; N, 8.25. C₁₈H₂₀N₂O₅. Вычислено, %: C, 62.78; H, 5.85; N, 8.13.

2,6-ди(метоксикарбонил)-3-метил-5-пиридин-3-ил-4-аминофенол (Пг). Выход 0.76 г (76 %), светло-бежевые кристаллы. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3250 (NH₂), 3100–2900 (OH), 1680 (C=O), 1590 (NH₂). В спектре ЯМР ¹H присутствовали сигналы: δ, м. д.: 1.82 с (3H, CH₃), 3.35 с (3H, CH₃), 3.66 с (3H, CH₃), 4.47 д (2H, NH₂), 7.47 м (2H_{аром.}), 8.39 м (1H_{аром.}), 8.85 м (1H_{аром.}), 9.31 м (1H_{аром.}). Сигналы в масс-спектре, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 316 (54), 285 (86), 254 (44), 228 (27), 226 (11), 197 (4), 169 (21). Найдено, %: C 62.27; H 5.05; N, 8.73. C₁₆H₁₆N₂O₅. Вычислено, % C, 60.75; H, 5.10; N, 8.86.

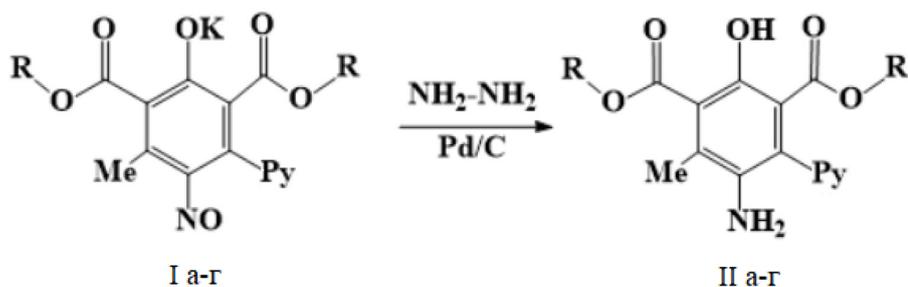
Результаты исследования и их обсуждение

Несмотря на то что превращение нитрозофенолов в аминафенолы проводится различными реагентами в разных условиях, наилучших результатов удается добиться при использовании в качестве восстановителя гидразингидрата на катализаторе палладий на угле 0,7 %. Удобство выбора гидразингидрата в качестве восстановителя объясняется селективностью восстановления азотфункциональной группы, отсутствием побочных продуктов, высоким выходом и простотой метода выделения целевых продуктов.

Впервые синтезированные нами полностью замещенные нитрозофенолы, содержащие пиридиновый фрагмент, восстанавливали в алифатическом спирте, соответствующем алкильной группе сложноэфирного заместителя нитрозофенола, гидразингидратом на катализаторе (палладий на угле) при постоянном перемешивании (рис. 1).

Восстановление нитрозофенолов (**Ia-g**) проводили в термостатируемой ячейке при 25 °С без доступа воздуха, при постоянном перемешивании. В абсолютном спирте растворяли нитрозофенол (**I**), вносили необходимое количество Pd/C, затем порциями в течение 50 ч при капывали гидразингидрат. Продували углекислым газом до достижения нейтральной среды, далее отфильтровывали выпавшие кристаллы соответствующего аминафенола (**II**). В результате были получены 2,6-диалкоксикарбонил-3-пиридил-4-аминофенолы в виде светлых кристаллических продуктов.

В ЯМР ¹H-спектрах впервые полученных аминафенолов (**IIa-g**) присутствовали все сигналы, подтверждающие строение полученных аминафенолов: сигналы алифатических протонов метильной группы кольца в области δ 1,82–2,09 м. д. в виде синглета, триплет метильных (или триплет и квадруплет в случае этильных заместителей) алкильных групп сложноэфирного заместителя в области δ 3,35–4,31 (0,74–1,43) м. д., сигналы ароматических протонов пиридино-



IIa Py=Пиридин-4-ил, R=C₂H₅, 96% IIв Py=Пиридин-3-ил, R=C₂H₅, 67%

IIб Py=Пиридин-4-ил, R=CH₃, 92% IIг Py=Пиридин-4-ил, R=CH₃, 76%

Рис. 1. Общая схема синтеза аминофенолов с пиридиновым фрагментом

Fig. 1. General scheme for the synthesis of aminophenols with a pyridine fragment

вого заместителя с хим. сдвигом в области δ 7,18–9,43 м. д., а также видны сигналы протонов аминогруппы в области δ 4,09–4,51 м. д.[14].

В ИК-спектре перзамещенных *para*-аминофенолов имеются сильные валентные колебания гидроксильной и аминогруппы в области высоких частот: 3456 и 2992 см⁻¹ соответственно. При этом сохраняется полоса сильных валентных колебаний карбонильной группы в области 1714 см⁻¹. Исчезновение полосы колебаний нитрогруппы (1520 см⁻¹) в совокупности с другими методами свидетельствует о полном прохождении реакции [15].

В масс-спектрах всех синтезированных пространственно-затрудненных *para*-аминофенолов присутствовали молекулярные ионы и осколочные ионы, образующиеся при электронном ударе.

Элементный анализ подтвердил состав полученных продуктов. Сводные данные для всех полученных соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1. *Para*-аминофенолы с пиридиновым фрагментом

Table 1. Para-aminophenols with a pyridine fragment

Вещество	Выход, %	ЯМР ¹ H-спектрах, δ , м. д.	ИК-спектр, см ⁻¹	Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %)	$T_{\text{пл}}$, °C
1	2	3	4	5	5
IIa	96	0.74 т (3H, CH ₃), 1.29 т (3H, CH ₃), 2.06 с (3H, CH ₃), 3.86 к (2H, OCH ₂), 4.09 д (2H, NH ₂), 4.31 к (2H, OCH ₂), 7.19 д (2H _{аром.}), 8.63 д (2H _{аром.}), 9.40 с (1H, OH).	3456 (NH ₂), 3350–3250 (OH), 1714 (C=O), 1592(NH ₂)	344 (76) [M ⁺], 298 (100), 252 (31), 242 (20), 226 (10), 197 (8), 169 (27)	178–179
IIб	92	2.06 с (3H, CH ₃), 3.39 с (3H, CH ₃), 3.84 с (3H, CH ₃), 4.14 д (2H, NH ₂), 7.18 д (2H _{аром.}), 8.64 д (2H _{аром.}), 9.17 с (1H, OH).	3480 (NH ₂), 3300–3150 (OH), 1690 (C=O), 1600(NH ₂)	316 (56) [M ⁺], 285 (78), 254 (42), 228 (23), 226 (9), 197 (7), 169 (16)	169–170

Продолжение табл. 1

Continuation of Table. 1

1	2	3	4	5	5
Пв	67	1.32 т (3H, CH ₃), 1.43 т (3H, CH ₃), 2.09 с (3H, CH ₃), 3.55 к (3H, OCH ₂), 4.03 к (3H, OCH ₂), 4.51 д (2H, NH ₂), 8.30 м (2H _{аром.}), 9.06 м (1H _{аром.}), 9.24 м (1H _{аром.}), 9.43 м (1H _{аром.}).	3340 (NH ₂), 3000–2860 (OH), 1700 (C=O), 1600(NH ₂)	344 (16) [M ⁺], 298 (81), 255 (33), 242 (36), 224 (40), 198 (48), 168 (30)	158–159
Пг	76	1.82 с (3H, CH ₃), 3.35 с (3H, CH ₃), 3.66 с (3H, CH ₃), 4.47 д (2H, NH ₂), 7.47 м (2H _{аром.}), 8.39 м (1H _{аром.}), 8.85 м (1H _{аром.}), 9.31 м (1H _{аром.}).	3250 (NH ₂), 3100–2900 (OH), 1680 (C=O), 1590(NH ₂)	316 (54) [M ⁺], 285 (86), 254 (44), 228 (27), 226 (11), 197 (4), 169 (21)	141–142

Заключение

Таким образом, нам удалось впервые восстановить 2,6-ди(алкоксикарбонил)-3(5)-метил-5(3)-пиридин-4(3)-ил-4-нитрозофенолы до новых, ранее неизвестных, полностью замещенных аминифенолов, содержащих пиридиновый фрагмент. При этом восстановление нитрозофенолов с гамма-пиридилным заместителем протекает легче, чем с бета-пиридилным, а альфа-пиридилный продукт был обнаружен лишь в следовых количествах. Кроме того, соединения с этоксикарбонильной группой также легче гидрировались по сравнению с метоксикарбонильными.

Список литературы / References

1. Dai G., Li B., Xu Y., Li Z., Mo F., Wei C. Synergistic interaction between matrine and paracetamol in the acetic acid writhing test in mice. *European Journal of Pharmacology* 2021. Vol. 895, Article 173869.
2. Spaltro A., Pila M.N., Ruiz D.L. Removal of paracetamol from aqueous solution by activated carbon and silica. Experimental and computational study. *Journal of Contaminant Hydrology* 2021. Vol. 236, Article 103739.
3. Патент 2191605 РФ. Нестерук В.В., Сыров К.К. Анальгезирующее, спазмолитическое, противовоспалительное лекарственное средство. Опубл. 27.10.2002. [Patent 2191605 RU. Nesteruk V.V., Syrov K.K. Analgetic, spasmolytic, anti-inflammatory agent. Publ. Date 27.10.2002 (In Russ.)]
4. Gouda A.A., El-Sayed M.I.K., Amin A.S., El Sheikh R. Spectrophotometric and spectrofluorometric methods for the determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Arabian Journal of Chemistry* 2013. Vol. 6(2), P. 145–163.
5. Кукушкин А.А., Бондарь П.Н., Любяшкин А.В., Товбис М.С. Фунгицидная активность полностью замещенных аминифенолов с γ -пиридиновым заместителем. *Science, society, progress: Proceedings of articles the international scientific conference 2017*. P. 19–24. [Kukushkin A. A., Bondar P. N., Lyubyashkin A. V., Tovbis M. S. Fungicidal activity of fully substituted aminophenols with a γ -pyridine substituent. *Science, society, progress: Proceedings of articles the international scientific conference 2017*. P. 19–24. (In Czech Republic, Karlovy Vary – Russia, Moscow)]

6. Žaklina Z., Tasić M., Petrović B., Mihajlović M., Antonijević M. Experimental and theoretical studies of paracetamol as a copper corrosion inhibitor. *Journal of Molecular Liquids* 2021. Vol. 327, Article 114817.
7. Eiden F., Leister H. P., Mayer D. 5-Aminoacetamido-4,6-dimethyl-2-hydroxy-isophthalic acid diethyl ester: synthesis, investigation of antiarrhythmic properties. *Arzneimittel-Forschung* 1983. Vol.33, P. 101–105.
8. Alemasov Yu. A., Slaschinin D. G., Kirik S. D. X-Ray Diffraction and Spectroscopic Verification of Dimerization in Hexasubstituted Para-Nitrosophenols. *Journal of Molecular Structure* 2011. Vol. 985, P. 184–190.
9. Patent 2202219 DE. Girantet A., Gominet M. P-Aminophenol and p-aminophenetole from p-nitrosophenol. Publ. Date 21.11.1991.
10. Grimshaw J. *Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry*. Northern Ireland: Elsevier Science, 2000. 371–396 p.
11. Слацинин Д. Г., Роот Е. В., Задов В. Е., Соколенко В. А., Товбис М. С. Каталитическое гидрирование перзамещенных *n*-нитрозофенолов. *Журнал органической химии* 2010. Т. 46(4), С. 527–529. [Slaschinin D. G., Root E. V., Zadov V. E., Sokolenko W. A. Catalytic hydrogenation of persubstituted *p*-nitrosophenols. *Russian Journal of Organic Chemistry* 2010. Vol. 46(4), P. 517–519. (In Russ.)]
12. Комар Н. А., Слацинин Д. Г., Субоч Г. А., Товбис М. С. *Химико-фармацевтический журнал* 2014. Т. 48, С. 527–529. [Komar N. A., Slaschinin D. G., Suboch G. A., Tovbis M. S. *Pharmaceutical Chemical Journal* 2014. Vol. 48, P. 517–519. (In Russ.)]
13. А. А. Кукушкин, Е. В. Роот, М. С. Товбис, Ю. А. Заборцева, Г. А. Субоч. Синтез пара-аминофенолов, содержащих альфа-пиридиновый фрагмент. *Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки»* 2017. Т. 2, С. 45–47. [A. A. Kukushkin, E. V. Root, M. S. Tovbis, I. U. A. Zabortseva, G. A. Subach. Synthesis of para-aminophenols containing an alpha-pyridine moiety. *Collection of materials of the All-Russian scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists «Young scientists in solving urgent problems of science»* 2017. Vol. 2, P. 45–47. (In Russ.)]
14. Silverstein R., Webster F., Kiemle D., *Spectrometric identification of organic compounds* 7ed, Inc., John Wiley & Sons. 2005. 558 p.
15. Pan Q., Xie J., Xu C-H. Direct identification and quantitation of fluorescent whitening agent in wheat flour based on multi-molecular infrared (MM-IR) spectroscopy and stereomicroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2021. Vol. 250. Article 119353.

DOI: 10.17516/1998-2836-0246

УДК 541.138: 547.484.451

Electrochemical Study of the Redox Properties of Levulinic Acid in Organic and Aqueous-Organic Solutions

Galina V. Burmakina*^a,

Dmitry V. Zimonin^{a, b} and **Anatoly I. Rubaylo**^{a, b}

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

Krasnoyarsk, Russian Federation

^bSiberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 24.06.2021, received in revised form 25.07.2021, accepted 17.08.2021

Abstract. The redox properties of levulinic acid (LA) were studied by electrochemical methods in acetonitrile, a mixture of acetonitrile with water, ethanol, acetone, and dimethyl sulfoxide. It was shown that the irreversible two-electron reduction of LA under the studied conditions leads to the formation of γ -valerolactone. This reduction potential depends on the solvent and shifted anodically by following order: dimethyl sulfoxide <acetonitrile <acetone <ethanol.

Keywords: electrochemistry, redox properties, levulinic acid, γ -valerolactone.

Citation: Burmakina, G. V., Zimonin, D. V., Rubaylo, A. I. Electrochemical study of the redox properties of levulinic acid in organic and aqueous-organic solutions, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 388–395. DOI: 10.17516/1998-2836-0246

© 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: bgvicct@gmail.com, bgv@akadem.ru

Электрохимическое изучение редокс-свойств левулиновой кислоты в органических и водно-органических средах

Г. В. Бурмакина^а,

Д. В. Зимонин^{а, б}, А. И. Рубайло^{а, б}

^аИнститут химии и химической технологии

ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Редокс-свойства левулиновой кислоты (ЛК) в ацетонитриле, смеси ацетонитрила с водой, этаноле, ацетоне и диметилсульфоксиде исследованы электрохимическими методами. Показано, что ЛК в изученных условиях восстанавливается с присоединением двух электронов и образованием γ -валеролактона. Значение потенциала восстановления ЛК зависит от природы растворителя и смещается в анодную область в ряду: диметилсульфоксид < ацетонитрил < ацетон < этанол.

Ключевые слова: электрохимия, редокс-свойства, левулиновая кислота, γ -валеролактон.

Цитирование: Бурмакина, Г. В. Электрохимическое изучение редокс-свойств левулиновой кислоты в органических и водно-органических средах / Г. В. Бурмакина, Д. В. Зимонин, А. И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 388–395. DOI: 10.17516/1998-2836-0246

Введение

Левулиновая кислота (ЛК), получаемая в результате гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, является одной из универсальных молекул-«платформ» для синтеза ценных химических веществ и высокоэнергетических жидких топлив [1–3]. Наличие реакционноспособных кето- и карбоксильной функциональных групп в молекуле, их взаиморасположение обеспечивают многообразие синтетических превращений ЛК [4]. Множество публикаций посвящено исследованию гомогенных и гетерогенных каталитических процессов превращений левулиновой кислоты [5–13], в то время как работ по электрохимической конверсии ЛК незначительно. При этом большинство исследований электрохимических реакций с участием ЛК проведено в водных растворах [14–17]. Однако использование органических растворителей позволяет проводить электрохимические исследования соединений в более широкой области потенциалов и, следовательно, более детально изучать механизмы редокс-превращений органических веществ в различных процессах.

Поэтому цель настоящей работы – электрохимическое изучение редокс-свойств левулиновой кислоты в различных органических и водно-органических средах: ацетонитриле, смеси ацетонитрила с водой, этаноле, ацетоне, диметилсульфоксиде.

Экспериментальная часть

Электрохимические измерения свежеприготовленных растворов леулиновой (Sigma Aldrich) и валериановой (для хроматографии, 99 %) кислот, γ -валеролактона (ГВЛ) (Sigma Aldrich) проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве органических растворителей использовали ацетонитрил (CH_3CN , осч), этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, чда, 96 %), ацетон (CH_3COCH_3 , осч), диметилсульфоксид (ДМСО, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, чда); фоновый электролит – 0.1 М тетраэтиламмоний тетрафторборат $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4]$. Водные и водно-органические растворы готовили с применением деионизованной воды, полученной при помощи системы очистки воды Direct-Q 3 (Millipore, France) с электропроводностью менее $10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве стационарных твердых рабочих электродов¹ использовали платиновый ($d = 1 \text{ мм}$) или стеклоуглеродный (СУ) ($d = 5 \text{ мм}$) электрод в тефлоновых корпусах ($d = 10 \text{ мм}$). Электродом сравнения служил полуэлемент $\text{Ag}/0.1 \text{ М AgNO}_3$ в CH_3CN или платиновая спираль, соединенные 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 волны обратимого одноэлектронного редокс-перехода ферроцен-ферроцений.

Результаты и обсуждение

Проведено сравнительное исследование электрохимического поведения леулиновой кислоты в 4 мМ водном растворе H_2SO_4 и в смеси ацетонитрила с водой (1:1) на Pt-электроде. Циклические вольтамперограммы леулиновой кислоты в изученных условиях приведены на рис. 1.

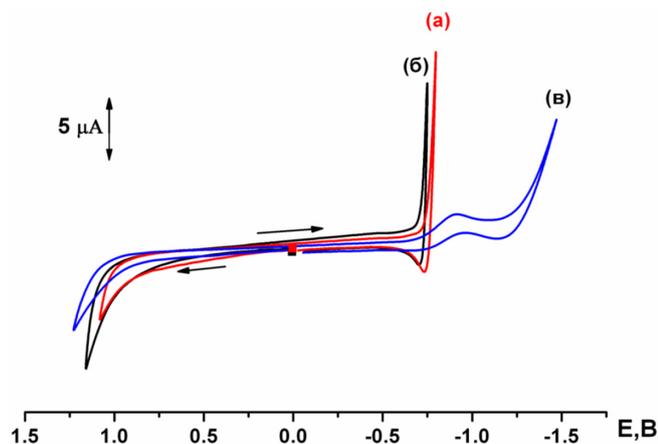


Рис. 1. ЦВА: (а) 4 мМ водный раствор H_2SO_4 ; (б) ЛК в 4 мМ водном растворе H_2SO_4 , (в) ЛК в $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1) 0.1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ (Pt, C = 1 мМ, V = 25 мВ/с, отн. Pt)

Fig. 1. Cyclic voltammograms of (a) 4 mM H_2SO_4 aqueous solution; (б) LA in 4 mM H_2SO_4 aqueous solution; (в) LA in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ (1:1) 0.1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ (Pt, C = 1 mM, V = 25 mV/s, vs Pt)

¹ Использование различных рабочих электродов позволяет исследовать процессы окисления и восстановления соединений в более широкой области потенциалов. Так, рабочая область измерения потенциалов в ацетонитриле (относительно $\text{Ag}/0.1 \text{ М AgNO}_3$ в MeCN) на Pt- и СУ-электродах от 2.00 до –2.20 В и от 2.00 до –2.60 В соответственно.

Как видно из рис. 1, волна восстановления левулиновой кислоты в 4 мМ водном растворе H_2SO_4 практически сливается с волной восстановления фонового электролита, а именно восстановления протонов (рис. 1а, б), в то время как в водно-ацетонитрильном (1:1) растворе наблюдается хорошо определяемая двухэлектронная волна восстановления ЛК (рис. 1 в). Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование органических растворителей, например, таких как ацетонитрил, позволяет более качественно определять электрохимические характеристики органических веществ: количество стадий, значение потенциала восстановления и количество электронов, участвующих в электродной реакции.

В работе редокс-свойства левулиновой кислоты, а также возможных продуктов ее восстановления – валериановой кислоты и γ -валеролактона, изучены методами циклической вольтамперометрии на Pt- и СУ-электродах в безводном ацетонитриле, смеси ацетонитрила с водой (1:1), этаноле, ацетоне, диметилсульфоксиде. Установлено, что γ -валеролактон электрохимически не активен в изученных условиях. Электрохимические характеристики восстановления левулиновой и валериановой кислот приведены в таблице, ЦВА левулиновой кислоты на Pt-электроде в различных растворителях – на рис. 2.

Как видно из данных таблицы и рис. 2, левулиновая кислота в изученных органических растворителях, кроме ДМСО, восстанавливается на Pt- и СУ-электродах в одну двухэлектронную необратимую стадию. В ДМСО наблюдается разделение двухэлектронной волны восстановления ЛК на две одноэлектронные (рис. 2д). Значения потенциалов восстановления ЛК также зависят от природы растворителя и смещаются в анодную область в ряду: диметил-

Таблица. Электрохимические характеристики восстановления левулиновой и валериановой кислот

Table. Electrochemical characteristics for the reduction of levulinic and valeric acids

Условия эксперимента	$E_{1/2}$, В (n)	
	Pt	СУ
Левулиновая кислота		
CH_3CN , 0.1M $(C_2H_5)_4NBF_4$, отн. Ag/0.1M Ag^+	-1,26(2)	-2,24(2)
CH_3CN , 0.1M $(C_2H_5)_4NBF_4$, отн. Pt	-1,20(2)	-2,22(2)
$CH_3CN + H_2O$ (1:1), 0.1M $(C_2H_5)_4NBF_4$, отн. Pt	-0,82(2)	-1,75(2)
C_2H_5OH , 0.1M $(C_2H_5)_4NBF_4$, отн. Pt	-0,99(2)	–
CH_3COCH_3 , 0.1M $(C_2H_5)_4NBF_4$, отн. Pt	-1,16(2)	-2,19(2)
$(CH_3)_2SO$, 0.1M $(C_2H_5)_4NBF_4$, отн. Pt	-1,25(2) [-1,19(1); -1,34(1)]	-2,46(2)
Валерьяновая кислота		
CH_3CN , 0.1M $(C_2H_5)_4NBF_4$, отн. Pt	-1,35(2) -1,72(<1)	-2,24(2)
$CH_3CN + H_2O$ (1:1), 0.1M $(C_2H_5)_4NBF_4$, отн. Pt	-0,94(1)	–

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

Notes: n – the number of electrons transferred in a particular electrochemical stage (the sign «<>» indicates that the wave height is smaller than the height of the one-electron wave).

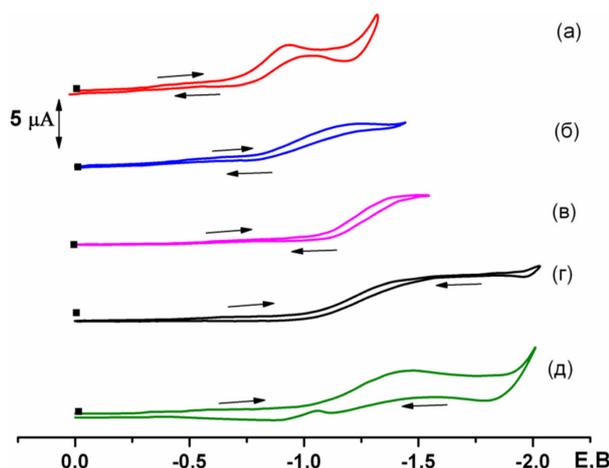


Рис. 2. ЦВА ЛК в различных растворителях: (а) ацетонитрил + вода (1:1); (б) этанол; (в) ацетон; (г) ацетонитрил; (д) ДМСО (Pt, 0.1 М $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$, $C = 2$ мМ, $V = 25$ мВ/с, отн. Pt)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of the LA in various solvents: (a) acetonitrile + water (1:1) (б) ethanol (в) acetone (г) acetonitrile, (д) DMSO (Pt, 0.1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$, $C = 2$ mM, $V = 25$ mV/s, vs Pt)

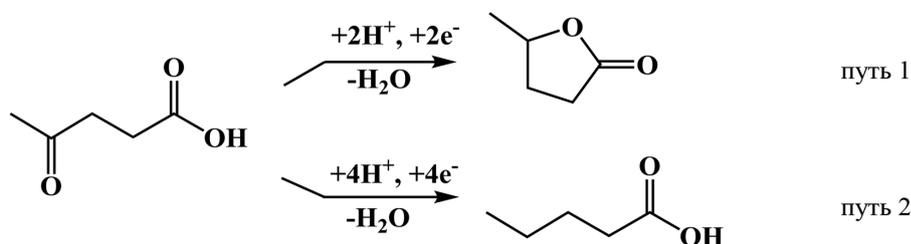


Рис. 3. Пути электрохимического восстановления левулиновой кислоты

Fig. 3. Reaction pathways of the electrochemical reduction of levulinic acid

сульфоксид < ацетонитрил < ацетон < этанол (табл., рис. 2). Добавление воды в ацетонитрил (1:1) приводит к значительному смещению значения $E_{1/2}$ двухэлектронного восстановления ЛК в анодную область (табл., рис. 2а, г) и уменьшению диапазона рабочей области потенциалов в водно-ацетонитрильном растворе от 1,2 до $-1,5$ В (рис. 1в) по сравнению с безводным ацетонитрилом (от 2,00 до $-2,20$ В). Значения потенциалов восстановления ЛК зависят и от природы материала рабочего электрода – на СУ значительно смещаются в катодную область потенциалов по сравнению с восстановлением на Pt-электроде (табл.).

Известно [14, 16], что восстановление левулиновой кислоты в водных растворах может протекать по двум маршрутам: при $\text{pH} = 7,5$ с присоединением двух электронов, двух протонов и образованием γ -валеролактона, при $\text{pH} = 0$ наблюдается более глубокое четырехэлектронное восстановление ЛК до валериановой кислоты по схеме, представленной на рис. 3:

Для установления схемы восстановления левулиновой кислоты в органических и водно-органических средах изучено ее электрохимическое поведение в присутствии тетрафторборной кислоты (HBF_4 используется в качестве доноров протонов в органических растворителях с фоновым электролитом, содержащим анион $[\text{BF}_4]^-$). На рис. 4 приведены ЦВА левулиновой

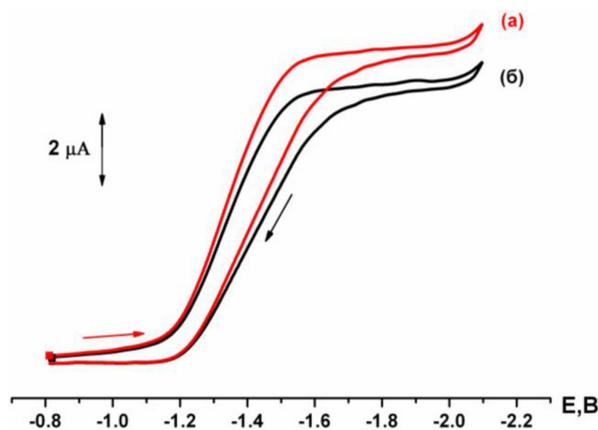


Рис. 4. ЦВА: (а) ЛК с добавлением HBF_4 (1:1); (б) ЛК (Pt, CH_3CN , 0.1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$, 2 mM, $V = 25$ мВ/с, отн. Pt)

Fig. 4. Cyclic voltammograms of (a) LA with the addition of HBF_4 (1:1), (б) LA (Pt, CH_3CN , 0.1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$, 2 mM, $V = 25$ mV/s, vs Pt)

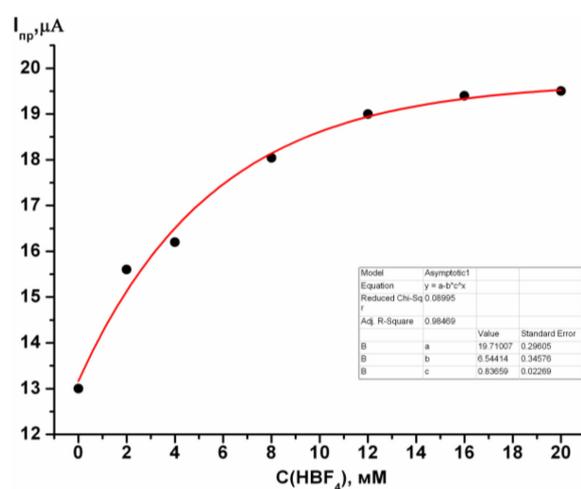


Рис. 5. График зависимости предельного тока волны восстановления ЛК ($I_{\text{пр}}$) от концентрации HBF_4 ($C_{\text{ЛК}} = 2$ mM)

Fig. 5. Plot of limiting current of LA reduction versus the concentration of HBF_4 ($C_{\text{LA}} = 2$ mM)

кислоты в отсутствие и с добавлением HBF_4 , график зависимости предельного тока волны восстановления ЛК ($I_{\text{пр}}$) от концентрации HBF_4 – на рис. 5.

Как видно из рис. 4, на ЦВА леволиновой кислоты при добавлении к ее раствору HBF_4 (в соотношении 1:1) наблюдается увеличение высоты волны восстановления ЛК (рис. 4а) по сравнению с ее восстановлением без HBF_4 (рис. 4б), что свидетельствует об участии протона при восстановлении леволиновой кислоты. Дальнейшее добавление HBF_4 к раствору ЛК (до соотношения 1:10) приводит к постепенному увеличению высоты ее волны с последующим замедлением, стремящимся к соотношению высот волн ЛК и ЛК + HBF_4 примерно 2 к 3, т. е. 2 H^+ на три молекулы ЛК.

Таким образом, полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что в изученных органических и водно-органических средах с pH, близким к нейтральному, электрохимическое восстановление левулиновой кислоты протекает с присоединением двух электронов и образованием γ -валеролактона.

Благодарность / Acknowledgements

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0012).

This work was conducted within the framework of the budget project 0287-2021-001 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Список литературы / References

1. Bozell J.J., Moens L., Elliott D.C., Wang Y., Neuenschwander G.G., Fitzpatrick S.W., Bilski R.J., Jarnefeld J.L. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling* 2000. Vol. 28(3–4), P. 227–239.
2. Bozell J.J., Petersen G.R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy's «Top 10» revisited. *Green Chem.* 2010. Vol. 12, P. 539–554.
3. Serrano-Ruiz J.C., Wang D., Dumesic J.A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone. *Green Chem.* 2010. Vol. 12, P. 574–577.
4. Timokhin B. V., Baransky V. A., Eliseeva G. D. Levulinic acid synthesis. *Rus. Chem. Rev.* 1999. Vol. 68(1), P. 73–84.
5. Yun, W.-C. Yang M.-T., Lin K.-Y.A. Water-born Zirconium-based metal organic frameworks as green and effective catalysts for catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone: critical roles of modulators. *J. Col. Int. Sci.* 2019. Vol. 543, P. 52–63.
6. Gundeboina R., Gadasandula S., Velisoju V.K., Gutta N., Kotha L.R., Aytam H.P. Ni-Al-Ti hydrotalcite based catalyst for the selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone. *Chem. Sel.* 2019. Vol. 4(1), P. 202–210.
7. Yun W.-C., Lin T.-Y., Chiu H.-Y., Lin K.-Y.A. Microwave irradiation-enhanced catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using Ruthenium: a comparative study with conventional heating processes. *Waste and Biomass Valorization* 2019. P. 1–11.
8. Mitta H., Seelam P.K., Raghava Chary K.V., Mutyala S., Boddula R., Inamuddin, Asiri A.M. Efficient vapor-phase selective hydrogenolysis of bio-levulinic acid to γ -valerolactone using Cu supported on hydrotalcite catalysts. *Global Challenges* 2018. Vol. 2(12), № 1800028. P. 1–12.
9. Gundekari S., Srinivasan K. Hydrous ruthenium oxide: A new generation remarkable catalyst precursor for energy efficient and sustainable production of γ -valerolactone from levulinic acid in aqueous medium. *Appl. Cat. A: Gen.* 2019. Vol. 569, P. 117–125.
10. Li S., Wang Y., Yang Y., Chen B., Tai J., Liu H., Han B. Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over ultra-thin TiO₂ nanosheets decorated with ultrasmall Ru nanoparticle catalysts under mild condition. *Green Chem.* 2019. Vol. 21(4), P. 770–774.
11. Hirayama J., Orlowski I., Iqbal S., Douthwaite M., Ishikawa S., Miedziak P.J., Bartley J.K., Edwards J., He Q., Jenkins R.L., Murayama T., Reece C., Ueda W., Willock D.J., Hutchings G.J. The

effects of dopants on the Cu–ZrO₂ catalysed hydrogenation of levulinic acid. *J. Phys. Chem. C*. 2019. Vol. 123(13), P. 7879–7888.

12. Malleshm B., Sudarsanam P., Reddy B. V.S., Rao B. G., Reddy B. M. Nanostructured Nickel/Silica catalysts for continuous flow conversion of levulinic acid to γ -valerolactone. *ACS Omega* 2018. Vol. 3(12), P. 16839–16849.

13. Li F., Li Z., France L.J., Mu J., Song C., Chen Y., Jiang L., Long J., Li X. Highly efficient transfer hydrogenation of levulinate esters to γ -valerolactone over basic Zirconium carbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Vol. 57(31), P. 10126–10136.

14. Xin L., Zhang Z., Qi J., Chadderdon D.J., Qiu Y., Warsko K. M., Li W. Electricity storage in biofuels: selective electrocatalytic reduction of levulinic acid to valeric Acid acid or γ -valerolactone. *ChemSusChem* 2013. Vol. 6, P. 674–686.

15. Nilges P., Santos T.R., Harnisch F., Schroder U. Electrochemistry for biofuel generation: electrochemical conversion of levulinic acid to octane. *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5, P. 5231–5235.

16. Santos T.R., Nilges P., Sauter W., Harnischb F., Schroder U. Electrochemistry for the generation of renewable chemicals: electrochemical conversion of levulinic acid. *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, P. 26634–26643.

17. Qiu Y., Xin L., Chadderdon D. J., Qi J., Liang C., Li W. Integrated electrocatalytic processing of levulinic acid and formic acid to produce biofuel intermediate valeric acid. *Green Chem.* 2014. Vol. 16, P. 1305–1315.

DOI: 10.17516/1998-2836-0249

УДК 541.145: 541.138

Synthesis and Photoelectrocatalytic Activity of Anodic Nanostructured TiO₂ Films

Nikolay A. Zos'ko^a,
Tatiana A. Kenova^a, Alexander S. Aleksandrovsky^{b,c},
Anatoly M. Zhizhaev^a and Oxana P. Taran^{a,c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*L.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^c*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 10.06.2021, received in revised form 30.07.2021, accepted 25.08.2021

Abstract. Nanostructured titanium dioxide films were prepared by electrochemical oxidation technique, anodization voltage effect on structure morphology, optical and photoelectrocatalytic performances of the nanotubes were studied. The anodization voltage is shown to significantly affect structure of nanofilms and, accordingly, their photoelectrocatalytic activity. An active heterojunction photoanode was synthesised with electrodeposition of Cu₂O on anodized TiO₂. The anode photoelectroactivity under bias 1V (Ag/AgCl/3,5M KCl) is found to be 15 % higher than that of the original nanostructured TiO₂ film.

Keywords: photoelectrocatalytic activity, TiO₂ nanotubes, anodic oxidation, structure morphology, electrodeposition, Cu₂O.

Citation: Zos'ko N.A., Kenova T.A., Aleksandrovsky A.S., Zhizhaev A.M., Taran O.P. Synthesis and photoelectrocatalytic activity of anodic nanostructured TiO₂ films, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 396–405. DOI: 10.17516/1998-2836-0249

© 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: kta@icct.ru

Синтез и фотоэлектрокаталитическая активность анодных наноструктурированных TiO₂ пленок

Н. А. Зосько^а, Т. А. Кенова^а,
А. С. Александровский^{б,в}, А. М. Жижаев^а, О. П. Таран^{а,в}

^аИнститут химии и химической технологии
ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут физики им. Л. В. Киренского
ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Методом электрохимического окисления получены наноструктурированные пленки диоксида титана, исследовано влияние напряжения анодирования на морфологию поверхности, оптические и фотоэлектрокаталитические характеристики полученных нанотрубок. Показано, что напряжение анодирования оказывает существенное влияние на структуру нанопленок и, соответственно, на их фотоэлектрокаталитическую активность. Методом катодного осаждения Cu₂O на анодированный TiO₂ получен фотоанод с гетеропереходом. Установлено, что фотоэлектроактивность такого анода при потенциале 1В (отн. Ag/AgCl/3,5МКCl) на 15 % выше, чем активность исходной наноструктурированной TiO₂ пленки.

Ключевые слова: фотоэлектрокаталитическая активность, TiO₂ нанотрубки, анодное окисление, морфология поверхности, катодное осаждение, Cu₂O.

Цитирование: Зосько, Н. А. Синтез и фотоэлектрокаталитическая активность анодных наноструктурированных TiO₂ пленок / Н. А. Зосько, Т. А. Кенова, А. С. Александровский, А. М. Жижаев, О. П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 396–405. DOI: 10.17516/1998-2836-0249

Введение

Диоксид титана (TiO₂) является высокофункциональным материалом и в основном используется в качестве пигмента при производстве лакокрасочных изделий, как пищевая добавка E171, в косметологии и для нужд медицины [1]. В то же время наиболее интенсивно исследуется и вызывает значительный интерес проявляемая диоксидом титана фотоактивность [2–10]. Фотокаталитические свойства систем на основе TiO₂ обуславливают их широкое использование для разработки процессов очистки и деградации органических поллютантов [2, 3], получения экологически чистых топлив [4], фоторазложения воды [5, 6], а также в качестве анодов солнечных фотоэлементов [6–8] и сенсоров [9].

Наиболее интересными для изучения являются наноструктурированные пористые пленки диоксида титана, которые получают различными способами, включая золь-гель метод [10],

темплатный синтез [11], электроосаждение [12], гидротермальный метод [13], атомно послойное осаждение [14], анодирование в водных [3,15,16] и органических электролитах [3,17–21]. Среди этих методов анодное окисление титановой фольги является наиболее простым и эффективным способом получения высокоорганизованного массива нанотрубок. Кроме того, структуру нанотрубок (диаметр, длину) можно легко контролировать, варьируя параметрами электролиза, меняя тем самым фотоотклик анода при облучении источником света.

Целью данной работы является синтез и исследование фотоэлектрокаталитических свойств высокоэффективных наноструктурированных пленок диоксида титана, полученных методом анодного окисления Ti фольги.

Экспериментальная часть

Пленки нанотрубок диоксида титана получали анодным окислением титановой фольги толщиной 80 мкм, чистотой 99,9 %. Фольгу предварительно подвергали травлению смесью кислот HF: HNO₃: H₂O в соотношении 1:1:4 по объему, после чего механически полировали до зеркального блеска с последующей обработкой ультразвуком (УЗДН-2Т, ООО НПП Укрросприбор, Украина) в ацетоне, спирте и деионизированной воде.

Анодное окисление проводили в двухэлектродной ячейке с перемешиванием на магнитной мешалке при комнатной температуре и атмосферном давлении. Катодом служила титановая пластина, расстояние между электродами составляло 10 мм. Электролит для анодирования содержал 0,3 вес.% NH₄F, 98 об.% этиленгликоля, 2 об.% деионизированной воды. Напряжение на аноде поддерживали с помощью источника постоянного тока ТЕС-18 (НПП «Аналитик», Болгария), величину напряжения варьировали от 20 до 50 В. После анодной обработки электроды промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и затем прокаливали в муфельной печи при 450 °С в течение 2 ч с набором температуры 3 °С/мин. Cu₂O/TiO₂ модифицированный фотоанод был получен электрохимическим катодным осаждением из раствора цитратного комплекса меди при pH=11. В качестве исходного образца использовали электрод с TiO₂ нанотрубками, синтезированными при 50 В. Электролиз проводили в трехэлектродной неразделенной ячейке при потенциале рабочего электрода –1 В в течение 60 с.

Структурно-морфологическая характеристика пленок диоксида титана была получена при анализе изображений сканирующего электронного микроскопа Hitachi S5500c FEG (FESEM). Спектры диффузного отражения образцов получили на спектрофотометре Shimadzu UV-Vis-NIR3600 с интегрирующей сферой (Shimadzu, Japan).

Фотоэлектрокаталитическую активность образцов оценивали с использованием потенциостата/гальваностата/FRABIOLOGIC VSP-300 (Bio-LogicSAS, Clarix, France), используя охлаждаемую электрохимическую ячейку с трехэлектродной конфигурацией в деаэрированном аргоне растворе 1МКОН. Титановая фольга с синтезированными нанотрубками служила рабочим электродом (видимая площадь поверхности 2 см²), вспомогательный электрод – платиновая пластина. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl/3,5МKCl, соединенный с ячейкой электролитическим мостом через капилляр Лuggина. Источником УФ-излучения служил светодиод мощностью 100 Вт с длиной волны 395–400 нм, подключенный через программируемый датчик времени свечения.

Результаты и обсуждение

На морфологию поверхности анодно синтезированных пленок TiO_2 оказывают влияние такие параметры, как состав электролита, напряжение и время анодирования, температура и гидродинамические условия [18–22]. Контролируя эти параметры, различные структуры диоксида титана могут быть получены, включая компактные и разупорядоченные наноразмерные слои TiO_2 , высоко упорядоченные нанослои и нанотрубки [21, 22]. Напряжение анодирования играет важную роль в образовании TiO_2 нанотрубок, влияя на их длину и диаметр [3, 18].

На рис. 1 представлена морфология поверхности (вид сверху и поперечное сечение) образцов TiO_2 нанотрубок, полученных при различных напряжениях анодирования в течение 1 ч. На микрофотографиях видно, что для всех исследованных образцов слой TiO_2 представляет собой достаточно плотно упакованный массив нанотрубок. С ростом напряжения происходит увеличение как внутреннего диаметра, так и длины TiO_2 нанотрубок. Средний диаметр нанотрубок и толщина фотоактивного слоя составили 26 нм и 0,98 мкм и 60 нм и 5,97 мкм для 20 и 50 В соответственно. Зависимость внутреннего диаметра и длины нанотрубок от напряжения анодирования показана на рис. 1е.

Оптические свойства являются важной характеристикой каталитических материалов, поскольку они содержат информацию о ширине запрещенной зоны (E_{bg}) и особенностях электронной структуры, оказывающих влияние на взаимодействие катализаторов с реагентами. Ширина запрещенной зоны для непрямого межзонного перехода определялась с помощью мо-

дифицированной функции Кубелки-Мунка, имеющей вид $\left(\frac{(1-R(E))^2}{2R(E)}E\right)^{1/2}$, где $R(E)$ – коэф-

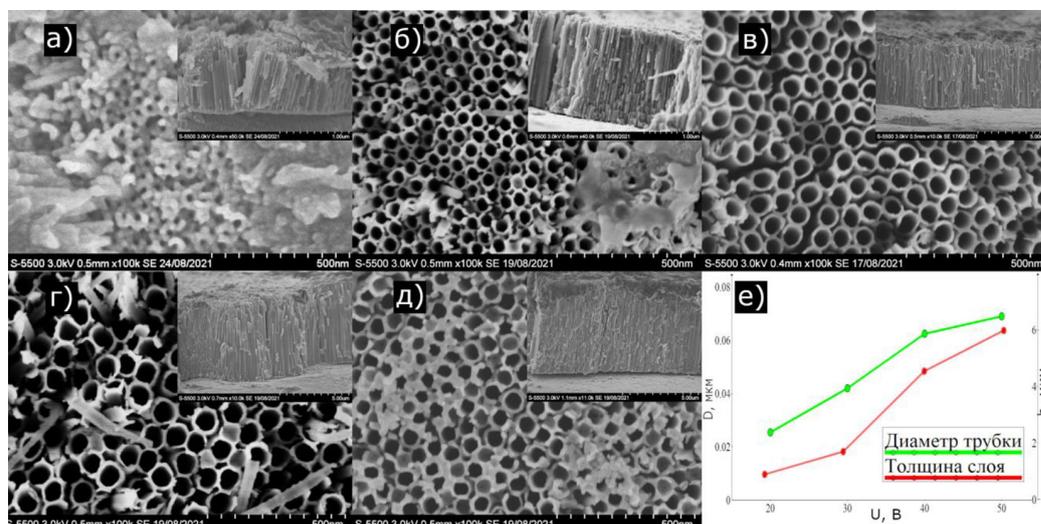


Рис. 1. SEM-изображения образцов TiO_2 нанотрубок, синтезированных при напряжении: а – 20 В; б – 30 В; в – 40 В; г – 50 В; д – 50В с осаждением Cu_2O ; е – зависимость внутреннего диаметра и длины нанотрубок от U (врезка: поперечное сечение TiO_2 пленки)

Fig. 1. SEM images of TiO_2 nanotube samples synthesized at voltage: a) 20V, b) 30V, c) 40V, d) 50V and e) 50V with Cu_2O deposition e) dependence of inner diameter and length of the nanotubes on U ; (inset: cross section of TiO_2 films)

коэффициент отражения, E – энергия фотона. Зависимость указанной функции от энергии фотона вблизи области непрямого межзонного перехода приведена на рис. 2б, а значения ширины запрещённой зоны для непрямого межзонного перехода – в табл. 1.

Результаты измерений показывают, что ширина запрещённой зоны увеличивается с увеличением напряжения анодирования с 20 до 30 В, а при дальнейшем увеличении напряжения она уменьшается. Такое поведение может быть связано с изменением морфологии поверхности полученных TiO_2 плёнок, что подтверждается результатами электронной микроскопии и данными других авторов [18, 19, 22].

Как показали теоретические и экспериментальные исследования оптических и фотокаталитических характеристик наноструктурированных слоёв TiO_2 , увеличение диаметра и длины

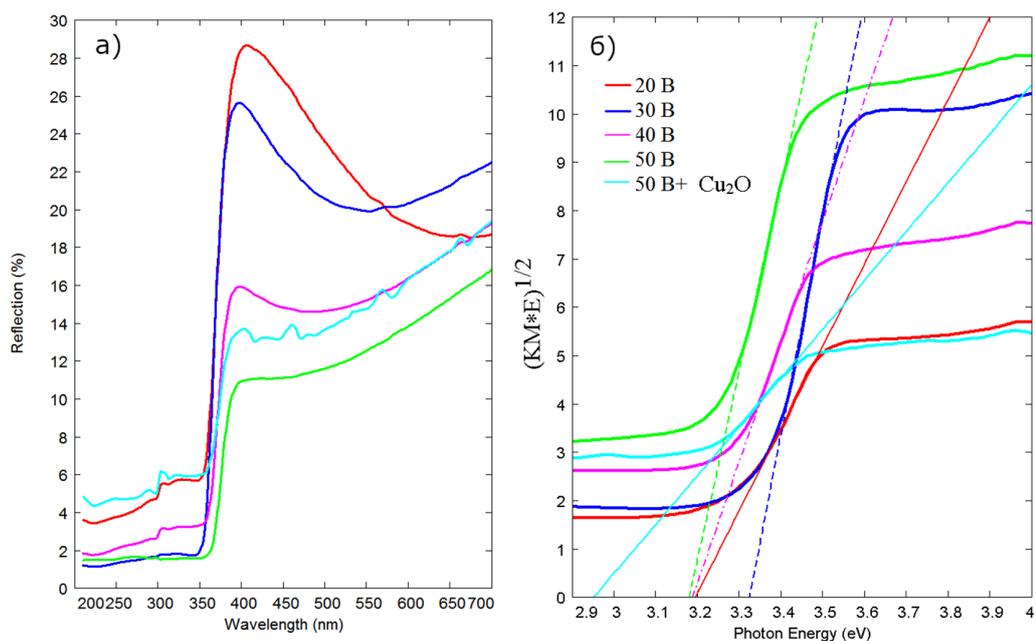


Рис. 2. Спектры диффузного отражения (а) и определение ширины запрещённой зоны для непрямого межзонного перехода (б)

Fig. 2. Diffuse reflection spectra (a) and determination of band gap width for an indirect interband transition (b)

Таблица 1. Ширина запрещённой зоны для непрямого межзонного перехода образцов TiO_2 нанотрубок.

Table 1. Band gap width for an indirect interband transition of the TiO_2 nanotubes

Напряжение анодирования электрода, В	Ширина запрещённой зоны для непрямого межзонного перехода, эВ
20	3.2
30	3.32
40	3.19
50	3.18
50+ Cu_2O	2.95

нанотрубок приводит к смещению края фундаментального поглощения в видимую область спектра и увеличивает их фотоактивность [23]. С другой стороны, некоторые группы авторов отмечают рост фотокаталитической активности без какого-либо изменения ширины запрещенной зоны [24, 25]. В нашем случае у образца, синтезированного при 20 В, ширина запрещенной зоны заметно меньше по сравнению с 30 В образцом, тем не менее его активность в реакции разложения воды существенно ниже, что будет показано далее.

Фотоэлектрокаталитическую активность TiO_2 нанотрубок, синтезированных при различном напряжении анодирования, оценивали при помощи метода линейной развертки потенциала со скоростью 10 мВ/с в интервале от $-0,8$ до 1,5 В (Ag/AgCl/3,5МКCl).

Вольтамперограммы, представленные на рис. 3, свидетельствует о том, что без УФ-излучения анодные токи ничтожно малы, в пределах 10^{-3} мА/см², подтверждая отсутствие реакции выделения кислорода. При включенном УФ-светодиоде фототок всех образцов возрастает с увеличением прикладываемого потенциала и постепенно выходит на «плато», что характерно для *n*-типа полупроводников [22].

Анализ полученных вольтамперных зависимостей свидетельствует о достаточно сильном влиянии напряжения анодирования на фотоактивность электродов. Увеличение напряжения от 20 до 50 В приводит примерно к четырехкратному возрастанию фототока. Так, при потенциале 1 В величина плотности тока составила 0,38 и 1,16 мА/см² для напряжения 20 и 50 В соответственно. Такое поведение электродов связано, по-видимому, с ростом толщины анодной пленки TiO_2 , судя по результатам исследования нанотрубок электронной микроскопией. Однако необходимо отметить, что фотоактивность анода, синтезированного при 20 В, не коррелирует с данными диффузных спектров отражения и расчетом E_{bg} . Нанослой TiO_2 этого образца с высокой абсорбционной способностью вблизи области непрямого межзонного перехода и с меньшей по сравнению с 30 В образцом шириной запрещенной зоны (см. рис. 2 и табл. 1) обладает более низкой активностью в реакции разложения воды. Это указывает на то, что значение E_{bg} является только одним из факторов, определяющих фотокаталитическую активность TiO_2 наноматериалов.

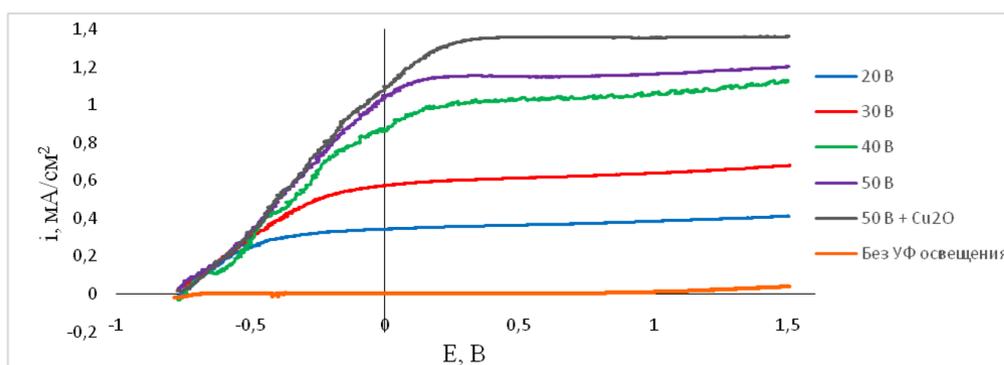


Рис. 3. Вольтамперометрия нанопленок диоксида титана с линейной разверткой потенциала 10 мВ/с от $-0,8$ до 1,5 В (Ag/AgCl/3,5МКCl)

Fig. 3. Voltammetry of titaniumdioxidenano films with a linear potential scan from -0.8 V to 1.5 V (Ag/AgCl/3,5МКCl)

Фотоанод с нанесенным Cu_2O -полупроводником p -типа показал наименьшее значение E_{bg} , равное 2,95 эВ, а величина плотности тока составила 1,35 mA/cm^2 , что выше на ~15 % по сравнению с исходным образцом. Высокая активность $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ образца может быть связана с образованием гетероперехода между массивом нанотрубок TiO_2 и Cu_2O , что приводит к увеличению межфазного переноса заряда и уменьшению скорости рекомбинации электронно-дырочных пар [2, 6].

Изображенные на рис. 4 хроноамперометрические измерения фотогенерированного тока при пульсирующем освещении ($E=1$ В, период вкл.-выкл. 10 с) также свидетельствуют о стабильной и воспроизводимой работе всех образцов в течение нескольких вкл.-выкл. циклов облучения и подтверждают характер зависимости фотоактивности от напряжения анодирования.

Для определения изменения активности TiO_2 нанотрубок от времени при постоянном потоке УФ-излучения образцы облучали в течение 600 с при потенциале 1 В. Полученные хроноамперометрические зависимости и данные расчета относительного падения плотности тока исследованных образцов представлены на рис. 5 и в табл. 2.

Первые 200 с электролиза для всех образцов наблюдается снижение фототока примерно на 18–26 % (рис. 5, табл. 2). Это связано, по-видимому, с установлением равновесия на межфазной границе электрод-электролит [6]. Дальнейшее изменение плотности тока было незначительным и находилось в пределах от 4 до 8 %. Наименьшую потерю активности показал образец, полученный при 30 В, тогда как TiO_2 нанослой, синтезированный при 20 В, имел более заметный спад плотности тока. Хотя результаты свидетельствуют о достаточно устойчивой работе фотоанодов, тем не менее следует отметить, что в данном направлении необходимы дополнительные более длительные испытания.

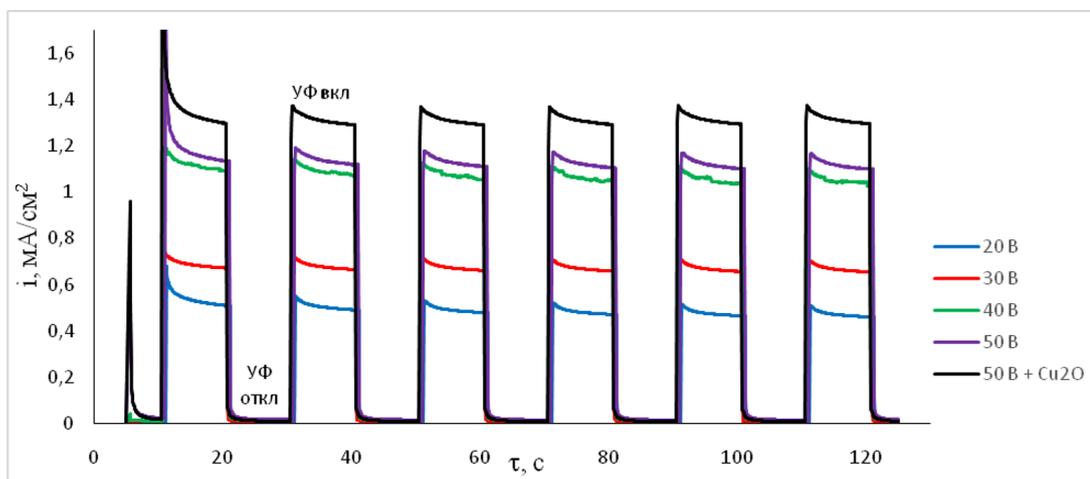


Рис. 4. Влияние напряжения анодирования на фотоэлектрокаталитическую активность нанотрубок TiO_2 при $E=1$ В и пульсирующем освещении образцов

Fig. 4. The influence of the anodizing voltage on the photoelectrocatalytic activity of nanotubes TiO_2 at $E=1$ V and pulsed illumination of the samples

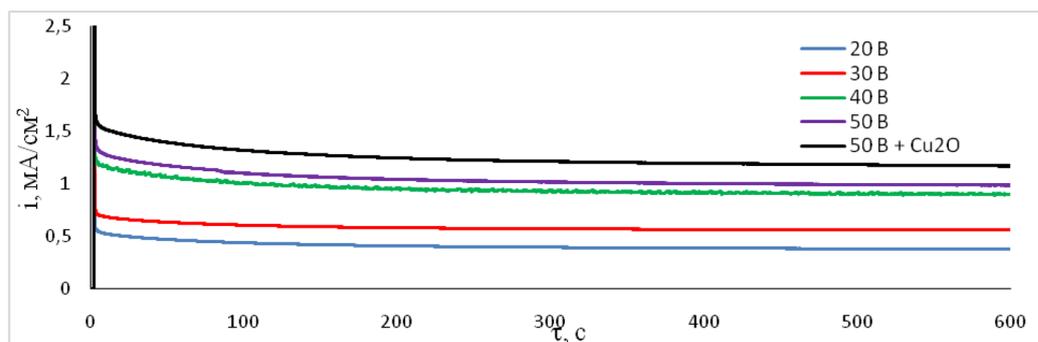


Рис. 5. Падение напряжения плотности тока при облучении образцов УФ-светом в течение 600 с при постоянном потенциале $E=1$ В

Fig. 5. The voltage drop of the current density when the samples are irradiated with UV light for 600 seconds at constant potential $E=1$ V

Таблица 2. Результаты хроамперометрического испытания образцов при постоянном свечении УФ-светодиода

Table 2. Results of chronoamperometric testing of samples under constant UV LED illumination

Напряжение анодирования электрода, В	Плотность тока i , mA/cm ²			Отн. снижение i , %	
	$\tau = 5$ с	$\tau = 200$ с	$\tau = 600$ с	200 с	600 с
20	0,55	0,41	0,38	26	7
30	0,71	0,58	0,56	18	4
40	1,20	0,96	0,90	20	6
50	1,33	1,04	0,99	22	5
50+Cu ₂ O	1,60	1,25	1,17	22	6

Заключение

Электрохимическим методом синтезированы наноструктурированные пленки TiO₂ в электролите на основе этиленгликоля. Установлено, что напряжение анодирования оказывает существенное влияние на морфологию поверхности пленок, их оптические и фотоэлектрокаталитические свойства. Диаметр нанотрубок и их длина линейно увеличиваются с ростом прикладываемого напряжения. Плотность тока фотоанода увеличивается приблизительно в четыре раза при повышении напряжения от 20 до 50 В. Образование гетероперехода за счет электроосаждения Cu₂O приводит к увеличению фотоотклика и уменьшению скорости рекомбинации носителей заряда.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КНЦ СО РАН (проект 0287-2021-0023) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Авторы выражают признательность Н. Г. Максимова за снятие диффузных спектров отражения и В. Ф. Шабанову за плодотворную дискуссию.

The work has been realized within the framework of the state task FRCKSCSBPAS (a project 0287-2021-0023) with the equipment of Krasnoyarsk Regional Center for Collective Using FRCKSCSBPAS. The authors express their gratitude Maksimov N.G. for the diffuse reflectance spectra investigation and Shabanov V.F. for the fruitful discussion.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

1. Gulati K., Santos A., Findlay D., Losic D. Optimizing Anodization Conditions for the Growth of Titania Nanotubes on Curved Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, Vol. 119, P. 16033–16045.
2. Koiki B.A., Orimolade B.O., Zwane B.N., Nkosi D., Mabuba N., Arotiba O.A. Cu₂O on anodised TiO₂ nanotube arrays: A heterojunction photoanode for visible light assisted electrochemical degradation of pharmaceuticals in water. *Electrochimica Acta* 2020, Vol. 340, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135944>.
3. Nischk M., Mazierski P., Gazda M., Zaleska A. Ordered TiO₂ nanotubes: The effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014, Vol. 144, P. 674–685.
4. Irtem E., Hernandez-Alonso M.D., Parra A., Fabrega C., Penelas-Perez G., Morante J.R., Andreu T. A photoelectrochemical flow cell design for the efficient CO₂ conversion to fuels. *Electrochimica Acta* 2017, Vol. 240, P. 225–230.
5. Saboo T., Tavella F., Ampelli C., Perathoner S., Genovese C., Marepally B.C., Veyre L., Quadrelle E.A., Centi G. Water splitting on 3D-type meso/macro porous structured photoanodes based on Ti mesh. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2018, Vol. 178, P. 98–105.
6. de Brito J.F., Tavella F., Genovese C., Ampelli C., Zanoni M.V.B., Centi G., Perathoner S. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018, Vol. 224, P. 136–145.
7. Shakeel Ahmad M., Pandey A.K., Abd Rahim N. Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable Sustainable Energy Reviews* 2017, Vol. 77, P. 89–108.
8. Tavella F., Ampelli C., Frusteri L., Frusteri F., Perathoner S., Centi G. Development of photoanodes for photoelectrocatalytic solar cells based on copper-based nanoparticles on titania thin films of vertically aligned nanotubes. *Catalysis today* 2018, Vol. 340, P. 190–198.
9. Karunakaran B., Uthirakumar P., Chung S.J., Velumani S., Suh E.-K. TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization* 2007, Vol. 58, P. 680–684.
10. Rempel A.A., Kuznetsova Yu.V., Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Weinstein I.A., Kozlova E.A., Saraev A.A., Selishchev D.S. High Photocatalytic Activity Under Visible Light of Sandwich Structures Based on Anodic TiO₂/CdS Nanoparticles/Sol–Gel TiO₂. *Topics Catalysis* 2020, Vol. 63, P. 130–138.
11. Chen Y., Crittenden J.C., Hackney S., Sutter L., Hand D.W. Preparation of a Novel TiO₂-Based p–n Junction Nanotube Photocatalyst. *Environmental Science Technology* 2005. Vol. 39, P. 1201–1208.

12. Karuppuchamy S., Jeong J. M., Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition, *Materials Chemistry and Physics* 2005, Vol. 93, P. 251–254.
13. Rehan M., Lai X., Kale G. M. Hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanoparticles studied employing in situ energy dispersive X-ray diffraction. *CrystEngComm* 2011, Vol. 13(11), P. 3725–3732.
14. Alekhin A. P., Lapushkin G. I., Markeev A. M., Sigarev A. A., Toknova V. F. Atomic layer deposition of the titanium dioxide thin film from tetraethoxytitanium and water. *Russian Journal of General Chemistry* 2010, Vol. 80, P. 1091–1096.
15. Sikora M. D. S., Rosario A. V., Pereira E. C., Paiva-Santos C. O. Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in H_3PO_4 . *Electrochimica Acta* 2011, Vol. 56, P. 3122–3127.
16. Perathoner S., Passalacqua R., Centi G., Su D. S., Weinberg G. Photoactive titania nanostructured thin films: Synthesis and characteristics of ordered helical nanocoil array. *Catalysis Today* 2007, Vol. 122, P. 3–13.
17. Valeeva A. A., Dorosheva I. B., Kozlova E. A., Kamalov R. V., Vokhmintsev A. S., Selishchev D. S., Saraev A. A., Gerasimov E. Y., Weinstein I. A., Rempel A. A. *Journal of Alloys and Compounds* 2019, Vol. 796, P. 293–299.
18. Omidvar H., Goodarzi S., Seif A., Azadmehr A. R. Influence of anodization parameters on the morphology of TiO_2 nanotube arrays. *Superlattices Microstructure* 2011, Vol. 50, P. 26–39.
19. Ampelli C., Passalacqua R., Perathoner S., Centi G., Su D. S., Weinberg G. Synthesis of TiO_2 thin films: relationship between preparation conditions and nanostructure. *Topics in Catalysis* 2008, Vol. 50, P. 133–144.
20. Wawrzyniak J., Grochowska K., Karczewski J., Kupracz P., Ryl J., Dołęga A., Siuzdak K. The geometry of free-standing titania nanotubes as a critical factor controlling their optical and photoelectrochemical performance. *Surface and Coatings Technology* 2020, Vol. 389, P. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125628>
21. Syrek K., Kapusta-Kołodziej J., Jarosz M., Sulka G. Effect of electrolyte agitation on anodic titanium dioxide (ATO) growth and its photoelectrochemical properties. *Electrochimica Acta* 2015, Vol. 180, P. 801–810.
22. Sun Y., Yan K.-P. Effect of anodization voltage on performance of TiO_2 nanotube arrays for hydrogen generation in a two-compartment photoelectrochemical cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, Vol. 39, P. 11368–11375.
23. Liu B., Nakata K., Liu S., Sakai M., Ochiai T., Murakami T., Takagi K., Fujishima A. Theoretical kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis by TiO_2 nanotube arrays: the effects of nanotube geometry on photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, Vol. 116, P. 7471–7479.
24. Al-Haddad A., Wang Z., Xu R., Qi H., Vellacheri R., Kaiser U., Lei Y. Dimensional dependence of the optical absorption band edge of TiO_2 nanotube arrays beyond the quantum effect. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, Vol. 119, P. 16331–16337.
25. Ozkan S., Nguyen N. T., Mazare A., Schmuki P. Optimized spacing between TiO_2 nanotubes for enhanced light harvesting and charge transfer, *ChemElectroChem* 2018, Vol. 5, P. 3183–3190.

DOI: 10.17516/1998-2836-0250

УДК 533.15:541.12

Potential Landscape of a Probe Penetrant Particle for Fast Estimating of Silica Diffusion Properties

Sergey V. Kukhtetskiy*,

Elena V. Fomenko and Elena S. Rogovenko

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 12.05.2021, received in revised form 22.07.2021, accepted 02.09.2021

Abstract. Successful search for optimal molecular structures of membrane materials requires efficient algorithms for assessing their diffusion properties. It is shown in this work that the potential landscape of a probe penetrating particle, a component that passes through the membrane during gas separation, is suitable for solving such problems. A number of indicators are considered that can be easily calculated from potential landscapes of specific models of silicate materials, both not related to the topology of the potential landscape (global minimum, voxel energy distribution), and depending on it (percolation cluster). A good correlation of these indicators with the corresponding diffusion coefficients is shown.

Keywords: silica, helium, solubility site, diffusion, probe particle, potential landscape, voxel.

Citation: Kukhtetskiy S. V., Fomenko E. V. and Rogovenko E. S. Potential landscape of a probe penetrant particle for fast estimating of silica diffusion properties, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(3), 406–417. DOI: 10.17516/1998-2836-0250

© 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: kswrk@mail.ru

Использование потенциального ландшафта пробной частицы пенетранта для быстрой оценки диффузионных свойств кремнезема

С. В. Кухтецкий, Е. В. Фоменко, Е. С. Роговенко

Институт химии и химической технологии

ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Для успешного поиска оптимальных молекулярных структур мембранных материалов необходимы эффективные алгоритмы оценки их диффузионных свойств. В работе показано, что потенциальный ландшафт пробной частицы пенетранта – компонента, который в процессе газоразделения проходит через мембрану, является подходящим для решения такого рода задач. Рассмотрен ряд показателей, легко вычисляемых по потенциальным ландшафтам конкретных моделей силикатных материалов, как не связанных с топологией потенциального ландшафта (глобальный минимум, распределение вокселей по энергии), так и зависящих от нее (перколяционный кластер). Представлена хорошая корреляция этих показателей с соответствующими коэффициентами диффузии.

Ключевые слова: кремнезем, гелий, сайт растворимости, диффузия, пробная частица, потенциальный ландшафт, воксел.

Цитирование: Кухтецкий, С. В. Использование потенциального ландшафта пробной частицы пенетранта для быстрой оценки диффузионных свойств кремнезема / С. В. Кухтецкий, Е. В. Фоменко, Е. С. Роговенко // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 406–417. DOI: 10.17516/1998-2836-0250

Введение

Материалы на основе непористых силикатных стекол считаются перспективными при создании высокоселективных газоразделительных мембран для извлечения легких газов (гелий, водород) [1], так как характеризуются высокими значениями коэффициентов разделения смесей (например, при 400 °С $\alpha_{\text{He/CH}_4} = 10^6$ [2], $\alpha_{\text{He/N}_2} = 10^5$ [3]). Однако по уровню проницаемости силикатные стекла уступают хорошо изученному классу мембран на основе полимеров [4, 5].

В связи с тем, что процессы растворения и диффузии газов в силикатных стеклах в значительной степени определяются геометрией свободного пространства материала, одним из возможных путей увеличения их проницаемости при сохранении высокой селективности для конкретных газовых смесей может быть управляемая модификация топологии пространственной сети стеклообразной матрицы. В настоящее время в связи с быстрым развитием программно-аппаратных средств первичный поиск и исследование диффузионных свойств мембранных материалов с определенной модифицированной структурой можно осуществлять теоретически. Компьютерные молекулярные модели кварцевого стекла, пригодные для таких целей, представлены в работах [6–8]. Показано, что основные структурные параметры

ближнего порядка и плотность как важнейший структурный параметр среднего порядка [6, 7] для полученных модельных образцов, а также результаты молекулярно-динамического моделирования процесса диффузии гелия в них [8] хорошо совпадают с экспериментальными значениями.

Оценка диффузионных свойств моделей стекол в работе [8] проводилась путем непосредственного моделирования миграции атомов гелия в матрице кремнезема методом молекулярной динамики. В силу своей предельной детальности этот метод вполне эффективен для решения диффузионных задач, но достаточно трудоемок с вычислительной точки зрения. Использование молекулярной динамики для газов с большими кинетическими диаметрами (водород, неон) или при низких температурах связано с существенным увеличением времени моделирования из-за уменьшения частоты скачков атомов пенетранта (компонент, который в процессе газоразделения проходит через мембрану) из одной полости свободного пространства матрицы мембраны в другую. Подавляющее количество вычислительных ресурсов расходуется на отслеживание колебаний атома внутри полостей материала, что не позволяет за приемлемое время получить статистически представительные данные по их миграции между полостями, необходимые для корректного вычисления коэффициентов диффузии.

Для эффективной оценки диффузионных характеристик (растворение и диффузия газов) мембранных материалов необходима разработка более простых методик, базирующихся непосредственно на молекулярной структуре самого материала и не требующих молекулярно-динамического моделирования миграции пробных атомов пенетранта в матрице мембраны.

Растворение и диффузия газов, не реагирующих с матрицей, предполагает наличие в ней областей пространства, в которых атомы газов могут размещаться. Совокупность этих областей обычно называется свободным пространством (*англ.* «free space») и широко используется при анализе процессов растворения и диффузии. В отличие от пористых тел, например, с кнудсеновской диффузией, для которых понятие свободного пространства имеет вполне однозначный геометрический смысл, в применении к непористым материалам этот термин становится неконструктивным. Главная причина заключается в том, что газовая диффузия в непористых материалах имеет активационный характер, т. е. области пространства, доступные атомам пенетранта, зависят от их энергии. В результате геометрия свободного пространства материала очень зависит от типов и энергий атомов мигрирующего газа: для низкоэнергетичных частиц геометрия свободного пространства может быть одна, для высокоэнергетичных – другая, а поскольку все мигрирующие частицы быстро термализуются, то даже для одной и той же частицы геометрия свободного пространства становится довольно неопределенной величиной.

В этой связи более определенным является понятие «энергетический ландшафт» (*англ.* «energy landscape»), которое широко и успешно используется во многих областях физической химии [9, 10]. В применении к задаче активированной диффузии газов в силикатных стеклах при температурах, далеких от температуры размягчения, матрицу можно считать «замороженной». Энергетический ландшафт становится низкоразмерным, представляя собой скалярное поле потенциальной энергии подсистемы атомов пенетранта в матрице мембраны. Если внешнее давление газа не слишком велико (порядка атмосферного), то энергетический ландшафт еще сильнее упрощается – он становится трехмерным. Таким образом, энергетический

ландшафт содержит полную информацию о диффузионных свойствах материала. Однако для практического сравнения мембранных материалов необходима более компактная система показателей, основанных на ландшафтах.

В данной работе представлена методика, разработанная на основании топологического анализа энергетического ландшафта системы «диффундирующий атом – мембранный материал» с последующим расчетом параметров, включающих локальные (глобальный минимум, функция распределения вокселей по энергии) и комплексные показатели (перколяционные кластеры).

Материалы и методика исследования

Задача оценки диффузионных свойств материала сводится к анализу поведения одной единственной частицы газа в расчетной ячейке. Коэффициент растворимости, например, для гелия в кварцевом стекле составляет величину порядка 10^{-2} . В этом случае концентрация растворенного газа находится на уровне 10^{-17} см⁻³. Размер расчетной ячейки обычно ~ 100 Å, среднее количество мигрирующих частиц в объеме ячейки оценивается величиной 0.1, а вероятность нахождения одновременно двух атомов гелия в расчетной ячейке не превышает 1 %.

Таким образом, энергетический ландшафт системы представляет собой трехмерное поле потенциальной энергии атома/молекулы пенетранта в расчетной ячейке, заполненной атомами матрицы. Начальное состояние системы – атом пенетранта находится на одной грани системы, конечное – атом находится на противоположной грани. В этом случае координаты реакции и путь системы в процессе «трансформации» представляют собой реальную траекторию мигрирующей частицы в трехмерном пространстве.

Для практического сравнения мембранных материалов требуется некоторая компактная система показателей, основанных на энергетических ландшафтах. Ниже рассмотрены такие показатели, позволяющие количественно сравнивать диффузионные свойства молекулярных моделей материалов. Для оценки эффективности этих показателей были использованы несколько наборов моделей силикатных материалов, различающихся структурой среднего порядка и, соответственно, коэффициентами диффузии:

1. Образцы моделей кварцевого стекла, полученные при одних и тех же условиях, но различающиеся конфигурацией атомов перед началом закалки (образцы s01_1 – s01_6). Образцы имеют одинаковую плотность (2.2 г/см³) и близкие коэффициенты диффузии $((1.21 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$ см²/с, при температуре 500 К [8]). Этот набор образцов был нужен для оценки чувствительности показателей к случайным вариациям атомных конфигураций при близких диффузионных (макроскопических) свойствах образцов.

2. Набор образцов моделей кварцевого стекла с монотонно изменяющейся плотностью в диапазоне 1.9–2.3 г/см³. Зависимость коэффициентов диффузии этих стекол от плотности для температуры 500 К описывается следующей регрессионной зависимостью:

$$D = 722.76 \cdot \exp(-8.939 \cdot \rho),$$

где D – коэффициент диффузии, см²/с; ρ – плотность стекла, г/см³.

Этот набор образцов был нужен для оценки корреляции показателей, рассчитанных по энергетическому ландшафту, с коэффициентами диффузии.

3. Два кристаллических образца с диаметрально противоположными диффузионными свойствами. Первый – кубический кристобалит, второй – чисто кремниевый содалит (pure silica sodalite). Кристобалит имеет низкую плотность, близкую к плотности кварцевого стекла. Все полости свободного пространства кристобалита соединены друг с другом 6-членными кольцами (Si-O). Других проходов в кристобалите нет. В материалах на основе кремнезема 6-членные кольца как раз обеспечивают достаточно высокую проницаемость при высокой селективности по отношению к более крупным молекулам (азот, метан, двуокись углерода и т. п.). Но в то же время, например, при температуре 500 К кристобалит обладает примерно на два порядка меньшим коэффициентом диффузии, чем кварцевое стекло ($1.4 \cdot 10^{-8}$ см²/с – экстраполяция данных [11] для кристобалита на температуру 500 К и $1.16 \cdot 10^{-6}$ см²/с – для плавленного кварцевого стекла [12]). Второй кристаллический образец – модель чисто кремниевого содалита. Экспериментальных данных по диффузии гелия в этом материале в литературе нет. Поэтому коэффициент диффузии гелия в этом образце был рассчитан для температуры 500 К по методике, описанной в работе [8]. Его значение $2.719 \cdot 10^{-5}$ см²/с, что более чем на порядок превышает коэффициент диффузии кварцевого стекла.

Для каждого образца был построен энергетический ландшафт. Пенетрант – гелий, в качестве потенциала взаимодействия гелия с кислородной подсистемой взят потенциал Борна-Майера, параметризованный в работе [8]. Технически каждый ландшафт представляет собой трехмерную матрицу ячеек (вокселей) $256 \times 256 \times 256$, дискретизирующую кубическую расчетную ячейку образца кремнезема. В каждом вокселе – значение потенциала взаимодействия атома гелия с матрицей в соответствующей точке пространства. Для анализа энергетического ландшафта использовано оригинальное программное обеспечение, разработанное в процессе решения задачи.

Анализ и обсуждение полученных результатов

Задача оценки диффузионных свойств материала сводится к исследованию топологических свойств трехмерных энергетических ландшафтов, построенных для каждого конкретного атома пенетранта, по одному ландшафту на каждый тип диффундирующего атома или молекулы. В данной работе анализ ограничен лишь одним типом атома – гелием. Стереопара изоповерхности энергетического ландшафта для уровня энергии 0.1 эВ показана на рис. 1, а для 0.5 эВ – на рис. 2. Методика расчета энергетического ландшафта описана ниже, для визуализации ландшафта использован свободный пакет VMD (Visual Molecular Dynamics), разработанный в Центре макромолекулярного моделирования и биоинформатики Иллинойского университета в Урбане-Шампейне, США. Стереопары являются скрещенными (для простоты визуализации необходимо левым глазом посмотреть на правую картинку и наоборот). Видно, как критически зависит геометрия свободного пространства от энергии мигрирующих частиц. Кроме этого, свободное пространство кварцевого стекла мало похоже на классические локализованные «сайты растворимости» (англ. «solubility sites»), соединенные «дверьми» (англ. «doorways»), через которые совершают прыжки атомы пенетранта, и скорее похоже на «губку», представляющую собой сеть пересекающихся каналов переменного сечения (рис. 2).

Простые глобальные показатели можно рассчитать без учета топологии энергетического ландшафта. Самый простейший из них – глобальный минимум потенциальной энергии атома

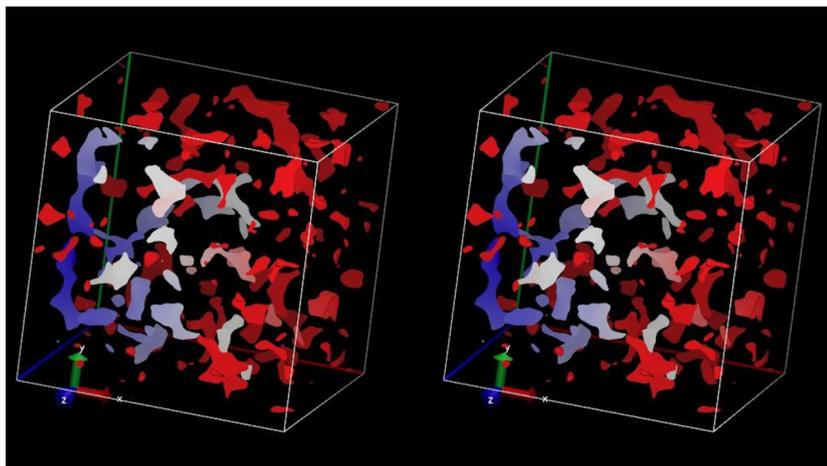


Рис. 1. Перекрестная стереопара изоповерхности (0.1 эВ) энергетического ландшафта кварцевого стекла (образец cr_2.200_6)

Fig. 1. Cross stereopair of the isosurface (0.1 eV) of the energy landscape of quartz glass (sample cr_2.200_6)

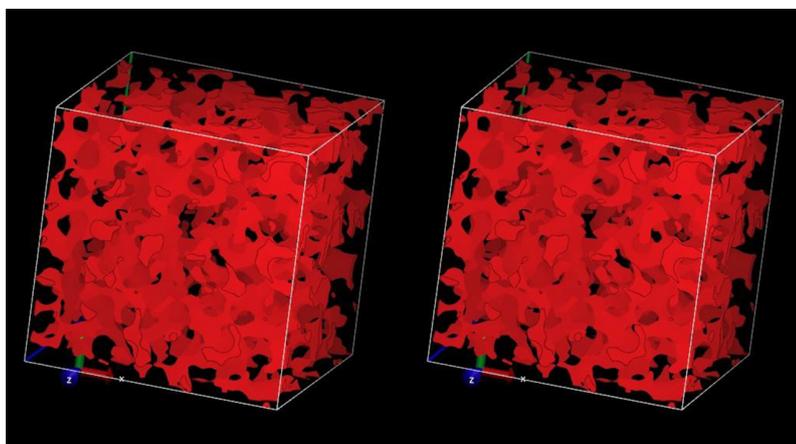


Рис. 2. Перекрестная стереопара изоповерхности (0.5 эВ) энергетического ландшафта кварцевого стекла (образец cr_2.200_6)

Fig. 2. Cross stereopair of the isosurface (0.5 eV) of the energy landscape of quartz glass (sample cr_2.200_6)

гелия в образце. На рис. 3 представлена зависимость глобальных минимумов энергетических ландшафтов образцов от их коэффициентов диффузии, из которой явно видна корреляция этих величин. Регрессионная зависимость степенная:

$$U_{\min} = A \cdot D^{-B},$$

где U_{\min} – глобальный минимум потенциальной энергии атома гелия в образце, эВ; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; $A = 3.861 \cdot 10^{-9}$, $B = 0.819$.

Менее удобным, но более наглядным глобальным нетопологическим показателем является функция распределения ячеек (вокселей) энергетического ландшафта по энергии, т. е.

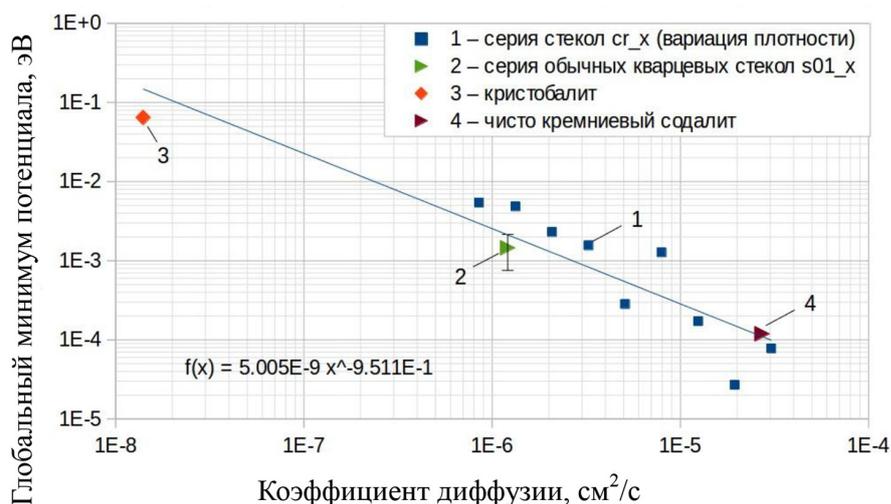


Рис. 3. Зависимость глобальных минимумов энергетических ландшафтов образцов от их коэффициентов диффузии

Fig. 3. Dependence of the global minima of the energy landscapes of the samples on their diffusion coefficients

зависимость суммарного объема вокселей, обладающих заданным уровнем энергии, от энергии. Объемы нормированы на общий объем пространства. Примеры таких функций распределения для нескольких образцов показаны на рис. 4. Нумерация кривых выполнена в порядке возрастания коэффициентов диффузии соответствующих образцов от кристобалита (1), обладающего минимальной проницаемостью, до полностью кремниевого содалита (6), обладающего максимальной газовой проницаемостью. Видно, что коэффициент диффузии

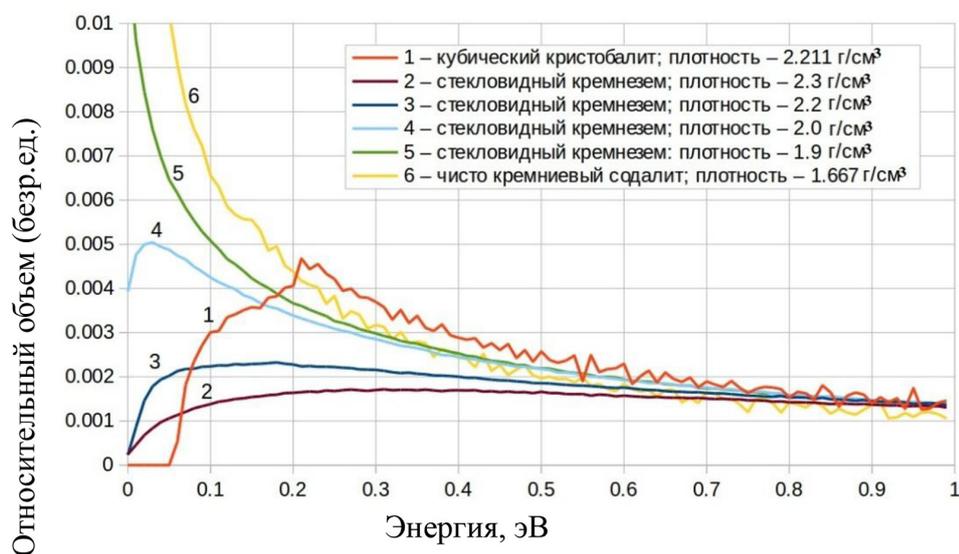


Рис. 4. Нормированные на объем функции распределения вокселей по энергии

Fig. 4. Volume-normalized voxel energy distribution functions

монотонно возрастает с увеличением доли вокселей энергетического ландшафта с низкой энергией.

Продемонстрированные выше нетопологические показатели вполне хорошо коррелируют с коэффициентом диффузии и могут использоваться как некие полуколичественные индикаторы при поиске нужных структур среднего порядка конструируемого материала. Однако пользоваться ими необходимо с осторожностью из-за одного принципиального недостатка. Эти показатели никак не учитывают топологию энергетического ландшафта и, в принципе, неспособны отражать низкоразмерные области, затрудняющие или даже просто блокирующие диффузию. Достаточно представить искусственный, но вполне наглядный пример тонкой непроницаемой перегородки, разделяющей образец посередине.

Рассмотрим топологические показатели, учитывающие реально возможные пути миграции атомов пенетранта. Как видно на рис. 1 и 2, связность энергетического ландшафта (возможность пути из одной заданной точки пространства в другую) зависит от энергии частицы. Поэтому первым естественным «топологическим» показателем будет минимальная энергия, при которой атом, находящийся на одной грани образца, может достичь противоположной грани. В применении к диффузии это будет энергия активации.

Для решения такой задачи необходимо рассмотреть связанные подмножества вокселей энергетического ландшафта, энергия которых не превышает некоторого порога и имеющие как минимум два вокселя, касающиеся противоположных граней расчетной ячейки. Подмножество, имеющее минимальную пороговую энергию, и будет искомым. На языке теории перколяции такая задача известна как задача построения перколяционного кластера. Для построения перколяционных кластеров, имеющих минимальную пороговую энергию, был использован широко известный волновой алгоритм (чаще используется термин «метод фронта горения» (*англ.* «burning method»)) [13], а для поиска минимума энергии – не менее известный метод дихотомии [14]. Для нивелирования анизотропии образцов, вызванных относительно малым количеством атомов матрицы (для большинства образцов – 1000 атомов кремния и 2000 атомов кислорода), кластеры строились для трех пар граней (соответственно, по оси x , y и z) и из них выбирали кластер, имеющий минимальную энергию перколяции.

Пример стереопары минимального перколяционного кластера, построенного для этого же образца, как и на рис. 1 и 2 (сг_2.200_6), показан на рис. 5. Такие минимальные перколяционные кластеры были построены для всех образцов, использованных в работе. Зависимость минимальной энергии перколяции (как уже отмечалось выше, это и есть энергия активации диффузионного процесса) от коэффициента диффузии представлена на рис. 6.

Как видно на рис. 6, образцы стекол и чисто кремниевый содалит удовлетворяют общему тренду аррениусовской зависимости. Образцы кварцевого стекла имеют разные энергии активации, но сопоставимые предэкспоненциальные множители. В то же время образец кристобалита резко выпадает из тренда, хотя имеет сопоставимую со стеклами энергию активации.

Уточняющую информацию можно получить, рассмотрев профиль потенциальной энергии вдоль пути перколяции атома гелия от одной грани ячейки к другой на траектории реакции. На рис. 7 эта траектория для перколяционного кластера образца сг_2.200_6 выделена красным. Именно по этому пути с максимальной вероятностью проходит миграция атома пенетранта.

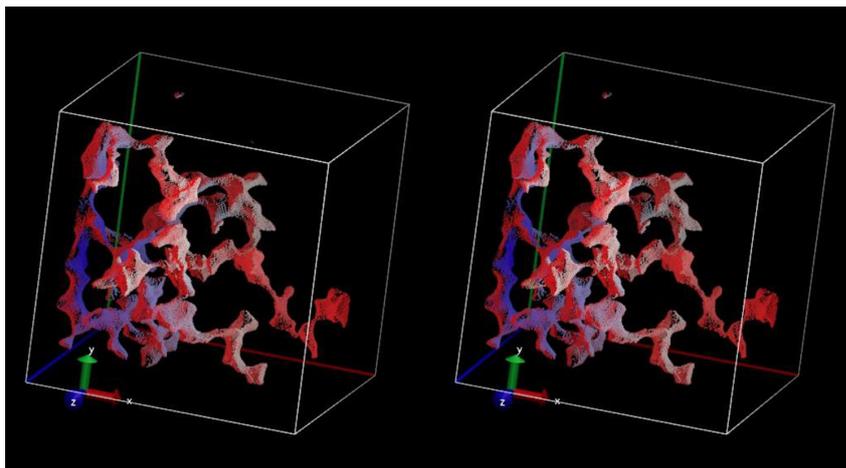


Рис. 5. Перекрестная стереопара минимального по энергии перколяционного кластера, рассчитанного по энергетическому ландшафту образца *cr_2.200_6*

Fig. 5. Cross stereopair of the minimum energy percolation cluster calculated from the energy landscape of the sample *cr_2.200_6*

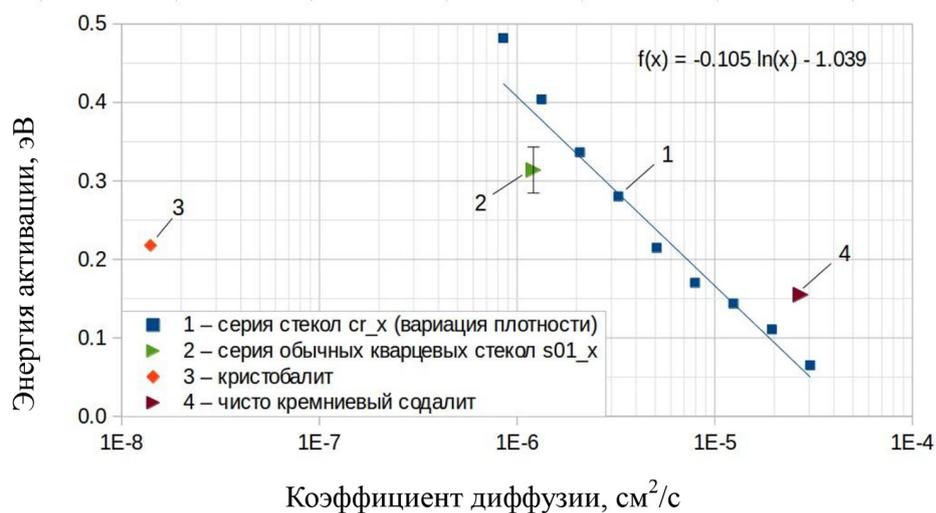


Рис. 6. Зависимость энергии активации, рассчитанная по энергетическим ландшафтам образцов, от их коэффициентов диффузии

Fig. 6. Dependence of the activation energy, calculated from the energy landscapes of the samples, on their diffusion coefficients

Профили потенциала диффундирующего атома в зависимости от относительного пути для образца *cr_2.200_6* (слева) и кристобалита (справа) показаны на рис. 8. Максимумы энергии на этих кривых соответствуют седловым точкам энергетического ландшафта, а минимумы – локальным минимумам. Средние уровни энергии изображены красным. Видно, что при одинаковой плотности материала и энергии активации атому гелия в кристобалите приходится преодолевать в два раза больше потенциальных барьеров приблизительно такой же высоты (соответственно 20 и 9). Поскольку атом гелия проходит эти барьеры последовательно, то веро-

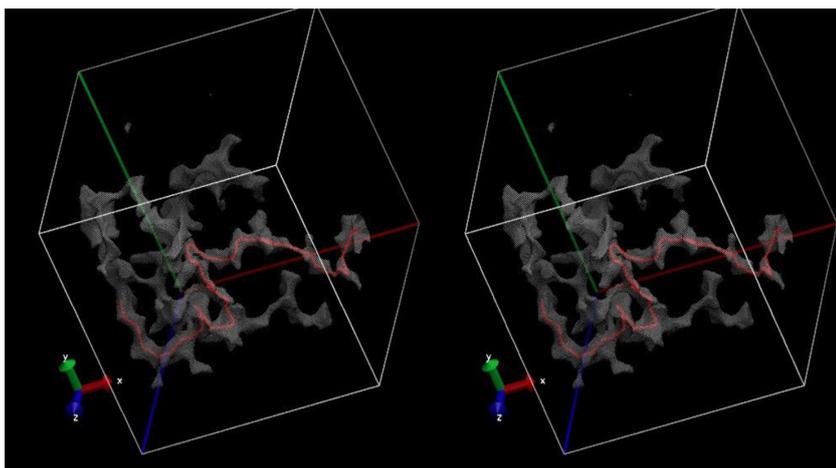


Рис. 7. Перекрестная стереопара траектории перколяции («координата реакции»)

Fig. 7. Cross stereopair percolation trajectory («reaction coordinate»)

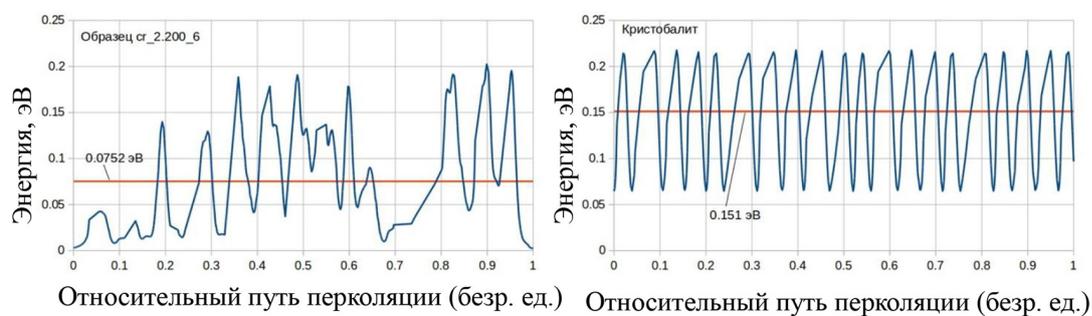


Рис. 8. Профили потенциальной энергии вдоль пути перколяции для образца кварцевого стекла cr_2.200_6 (слева) и кристобалита (справа)

Fig. 8. Potential energy profiles along the percolation path for a quartz glass sample cr_2.200_6 (left) and critosbalite (right)

ятность прохождения всего образца будет пропорциональна произведению вероятностей прохождения одиночного барьера. В результате отношение коэффициентов диффузии (a в данном случае предэкспоненциальных множителей) будет пропорционально p_0^{11} , где $p_0 (< 1)$ – вероятность прохождения одиночного барьера, а $11 = 20 - 9$ – разность в количестве этих барьеров для кристобалита и образца cr_2.200_6. Поэтому даже при сравнительно больших вероятностях это отношение может быть очень малым.

Выводы

Для поиска молекулярной структуры мембранного материала, оптимальной для заданной газовой смеси, необходимы быстрые и эффективные алгоритмы оценки диффузионных свойств модели материала. В работе показано, что трехмерный энергетический ландшафт пробной частицы пенетранта в виде трехмерного массива вокселей является эффективной структурой данных для решения этой задачи. Рассмотрен ряд показателей, легко вычисляемых по потен-

циальным ландшафтам конкретных материалов, как не связанных с топологией потенциально-го ландшафта (глобальные минимумы, распределения вокселей по энергии), так и зависящих от нее (перколяционные кластеры). Показана хорошая корреляция этих показателей с соответствующими коэффициентами диффузии.

Благодарности / Acknowledgements

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 121031500198-3).

This work was conducted within the framework of the budget project # 121031500198-3 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Список литературы / References

1. Sunarso J., Hashim S. S., Lin Y. S., Liu S. M. Membranes for helium recovery: An overview on the context, materials and future directions. *Separation and Purification Technology* 2017. Vol. 176, P. 335–383.
2. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с. [Nikolaev N. I. Diffusion in membranes. Moscow: Khimiya, 1980. 232 p. (In Russ.)]
3. Stern S. A., Singlair T. F., Gareis P. J. Vahldieck N. P., Mohr P. H. Helium recovery by permeation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1965. Vol. 57 (2), P. 49–60.
4. Robeson L. M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science* 1991. Vol. 62, P. 165–185.
5. Robeson L. M. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science* 2008. Vol. 320, P. 390–400.
6. Кухтецкий С. В. Контроль плотности кварцевого стекла в моделях, получаемых методом молекулярной динамики. *Современные проблемы науки и образования* 2015. № 1. (<http://www.science-education.ru/121-19349>). [Kuhetetskiy S. V. Controlling the density of quartz glass in models obtained by the molecular dynamics method. *Modern problems of science and education* 2015. No. 1. (In Russ.)]
7. Кухтецкий С. В. Влияние обрезания потенциалов межатомных взаимодействий на структурные параметры моделей кварцевого стекла. *Современные проблемы науки и образования* 2015. № 2. (<http://www.science-education.ru/129-22338>). [Kuhetetskiy S. V. Effect of cutoff of interatomic interaction potentials on structural parameters of quartz glass models. *Modern problems of science and education* 2015. No. 2. (In Russ.)]
8. Kuhetetskiy S. V., Fomenko E. V., Anshits A. G. Molecular dynamics simulation of helium diffusion in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2016. Vol. 443, P. 47–53.
9. Wales D. Energy Landscapes: Applications to clusters, biomolecules and glasses. UK: Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 692 p.
10. Wang C., Stratt R. M. Global perspectives on the energy landscapes of liquids, supercooled liquids, and glassy systems: Geodesic pathways through the potential energy landscape. *Journal of Chemical Physics* 2007, Vol. 127, P. 224504–1 – 224504–12.
11. Barrer R. M., Vaughan D. E. W. Solution and diffusion of helium and neon in tridymite and cristobalite. *Transactions of the Faraday Society* 1967, Vol. 63, P. 2275–2290.

12. Swets D.E., Lee R. W., Frank R. C. Diffusion coefficients of helium in fused quartz. *Journal of Chemical Physics* 1961, Vol. 34, P. 17–22.
13. Rubin F. The Lee Path Connection Algorithm. *IEEE Transactions on Computers* 1974, Vol. 23 (9), P. 907–914.
14. Демидович Б.П., Марон И. А. Основы вычислительной математики. М.: Наука, 1970. 664 с. [Demidovich B. P., Maron I. A. Fundamentals of Computational Mathematics. Moscow: Nauka, 1970. 664 p. (In Russ.)]

DOI: 10.17516/1998-2836-0251

УДК 550.4.07; 550.42; 543.054

Specific of Stable Carbon Isotopes Determination in Organic-Bearing Sediments

**Elena V. Lazareva, Viktor A. Ponomarchuk,
Sergey M. Zhmodik, Ivan S. Kirichenko,
Alexander N. Pyryaev and Tatiana N. Moroz**
*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 10.06.2021, received in revised form 03.08.2021, accepted 20.08.2021

Abstract. The study of the carbon isotopic composition in organic-bearing bottom sediments of the thermal lake Fumarolnoye (Uzon caldera, Kamchatka) has been carried out. The results of studying $\delta^{13}\text{C}$ changes in the bottom sediments of a thermal lake during the sequential extraction of H_3PO_4 for 2 hours, 24 hours and 7 days are presented. The change in $\delta^{13}\text{C}$ with time and after treatment with HCl and H_2O_2 is shown using two samples as an example. After treatment with HCl, the $\delta^{13}\text{C}$ values change relative to the initial ones from 1 to 3 ‰, which can be taken into account when interpreting the data. The standard procedure for removing carbonate with hydrogen peroxide reveals a significant transformation of the residual C-containing substance in the case of a prolonged reaction with H_3PO_4 at elevated temperatures.

Keywords: stable carbon isotopes, organic-containing bottom sediments, peat, thermal reservoir, Uzon caldera, Kamchatka.

Citation: Lazareva E. V., Ponomarchuk V. A., Zhmodik S. M., Kirichenko I. S., Pyryaev A. N., Moroz T. N. Specific of stable carbon isotopes determination in organic-bearing sediments, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 418–432. DOI: 10.17516/1998-2836-0251

© 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: lazareva@igm.nsc.ru

Особенности определения стабильных изотопов углерода в органосодержащих осадках

**Е. В. Лазарева, В. А. Пономарчук, С. М. Жмодик,
И. С. Кириченко, А. Н. Пыряев, Т. Н. Мороз**
*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН
Российская Федерация, Новосибирск*

Аннотация. Проведено исследование изотопного состава углерода в органосодержащих донных осадках термального озера Фумарольное (кальдера Узон, Камчатка). Представлены результаты изучения изменений $\delta^{13}\text{C}$ в донных осадках термального озера при последовательном разложении H_3PO_4 в течение 2 ч, 24 ч и 7 дней. На примере двух образцов показано изменение $\delta^{13}\text{C}$ во времени и после обработки HCl и H_2O_2 . После обработки HCl значения $\delta^{13}\text{C}$ изменяются относительно исходных от 1 до 3 ‰, что можно учесть при интерпретации данных. При стандартной процедуре удаления карбоната перекисью водорода выявляется существенная трансформация остаточного С-содержащего вещества в случае длительной реакции с H_3PO_4 при повышенных температурах.

Ключевые слова: стабильные изотопы углерода, органосодержащие донные осадки, торф, термальный водоем, кальдера Узон, Камчатка.

Цитирование: Лазарева, Е. В. Особенности определения стабильных изотопов углерода в органосодержащих осадках / Е. В. Лазарева, В. А. Пономарчук, С. М. Жмодик, И. С. Кириченко, А. Н. Пыряев, Т. Н. Мороз // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 418–432. DOI: 10.17516/1998-2836-0251

Введение

В геохимических процессах углерод, находясь в окисленном и восстановленном состояниях, играет значимую роль. Соотношение между этими формами изменчиво и зависит от окружающей обстановки и физико-химических параметров.

Известные аналитические методы [1, 2] предполагают раздельное определение изотопного состава углерода в карбонатах и органическом веществе. Анализ в первом случае заключается в измерении $\delta^{13}\text{C}$ в CO_2 , который выделяется в результате реакции карбоната с H_3PO_4 [3], во втором – в CO_2 , выделившемся в результате окисления органических соединений кислородом [1]. Для корректности аналитических данных необходимо предварительное разделение находящихся в образце исходных форм. Впервые на проблему пробоподготовки карбоната было обращено внимание еще в 1953 г. [4] в связи с контаминацией изотопного состава биогенного карбоната, присутствующей в образце изотопами органического углерода. Позднее проведены многочисленные исследования влияния органического материала на вариации $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах после «очистки» карбоната от органики различными способами (обработка температурой, холодной плазмой, H_2O_2 , NaOCl и т. д.) и на вариации $\delta^{13}\text{C}$ в органическом веществе после «очистки» от присутствующего карбоната кислотной обработкой [5, 6].

Задача удаления органического вещества, находящегося в нефтематеринских породах, углях, донных отложениях, торфах, почвах и т. д., наиболее трудна из-за химического строения органического вещества. Современные органосодержащие отложения содержат водорастворимые, легко- и трудногидролизуемые органические соединения, битумы, целлюлозу и т. д. [7–9]. HCl, наиболее часто применяемый реагент для растворения карбонатов, используется также в методике определения группового состава органического вещества для выделения легкогидролизующихся соединений, а H₂SO₄ – для выделения трудногидролизующихся [7, 8]. Кроме того, при выщелачивании также удаляются водорастворимые органические соединения. Уже было отмечено, что $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества почвы изменяется после обработки HCl [10], и предлагались альтернативные методы удаления карбонатов [11]. В процессе декарбонатизации разница в значении $\delta^{13}\text{C}$ может изменяться от 1.5 [12] до 7 ‰ [12, 13], что затрудняет интерпретацию полученных данных. Такого рода результаты могут возникать при интерференции сигналов искомого $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ от чистого карбоната и $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, который может образоваться в результате реакции органических соединений с H₃PO₄ [14], особенно интенсивного при повышенных температурах (~ 70–90 °C) реакции.

Одним из эффективных [5] и популярных реагентов, используемых для удаления органического углерода, является перекись водорода, однако для полного окисления органики недостаточно использования только этого реагента. При мокром озолении органического вещества или нефтей применяют кислоты (HNO₃), микроволновое разложение и т. д. [15], так как перекись водорода не удаляет органическое вещество полностью. Поэтому применяют NaOCl, сухое озоление и т. д. Все перечисленные методы имеют свои ограничения [14].

Осадки озер содержат климатическую летопись, информацию об изменении глубины водоема, физико-химических характеристик растворов и условий формирования, данные о микробиальной активности, а осадки озер вулканических областей еще и информацию о ближайших извержениях. Осадки континентальных водоемов зачастую содержат карбонаты, очень различные по минеральному составу [16, 17]. В случае одновременного нахождения в породе карбонатов различного состава используют методики селективного разложения. Например, применяется метод, учитывающий снижение растворимости карбонатных фаз в H₃PO₄. Разложение карбонатов проводится при температуре 70 °C. Считается, что первая порция CO₂, выделившаяся в течение 2 ч, соответствует кальциту; вторая (в течение 24 ч) – доломиту/анкериту; третья (в течение 7 дней) – сидериту и родохрозиту [18].

Несмотря на значительное количество исследований, к настоящему времени, по мнению Key J. M. M. и соавторов [5], не выработана общепринятая методика предварительной очистки образцов для анализа $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Возможно, это связано с недоучетом таких фундаментальных факторов, как структурно-химическое разнообразие органики, участие матрицы в генерации CO₂ в результате кинетических реакций и т. д. Корректное определение $\delta^{13}\text{C}_{\text{карб}}$ значительно усложняется при повышении отношения $C_{\text{орг}}/C_{\text{карб}}$, что характерно для озерных осадков. Данное исследование представляет предварительные результаты изучения изменений $\delta^{13}\text{C}$ в донных осадках термального озера при последовательном разложении H₃PO₄ в течение 2 ч, 24 ч и 7 дней. На примере отдельных образцов показано изменение $\delta^{13}\text{C}$ во времени и после обработки HCl и H₂O₂.

Объект исследования

Кальдера вулкана Узон является одной из пяти крупных кальдерных структур Восточно-Камчатского пояса и представляет западную (преобладающую) часть Узон-Гейзерной депрессии [15, 16, 19]. Озеро Фумарольное (N54°30'7.40" E159°59'16.85") образовалось на месте нескольких крупных фреатических воронок (рис. 1). На дне и в стенках воронок происходит разгрузка перегретых Na-Cl вод. Большая группа источников сосредоточена на площадке Грязевой (озерко IV).

Разрез донных отложений озерка IV оз. Фумарольное очень неоднороден по составу, что свидетельствует о разнообразии и временной изменчивости физико-химических параметров обстановки в процессе его формирования. На основании изучения минерального состава сделан вывод о том, что изначально озерко IV представляло собой грязевой котел с сульфидсодержащими растворами. Затем при снижении уровня воды и выведении донных отложений на поверхность произошло их окисление. Последовавший фреатический взрыв привел к перекрытию окисленных отложений восстановленным веществом нижних горизонтов котла. Далее обстановка осадконакопления сначала соответствовала источнику с развивающимся вокруг грифона циано-бактериальным сообществом, затем сменилась обстановкой мелководного озерка, аналогичной современной. В осадке наблюдаются два слоя пирокластического материала от извержений недалеко расположенных вулканов. Осадок в верхней части сложен преимущественно диатомовыми илами с большим количеством глинистых минералов (рис. 2) [19]. В веществе донного осадка присутствует как органическое вещество, так и небольшое количество кальцита, сформировавшегося в узких (~2 см) горизонтах и составляющего в них до 15–18 мас%. Механизм формирования кальцита и источник углерода в нем остается дискуссионным, поскольку pH поверхностной воды колеблется от 4 до 5.5, при котором формирование карбона-

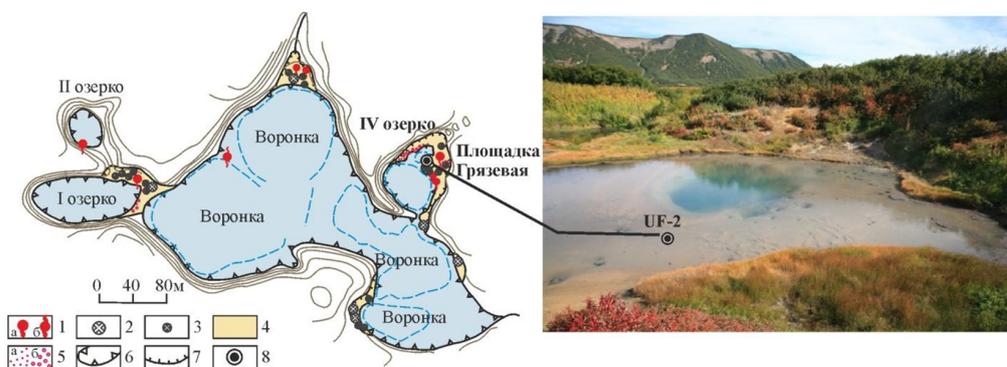


Рис. 1. Схема озера Фумарольное, береговых термальных площадок [по 16, с дополнениями] и место отбора колонки донного осадка: 1 – термальные источники (а – водяные воронки с видимым стоком, б – выходы из трещины или высачивания); 2 – водяной бессточный котел; 3 – грязевой котел; 4 – парящие площадки; 5 – мелкие кипящие грифоны (а – мелкие водяные котлы, б – грязевые котлы); б – контур водной поверхности озера; 7 – контур термальных площадок; 8 – место отбора колонки донных отложений

Fig. 1. Schematic plan of the Lake Fumarolnoe and thermal sites on its shores [according to 16, with additions], and the sampling point of the bottom sediment core. Arbitrary notes: (1) thermal springs: (a) water craters with visible downflow, (b) outlets from a crack or an outcrop; (2) endorheic water pot; (3) mud pot; (4) streaming sites; (5) small boiling gryphons: (a) small water pots, (b) mud pots; (6) contour of the lake water surface; (7) contours of thermal sites; (8) sampling point of the bottom sediment core

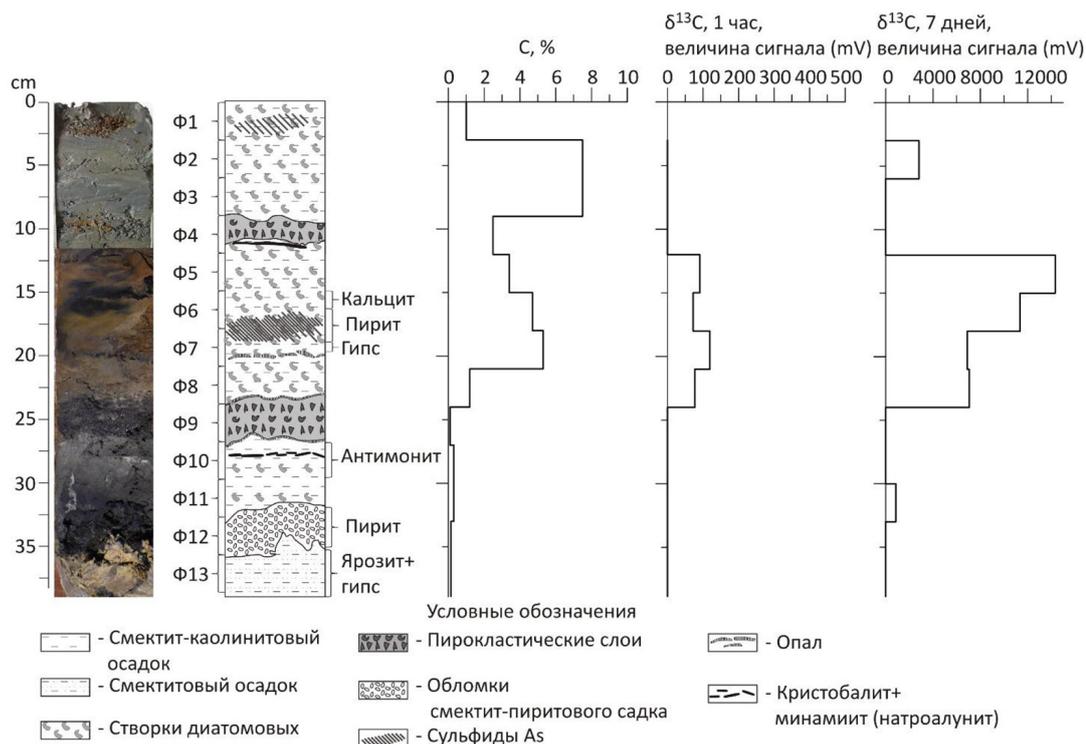


Рис. 2. Фотография и схема колонки донного осадка IV озера оз. Фумарольное с указанием горизонтов отложения минералов, распределением углерода и величины сигнала (mV) при анализе $\delta^{13}\text{C}$

Fig. 2. Imaged and schematic representation of the bottom sediment core of the minor lake IV (Lake Fumarolnoe), with indicated horizons of deposited minerals, distribution of carbon and signal magnitude (mV) obtained during the analysis of $\delta^{13}\text{C}$

та возможно главным образом при участии микроорганизмов [20]. В данной работе представлены результаты методических исследований особенностей определения изотопного состава углерода карбонатов и органического вещества в донных отложениях оз. Фумарольное. Для сравнения были взяты также образцы торфа из ореола рассеяния Урского хвостохранилища, заведомо не содержащие карбонатов и имеющие pH поровых растворов <3 [8].

Методы исследования и образцы

Колонка осадка (39 см) отобрана недалеко от берега ($N54^{\circ}30'7.40''$ $E159^{\circ}59'16.85''$) вблизи небольшой воронки (рис. 2) с помощью цилиндрического пробоотборника из нержавеющей стали с вакуумным затвором конструкции НПО «Тайфун» (диаметр 82 мм, длина 40 см). Верхние жидкие, насыщенные водой, слабо консолидированные слои осадка (0–10 см) опробованы дополнительно с применением алюминиевого цилиндра. Вещество колонки на месте упаковывали в герметичную пленку, доставляли в лабораторию [19].

В потоке рассеяния Урского хвостохранилища были отобраны две пробы (массой 3–4 кг) органосодержащего вещества болотных кочек, относящихся к осоковому типу. Отбор проб производился на двух участках: ближняя зона потока рассеяния, покрытая отходами переработки первичных руд, на расстоянии 10 м от отвала (образец NOM-1); ближняя зона пото-

ка рассеяния, покрытая отходами руд зоны окисления на расстоянии 12 м от отвала (образец NOM–II). Образцы взяты на глубине 30 см от поверхности, были помещены в пластиковые контейнеры с герметично закрывающейся крышкой и таким образом транспортировались в лабораторию [8].

Главные минералы, слагающие осадок оз. Фумарольное, были диагностированы с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН 4, Cu-анод) в ИГМ СО РАН. Состав и микроморфология минералов исследованы на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TescanOrsayHolding) с системами микроанализа AztecEnergy/INCA Energy 450+ XMax 80 и INCAWave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd), позволяющими изучать наноразмерные частицы.

Содержание углерода определяли на CHNS-анализаторе varioMICROcube фирмы Elementer (Германия).

Фазовый состав кристаллических веществ и структурное состояние исследуемых объектов определяли методом порошковой рентгеновской дифрактометрии, которая также позволяет устанавливать количественные соотношения фаз, характеристики тонкой кристаллической структуры и кристаллохимические особенности дисперсных большей частью плохо окристаллизованных минералов. Рентгеновские исследования проводили на порошковом дифрактометре ARLX'TRA фирмы «ThermoFisherScientific (Ecublens) SARL», Швейцария, (излучение CuK_α). Дифракционные картины отсканированы в диапазоне 2θ от 2° до 55° с шагом 0.05° , время сканирования в точке 5 с. Для регистрации карбонатов была проведена съемка дифрактограмм в диапазоне углов 2θ от 28° до 34° градусов с шагом 0.01° , время сканирования в точке 10 с.

Диагностика состояния минеральных объектов (аморфного и кристаллического), определение формы вхождения и типа «воды» в них проведены методом ИК-спектроскопии. Спектры записывались на ИК Фурье-спектрометре VERTEX70 FTIR фирмы Брукер. Образцы для ИК-спектроскопии готовили методом прессования таблеток с КВг. Спектры матрицы КВг и атмосферы вычитали из регистрируемого спектра в программном пакете OPUS. Для удаления кристаллизационной воды и уточнения природы ОН колебаний в ИК-спектре была проведена термическая обработка образцов в таблетках КВг до 400°C в течение 30 мин.

Изначально $\delta^{13}\text{C}$ определялось во всех пробах колонки донного осадка оз. Фумарольное без обработки реагентами. Для исследований влияния реагентов на изменение $\delta^{13}\text{C}$ были выбраны образцы Ф6 и Ф11 из колонки оз. Фумарольное и образцы NOM–I и NOM–II из потока рассеяния Урского хвостохранилища. Вещество в количестве 0.5 г помещали в тефлоновые стаканчики и малыми порциями добавляли 10 % HCl в количестве 3 мл. Вещество нагревали, не доводя до кипения, в течение 30 мин до прекращения видимой реакции, затем остужали и промывали дистиллированной водой. Вещество отделяли от раствора центрифугированием и сушили. Сухой остаток взвешивали для определения потерь. В параллельной пробе 0.5 г вещества помещали в тефлоновые стаканчики и малыми порциями добавляли 30 % H_2O_2 в количестве 6 мл; нагревали, не доводя до кипения в течение 1 ч, добавляя H_2O_2 до прекращения видимой реакции; затем остужали и промывали дистиллированной водой. Вещество отделяли от раствора центрифугированием. Сухой остаток взвешивали.

Для анализа $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в различных карбонатах используется дифференциальное по времени разложение в зависимости от растворимости минерала [18]. Для наиболее распространен-

ных в осадках смесей карбонатов – кальцита, доломита-анкерита, сидерита – выбрана следующая последовательность и длительность реакции H_3PO_4 : измерение через 2 ч реакции, продувка; измерение через 24 ч, продувка; измерение через 7 дней. Изотопный состав $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах и $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества определялся на масс-спектрометре FINNIGAN MAT-253 с приставкой GasBench II для анализа изотопов углерода в карбонатах в проточном (чистый He) режиме и с приставкой Flash EA 1112. Изотопные значения $\delta^{13}\text{C}$ приводятся относительно стандарта V-PDB. Точность определения $\delta^{13}\text{C}$ составляла ± 0.1 ‰, $\delta^{18}\text{O} \pm 0.1$ ‰.

Результаты и обсуждение

Донные отложения оз. Фумарольного представляют слоистые осадки. Слои различаются по цвету, плотности, гранулометрическому и минеральному составу (рис. 2) [19]. Основная часть разреза сложена преимущественно каолинитом (преобладает) и смектитом, створками диатомовых водорослей и пиритом. В веществе встречаются обломки вулканических пород и отдельные минералы, из которых рентгенофазовым анализом надежно диагностируются плагиоклаз, кварц, небольшое количества цеолитов и минералы группы ярозита. Пирит в виде фрамбоидов и россыпи мелких кристаллов распределен в веществе неравномерно. Некоторые интервалы обогащены натечным пиритом, который отличается повышенными содержаниями As. Два интервала обогащены сульфидами мышьяка (реальгар и/или аурипигмент) (рис. 2). Среди мышьяковых минералов установлено повышенное содержание пирита и ниже расположен слой с высоким содержание гипса.

Отдельно следует отметить наличие слоев, сложенных преимущественно пирокластическим материалом. Доминируют обломками плагиоклазовых пород, часто со значительным количеством Ti-магнетита. Наблюдаются крупные (200–300 мкм) кристаллы пироксена. В веществе также установлено значительно количество фрамбоидального пирита, небольшое количество створок диатомовых водорослей, смектита, каолинита и цеолита. Под каждым пирокластическим слоем обнаружены плотные пластинчатые выделения, состоящие из кристобалита и минамиита (современное название минерала – натроалунит). Под вторым пирокластическим слоем наблюдается слой, обогащенный сферолитами антимонита. Нижняя часть разреза обогащена пиритом, а ниже 35 см – ярозитом (рис. 2).

Кальцит в разрезе установлен минералогическими методами только в единственном слое (Ф6), выше нижнего слоя, обогащенного сульфидами мышьяка. Минерал наблюдается при исследовании образцов на сканирующем микроскопе в виде мелких (не более 50 мкм) агрегатов.

Содержание углерода в разрезе колеблется от 0.15 до 7.5 % (рис. 2, табл. 1), и самые высокие содержания установлены в верхней части колонки. На уровне первого пирокластического слоя содержание снижается до 2.5 %, между пирокластическими слоями увеличивается максимум до 5.3 % и во втором пирокластическом слое составляет только 0.1 %, не превышая ниже по разрезу 0.3 %.

Анализ изотопов углерода в колонке донных отложений оз. Фумарольное показал, что при последовательном выщелачивании H_3PO_4 вещества, не обработанного реагентами, CO_2 выделялся в небольшом количестве (после 2 ч обработки) из материала, расположенного в узком интервале, между двумя пепловыми слоями (Ф5-Ф8) и на порядок больше после 7 дней обработки (рис. 2). $\delta^{13}\text{C}_{2 \text{ часа}}$ увеличивается вниз по разрезу от -32.1 ‰ в слое Ф5 до -30.7 ‰ в слое

Таблица 1. Содержание углерода (C, мас%), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) и в $\delta^{18}\text{O}$ (‰) в CO_2 , выделившемся при разложении осадка оз. Фумарольное ортофосфорной кислотой (H_3PO_4)Table 1. The content of carbon (C, wt%), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (‰) in CO_2 released during the decomposition of Lake Fumarolnoe sediment from phosphoric acid (H_3PO_4)

Номер пробы	Интервал, см	C, %	Сигнал	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	Сигнал	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
			1 ч			7 дней		
Ф2	3–6	7.5				2816	-28.5	11.4
Ф5	12–15	3.4	91	-32.1±0.4	7.2±0.1	14329	-32.3	10.0
Ф6	15–18	4.7	72	-31.5±0.3	7.5±0.3	11348	-31.9	9.5
Ф7	18–21	5.3	119	-31.1±0.1	8.0±0.5	6887	-31.2	10.5
Ф8	21–24	1.2	77	-30.7±0.5	8.7±0.3	7067	-31.3	10.5
Ф11	30–33	0.3				852	-24.7	12.2

Ф8 (табл. 1). $\delta^{13}\text{C}_{7\text{ дней}}$ имеет в указанных слоях очень близкие значения. Кроме того, величина $\delta^{13}\text{C}_{7\text{ дней}}$ зафиксирована также и в слоях Ф2 и Ф11, где значения заметно отличаются и составляют -28.5 и -24.7 ‰ соответственно. В слое Ф6 минералогическими методами был выявлен кальцит, однако данные определения $\delta^{13}\text{C}$ не выделяют данный слой из выше- и нижележащих (табл. 1).

После обработки вещества пробы Ф6 H_2O_2 в течение 2 ч выделения CO_2 не установлено (табл. 2). После обработки H_2O_2 , через 24 ч зафиксировано выделение CO_2 в небольшом количестве, а $\delta^{13}\text{C}_{24\text{ часа}}$ составило -22.1 ‰. $\delta^{13}\text{C}_{7\text{ дней}}$ после обработки H_2O_2 резко отличается от исходного $\delta^{13}\text{C}_{7\text{ дней}}$ и равняется -2.6 ‰, таким образом, различие составило 28.9 ‰. После обработки пробы Ф6 HCl значения $\delta^{13}\text{C}_{2\text{ часа}}$, $\delta^{13}\text{C}_{24\text{ часа}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{7\text{ дней}}$ оказались ближе значениям, установленным в необработанном веществе, и составили -30.4, -30.3 и -28.3 ‰, но тем не менее через 2 и 24 ч выше на 1.1 ‰, а через 7 дней – на 3.2 ‰. При этом $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, полученное после окисления кислородом, составляет -29.9 ‰, следовательно, CO_2 , выделяющийся при взаимодействии H_3PO_4 с веществом, имеет чуть более легкий изотопный состав углерода, чем органическое вещество в целом (табл. 2).

В необработанном образце Ф11 выделение CO_2 при реакции с H_3PO_4 было установлено через 7 дней и $\delta^{13}\text{C}$ составило -24.7 ‰ (табл. 2). После обработки H_2O_2 в течение 2 ч выделение CO_2 не установлено. Но в веществе, обработанном H_2O_2 , через 24 ч выделился CO_2 с $\delta^{13}\text{C}$ -10.3 ‰, а через 7 дней с $\delta^{13}\text{C}$ -7.05 ‰, что на 17.65 ‰ выше, чем $\delta^{13}\text{C}_{7\text{ дней}}$ до обработки. После выщелачивания вещества HCl значение $\delta^{13}\text{C}_{24\text{ часа}}$ составило -15.8 ‰, а $\delta^{13}\text{C}_{7\text{ дней}}$ – -18.9 ‰, что на 5.8 ‰ больше, чем $\delta^{13}\text{C}_{7\text{ дней}}$ до обработки. $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$, полученное после окисления кислородом, составляет -28.2 ‰, что очень отличается от значений $\delta^{13}\text{C}$, полученных при выщелачивании H_3PO_4 (табл. 2).

Данные о изотопном составе углерода, полученные после обработки вещества H_2O_2 , могут быть интерпретированы в пользу присутствия в веществе карбонатов, более устойчивых, чем кальцит, если пользоваться методикой последовательной экстракции [18]. Поэтому были предприняты дополнительные исследования на примере образца Ф6. В этом горизонте установлен кальцит и можно было бы ожидать присутствие и других карбонатов.

Таблица 2. Содержание углерода (С, мас%), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) в CO_2 , выделившемся при разложении осадка оз. Фумарольное ортофосфорной кислотой (H_3PO_4) и торфяного вещества из потока рассеяния Урского хвостохранилища без обработки реагентами и после выщелачивания перекисью водорода ($+\text{H}_2\text{O}_2$) и соляной кислотой ($+\text{HCl}$); и $\delta^{13}\text{C}$ (‰) в CO_2 в веществе образцов при окислении кислородом (O_2)

Table 2. The content of carbon (C, wt%), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) in CO_2 released during the decomposition of the sediment of the Lake Fumarolic orthophosphoric acid (H_3PO_4) and peat matter from the dispersion train of the Ursk tailing dump without treatment with reagents and after leaching with hydrogen peroxide ($+\text{H}_2\text{O}_2$) and hydrochloric acid ($+\text{HCl}$); and $\delta^{13}\text{C}$ (‰) in CO_2 in the sample during oxidation with oxygen (O_2)

№ образца (потери,%)	С, %	Метод определения	Время	Величина сигнала, mV	$\delta^{13}\text{C}$
Ф6	4.7	H_2PO_4	2 ч	72	-31.5
		-//-	7 дней	11348	-31.9
Ф6 + H_2O_2 (41)	н.д.	-//-	2 ч	нет сигнала	-
		-//-	24 ч	254	-22.1
		-//-	7 дней	298	-2.6
Ф6 + HCl (25)	н.д.	-//-	2 ч	98	-30.4
		-//-	24 ч	627	-30.3
		-//-	7 дней	626	-28.3
		O_2		4418	-29.9
Ф11	0.3	H_2PO_4	2 ч	нет сигнала	-
		-//-	24 ч	852	-24.7
Ф11+ H_2O_2 (23)	н.д.	-//-	2 ч	нет сигнала	-
		-//-	24 ч	83	-10.3
		-//-	7 дней	220	-7.05
Ф11+ HCl (17)	н.д.	-//-	2 ч	нет сигнала	-
		-//-	24 ч	98	-15.8
		-//-	7 дней	222	-18.9
		O_2		1960	-28.2
НОМ-I	36.8	H_2PO_4	2 час	721	-28.2
		-//-	24 часа	2578	-28.8
		-//-	7 дней	2844	-26.3
		O_2		5895	-26.9
НОМ-II	36.4	H_2PO_4	2 ч	681	-28.8
		-//-	24 ч	1828	-27.2
		-//-	7 дней	1896	-23.8
		O_2		14182	-26.7

Примечание: н. д. – нет данных.

По данным дифрактометрии и ИК-спектроскопии (рис. 3, 4), в образце Ф6 зафиксированы смектит (+органика), каолинит, плагиоклаз, гипс. Рефлексы смектита характерны для напитанных органикой образцов [21]. Для дополнительной регистрации карбонатов была проведена съемка дифрактограммы в диапазоне углов 2 тета 28–34 градусов с шагом 0.01° (рис. 3). Наблюдаемые рефлексы были малоинтенсивными, на уровне фона, предполагаемые рефлексы карбонатов совпадали с рефлексами каолинита, плагиоклаза, гипса, смектита. Таким образом, диагностировать присутствия карбоната в веществе не удалось.

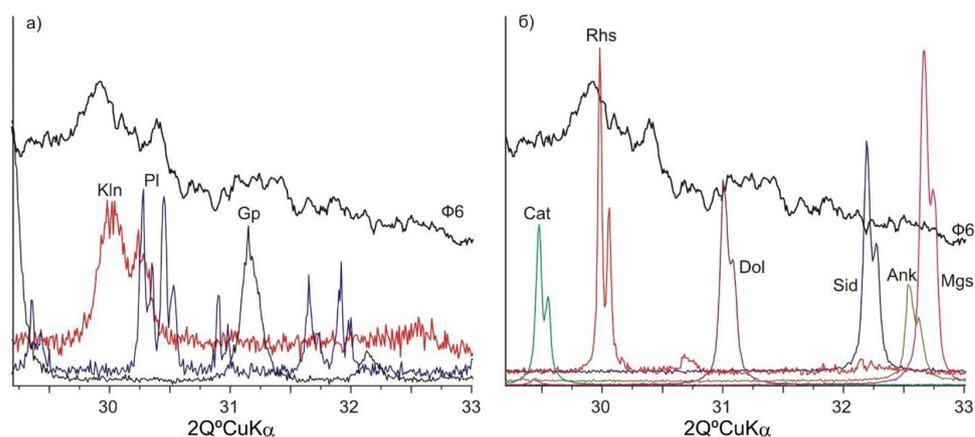


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм образца Ф6 в области основных рефлексов карбонатов и (а) эталонные дифрактограммы минералов, встречающихся в осадке (Kln – каолинит; Gp – гипс; Pl – плагиоклаз), и (б) карбонатов (Cal – кальцит; Rhs – родохрозит; Dol – доломит, Sid – сидерит, Ank – анкерит, Mgs – магнезит)

Fig. 3. Fragments of diffractograms of sample F6 in the region of the main reflections of carbonates and (a) reference diffractograms of minerals occurring in the sediment (Kln – kaolinite; Gp – gypsum; Pl – plagioclase), and (b) carbonates (Cal – calcite; Rhs – rhodochrosite; Dol – dolomite, Sid – siderite, Ank – ankerite, Mgs – magnesite)

ИК-спектр образца Ф6 приведен на рис. 4. Наблюдаемые полосы в спектрах являются характерными для каолинита и смектита [21, 22]. В диапазоне волновых чисел 1400–1460 cm^{-1} – области основной полосы карбонатов – зарегистрировано небольшое плечо, которое могло бы указывать на незначительное следовое количество карбоната $\ll 1\%$ (рис. 4, вставка). Но данное плечо может быть обусловлено наличием органической компоненты. В диапазоне волновых чисел 1400–1800 cm^{-1} регистрируются деформационные колебания ОН-групп около 1640 cm^{-1} , деформационные колебания метиленовых и метильных групп в молекулах гуминовых кислот в области 1380–1480 cm^{-1} , валентные колебания С=C-групп или Н-связанных карбонильных С=О-групп в области 1630 cm^{-1} , а также валентные колебания карбоксильных групп С=О при 1710 cm^{-1} [22–25]. Валентные колебания СН-групп зафиксированы при 2854, 2925 и 2962 cm^{-1} (плечо). Для уточнения природы ОН-колебаний был проведен отжиг в таблетке КВг при 400 °С; помимо удаления кристаллизационной воды смектита был зафиксирован большой выход CO_2 – полоса 2338 cm^{-1} (рис. 2, кривая 2). При отжиге наблюдалось изменение соотношения полос валентных колебаний (Si, Al), O, не характерное при более высокотемпературной термической обработке диатомей [26].

Для сравнения проведены эксперименты по выщелачиванию H_3PO_4 торфяного вещества Урского хвостохранилища. Тут природное детритовое вещество в течение более 80 лет контактировало с кислыми дренажными растворами и нахождение карбонатов исключено. При взаимодействии H_3PO_4 с веществом выделяется CO_2 на всех этапах эксперимента – через 2 ч, 24 ч и 7 дней. Также установлено увеличение значения $\delta^{13}\text{C}$ выделившегося CO_2 в зависимости от времени взаимодействия с реагентом (табл. 2): NOM-I – с -28.2 до -26.3% ; NOM-II – с -28.8 до -23.8% . При этом $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ в обоих образцах составил -26.9% .

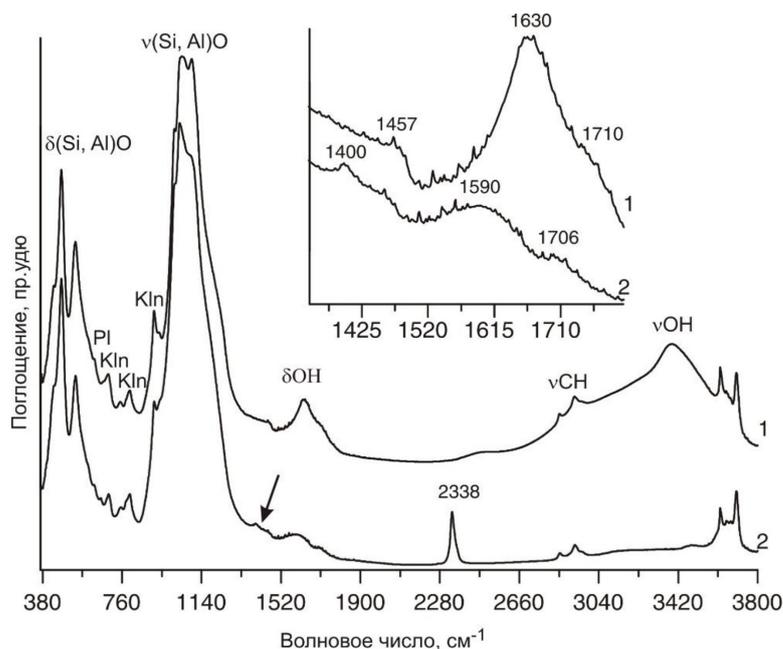


Рис. 4. Инфракрасные спектры образца Ф6: исходного (1) и отожженного в таблетке KBr при 400 °C (2). На вставке – фрагменты ИК- спектров в области валентных колебаний CO_3^{2-} ионов, C=O-, C=C-связей и деформационных колебаний C-H и O-H связей

Fig. 4. Infrared spectra of sample F6: initial (1) and annealed in a KBr pellet at 400 °C (2). The inset shows fragments of IR spectra in the region of stretching vibrations of CO_3^{2-} ions, C = O-, C = C-bonds and bending vibrations of C-H and O-H bonds

Заключение

В донных отложениях оз. Фумарольное без предварительной обработки вещества установлено выделение CO_2 при реакции вещества с ортофосфорной кислотой преимущественно в осадке, расположенном между пепловыми слоями. $\delta^{13}\text{C}$ двуокиси углерода совпадает с изотопным составом нефти кальдеры Узон. По данным Г. А. Карпова, признаки нефти в пределах кальдеры Узон установлены на трех термальных площадках оз. Фумарольное [15]. Нафтидо-проявления кальдеры влк. Узон характеризуются тяжелыми малосмолистыми нефтями: в их составе преобладают углеводороды, причем насыщенных структур почти в два раза больше (57–58 %), чем ароматических (30–32 %).

Очень важным и, возможно, диагностическим признаком является то, что при выщелачивании необработанного вещества, расположенного между пепловых слоев (рис. 2), изотопный состав углерода со временем почти не изменяется. Как показали эксперименты с выщелачиванием торфяного вещества, которое имеет сложный групповой состав (водорастворимые соединения – ~20 %, битумы 3–5 %, фульвовые кислоты – 7.5–11 %, гуминовые кислоты – 30–35 %, легкогидролизующиеся соединения – 3–6 %, трудногидролизующиеся соединения – ~12 %, нерастворимый остаток – 15–18 %), изотопный состав со временем выщелачивания становится более тяжелым.

Предварительная обработка вещества осадка соляной кислотой привела к заметному увеличению $\delta^{13}\text{C}$. При использовании HCl из материала удаляются легкогидролизующиеся и водо-

растворимые вещества, которые, вероятно, имеют более легкий изотопный состав углерода. Но самые большие изменения изотопного состава были зафиксированы после обработки вещества перекисью водорода. В образцах Ф6 и Ф11, обработанных H_2O_2 , через 2 ч выход CO_2 не установлен. Но через 24 ч и 7 дней выделившийся CO_2 имел намного более тяжелый изотопный состав углерода (табл. 2). Количество же выделяющегося CO_2 значительно уменьшилось, о чем можно судить по снижению величины сигнала (табл. 2). Какие процессы приводят к такому резкому фракционированию изотопного состава углерода, еще предстоит выяснить.

Известно большое количество способов приготовления фосфорнокислых катализаторов, где используется ортофосфорная кислота. В качестве носителя предлагались пемзы, глинистые минералы, диатомит, цеолиты и т. д. При использовании в качестве носителя алюмосиликатов для большей эффективности его предварительно обрабатывают горячей серной кислотой. Для активации используется также и HCl [27]. Следовательно, минералы осадка в совокупности с ортофосфорной кислотой будут являться катализатором окисления органических соединений, а возможно, и более сложных превращений. Известно, что CO_2 – продукт не только каталитического окисления углеводородов, но и синтеза [28]. Наиболее вероятным представляется механизм декарбоксилирования [29]. Следует также уточнить, что осадок содержит пирит, который окисляется под действием H_2O_2 , и некоторое количество сульфатов железа, неизбежно сформировавшихся при высушивании и частичном окислении осадка. Следовательно, при выщелачивании подобного вещества будет происходить формирование реактива Фентона, который, как известно, не только способствует окислению органических соединений, но и участвует в более сложных реакциях.

Не до конца ясно, возможно ли присутствие в веществе осадка малых количеств устойчивых карбонатов, например магнезита. Или есть вероятность его формирования в ходе обработки вещества перекисью водорода? Важно, что при исследованиях изотопного состава в осадках не был диагностирован кальцит, хотя при отборе он присутствовал в колонке. Не исключено, что при хранении вещества и окислении тонкодисперсных сульфидов кислородом воздуха минерал мог разложиться при взаимодействии с сульфатными растворами с образованием гипса.

Таким образом, в изученном веществе донного осадка оз. Фумарольное CO_2 выделяется из органического вещества при реакции с H_3PO_4 как до обработки HCl и H_2O_2 , так и после нее. После обработки образцов HCl значения $\delta^{13}\text{C}$ изменяются от 1 до 3 ‰, что вполне можно учесть при проведении исследований. Однако после обработки образцов H_2O_2 и реакции с H_3PO_4 изотопный сигнал появляется только при длительности реакции 24 ч и 7 дней, причем с резким изменением изотопного сигнала на величину до 26 ‰, что указывает на существенную трансформацию С-содержащего остаточного после очистки вещества, и это необходимо учитывать при проведении С-О-изотопного анализа при повышенных температурах и длительной реакции.

Благодарности / Acknowledgements

Работа выполнена в рамках госзадания ИГМ СО РАН им. В. С. Соболева и в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН.

This work was carried out within the framework of the state assignment of the I.G. V.S. Sobolev and at the Center for Collective Use of Multielement and Isotope Research, IGM SB RAS.

Список литературы / References

1. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Москва: Недра, 1968. 226 с. [Galimov E. M. Geochemistry of stable carbon isotopes. Moscow: Nedra, 1968. 226 p. (In Russ.)]
2. Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир. 1983. 200 с. [Hefs J. Geochemistry of stable isotopes. Moscow: Mir, 1983. 200 p. (In Russ.)]
3. McCrea J. M., On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *The Journal of chemical physics* 1950. Vol. 18(6), P. 849–857.
4. Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H.A., Urey H.C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol Soc Am Bull.* 1953. Vol. 64(11), P. 1315–1326.
5. Key Jr M.M., Smith A.M., Phillips N.I., Jeffrey S. Forrester J.S. Effect of removal of organic material on stable isotope ratios in skeletal carbonate from taxonomic groups with complex mineralogies. *Rapid Commun Mass Spectrom* 2020. Vol. 34, P. 8901.
6. Midwood A.J. and Boutton T.W. Soil carbonate decomposition by acid has little effect on the $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter. *Soil Biol. Biochem* 1998. Vol. 30, P. 1301–1307.
7. Taran O.P., Boltenev V.V., Ermolaeva N.I., Zarubina E.Y., Delii I.V., Romanov R.E., Strakhovenko V.D. Relations between the Chemical Composition of Organic Matter in Lacustrine Ecosystems and the Genesis of Their Sapropel. *Geochemistry International* 2018. Vol. 56(3), P. 256–265.
8. Myagkaya I.N., Saryg-ool B. Yu., Surkov O.N., Zhmodik S.M., Lazareva E.V., Taran O.P. Natural Organic Matter from the Dispersion Train of Gold Sulfide Tailings: Fraction Compositions and Speciation of Elements. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 2020. Vol. 21(1), geochem 2020–052.
9. Taran O.P., Skripnikov A.M., Ionin V.A., Kaigorodov K.L., Krivonogov S.K., Dobretsov N.N., Dobretsov V.N., Lazareva E.V., Kruk N.N. Composition and Concentration of Hydrocarbons of Bottom Sediments in the CHPP-3 Diesel-Fuel Spill Zone at AO NTEC (Norilsk, Arctic Siberia). *Contemporary Problems of Ecology* 2021. Vol. 14(4), P. 335–355.
10. Fernandes M. and Krull E. How does acid treatment to remove carbonates affect the isotopic and elemental composition of soils and sediments? *Environ. Chem.* 2008. Vol. 5, P. 33–39.
11. Ramnarine R., Voroney R.P., Wagner-Riddle C., Dunfield. K.E. Carbonate removal by acid fumigation for measuring the $\delta^{13}\text{C}$ of soil organic carbon. *Can. J. Soil Sci* 2011. Vol. 91, P. 247–250.
12. Pasquier V., Sansjofre P., Lebeau O., Liorzou C., Rabineau M. Acid digestion on river influenced shelf sediment organic matter: Carbon and nitrogen contents and isotopic ratios. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2018. Vol. 32(2), P. 86–92.
13. Brodie CR, Leng MJ, Casford J, Kendrick CP. Evidence for bias in C and N concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ composition of terrestrial and aquatic organic materials due to pre-analysis acid preparation methods. *Chem. Geol.* 2011. Vol. 282, P. 67–83.
14. Chaduteau C., Ader M., Lebeau O., Landais G., Busigny V. Organic matter removal for continuous flow isotope ratio mass spectrometry analysis of carbon and oxygen isotope compositions of calcite or dolomite in organic-rich samples. *Limnology and Oceanography: Methods* 2021. Vol. 9, P. 523–539.
15. Dobretsov N.L., Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Bryanskaya A.V., et al. Geological, hydrogeochemical, and microbiological characteristics of the «oil site» of the Uzon caldera (Kamchatka). *Russian Geology and Geophysics* 2015. Vol. 56(1–2), P. 39–63.

16. Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование / Ред. С. И. Набоко. Л.: Недра, 1974. 178 с. [Volcanism, Hydrothermal Process and Ore Formation, L.: Nedra, 1974. 178 p. (In Russ.)]
17. Solotchina E. P., Solotchin P. A., Zhdanova A. N., Bezrukova E. V., Shtok O. Late pleistocene-holocene sedimentation in lakes of central Eransbaikalia: implications for climate and environment changes. *Russian Geology and Geophysics* 2018. Vol. 59(11), P. 1419–1432.
18. Al-Aasm I.S., Taylor B. E., South B. *Chemical Geology* 1990. Vol. 80, P. 119–125.
19. Kirichenko I. S., Lazareva E. V., Zhmodik S. M., Belyanin D. K., Miroshnichenko L. V. Modern mineral formation in the thermal lake Fumarolnoe (the Uzona caldera, Kamchatka) is the key to paleoreconstruction. *Geology of Ore Deposits* 2019. Vol. 61(8), P. 1–9.
20. Лазарева Е. В., Анисимова Н. С., Брянская А. В., Огородникова О. Л., Жмодик С. М., Особенности минералообразования в микробных сообществах, развивающихся по изливу источника Термофильный (кальдера Узон, Камчатка). Труды Кроноцкого государственного биосферного заповедника. Вып. 2. Отв. ред. В. И. Мосолов. Петропавловск-Камчатский: Камчатпресс, 2012. С. 143–156. [Lazareva, E.V., Anisimova, N.S., Bryanskaya, A.V., Ogorodnikova, O.L., Zhmodik, S.M., Peculiarities of mineral formation in microbial communities in the Termofilny spring (Uzon caldera, Kamchatka), in: Mosolov, V.I. (Ed.), Trans. Kronotsky State Biospheric Reserve. Petropavlovsk-Kamchatskii: Kamchatpress, 2012. I. 2, P. 143–156. (In Russ.)]
21. Palchik N. A., Moroz T. N., Miroshnichenko L. V., Artamonov V. P. Crystal Chemistry of Carbonates and Clay Minerals from Bottom Sediments of Okhotskoe Sea as an Indicator of Climate Change. In: Votyakov S., Kiseleva D., Grokhovsky V., Shchapova Y. (eds) *Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation*. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. 2020. P. 161–168.
22. Орлов Д. С., Осипова Н. Н. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. М.: МГУ, 1988. 89 с. [Orlov D.S., Osipova N.N. Infrared spectra of soils and soil components. Moscow: Moscow State University, 1988. 89 p. (In Russ.)]
23. Gostishcheva M. V., Belousov M. V., Yusubov M. S., Dmitruk S. E., Ismatova R. R. Comparative IR spectral characteristics of humic acids from peats of different origin in the Tomsk area. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 2009. Vol. 43(7), P. 418–421.
24. Ishiwatari R. Infrared absorption band at 1540 cm⁻¹ of humic acid from a recent lake sediment. *Geochemical Journal* 1967. Vol. 1, P. 61–70.
25. Li L., Zhao Z., Huang W., Peng P., Sheng G., Fu J. Characterization of humic acids fractionated by ultrafiltration. *Organic Geochemistry* 2009. Vol. 35, P. 1025–1037.
26. Chaisena A., Rangriwatananon K. Effects of thermal and acid treatments on some physicochemical properties of lampang diatomite. *Suranaree J. Sci. Technol* 2004. Vol. 11, P. 289–299.
27. Далин М. А., Мамедова В. М., Мангасарян Н. А., Левина Т. Я., Путникова Н. Т. Фосфорнокислые катализаторы в промышленных процессах переработки низкомолекулярных олефинов. Серия «Нефтехимия и сланцепереработка»/ ЦНИИТЭнефтехим. Москва, 1978. 30 с. [Dalín M. A., Mamedova V. M., Mangasaryan N. A., Levina T. Ya., Putnikova N. T. Phosphate catalysts in industrial processes for the processing of low molecular weight olefins. Series «Petrochemistry and oil shale processing», 1978. 30 p. (In Russ.)]

28. Кузнецов В.И. Развитие каталитического органического синтеза. М.: Наука, 1964. 400 с. [Kuznetsov V.I. Development of catalytic organic synthesis. Moscow: Science, 1964. 400 p. (In Russ.)]

29. Губен-Вейль. Методы органической химии. Том II. Издание 2-е, стереотипное. М.: Химия, 1967. 1032 с. [Guben-Weil. Methods of organic chemistry, Moscow, 1967. 1032 p. ((In Russ.)]