Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University

Chemistry

2022 15 (2)

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

2022 15(2)

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

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

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

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

Учредитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ)

Главный редактор: *Б.Н. Кузнецов*. Редактор *И.А.Вейсиг*. Корректор *Т.Е. Бастрыгина*. Компьютерная верстка *Е.В. Гревцовой*

№ 2. 16.06.2022. 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, 82a.

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 17.05.2022. Формат 84х108/16. Усл. печ. л. 11,5. Уч.-изд. л. 11,0. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 15830.

Возрастная маркировка в соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ: 16+

CHIEF EDITOR

Boris N. Kuznetsov, Doctor of Chemistry, Professor. Head of Scientific Direction of Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS". Professor of Siberian Federal University

EDITORIAL BOARD

- N.V. Chesnokov, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- L.K. Altunina, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia;
- N.G. Bazarnova, Altai State University, Barnaul, Russia;
- V.M. Denisov, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- Z.R. Ismagilov, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science SB RAS, FRC CCC SB RAS, Kemerovo, Russia;
- S.V. Kachin, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- S.D. Kirik, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- A.B. Lavrenov, Center of New Chemical Technologies, FRS BIC SB RAS, Omsk, Russia;
- V.A. Likholobov, Federal Research Center "Boreskov Institute of Catalysis" SB RAS, Novosibirsk, Russia;
- Yu.L. Mikhlin, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- A.I. Rubaylo, Institute Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.V. Ryazanova, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Sobyanin, Federal Research Center "Boreskov Institute of Catalysis" SB RAS, Novosibirsk, Russia:
- V.E. Tarabanko, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- 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, FRC KSC 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

Vladimir Yu. Vinogradov and Alexander M. Kalinkin Effect of Carbonization and Mechanical Activation of Coprecipitated Gadolinium and Zirconium Hydroxides on the Synthesis of Gd ₂ Zr ₂ O ₇
Lyudmila A. Kruglyakova, Konstantin V. Pekhotin and Oksana A. Golubtsova Thermal Decomposition Kinetics of 2-R-2,2-dinitroethyl 2,4,6-trinitrobenzoates
Konstantin L. Kaigorodov, Valery E. Tarabanko, Nataliya V. Pashenova, Sergei R. Loskutov, Elena V. Mazurova, Vasiliy D. Voronchikhin and Marina A. Smirnova Biodegradation of Polymers Based on Styrene and Polyangelicalactone
Mechrob R. Sholidodov, Vladimir V. Kozlov, Liubov K. Altunina, Vladimir A. Kuvshinov and Liubov A. Stas'eva Laboratory Testing of Acidic EOR Oil-Displacing Compositions Based on Surfactants, Inorganic Acid Adduct and Polyols
Aleksandr S. Kazachenko, Natal'ya Yu. Vasilyeva, Yuriy N. Malyar, Evgeniy V. Elsufiev, Yaroslava D. Berezhnaya and Noureddine Issaoui Sulfation of Diethylaminoethyl Cellulose with Chlorosulfonic Acid in 1,4-dioxane
Tatyana N. Tsokova and Lyudmila I. Kotlova Quantitative Determination of the Concentration of Medicinal Substances in Citramon Tablets by the Method of Differentiation of Absorption Spectra by Chebyshev Polynomials
Sergey A. Yudaev, Olesya V. Shuvarikova, Kirill A. Vetshev and Anastasiya D. Rubtsova Synthesis and Properties of Heterogeneous Catalysts for FAME Epoxidation
Elena S. Rogovenko, Elena V. Fomenko and Sergey V. Kukhtetskiy SEM-EDS Study of the Relationship Between Composition and Structure of Glass-Crystalline Shell of Cenospheres from Fly Ash
Lyubov T. Denisova, Natalia V. Belousova and Viktor M. Denisov Thermodynamic Properties of SrAl ₂ Si ₂ O ₈
Evgeniy V. Root, Polina S. Ribiy, Anastasia V. Bobrova, Alexey A. Kukushkin and Georgy A. Suboch Synthesis and Features of 3(5)-alkyl(aryl)-5(3)-pyridine-(3(4))-yl-4-amino-1H-pyrazoles
Victor V. Verpekin, Oleg S. Chudin, Galina V. Burmakina, Alexander A. Kondrasenko, Dmitry V. Zimonin and Ivan V. Peterson New Pincer-Type Platinum (II) Complexes with 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Ligand. Synthesis, Structure and Electrochemical Properties
Ivan P. Ivanov, Evgenia V. Veprikova and Nikolai V. Chesnokov Structure and Sorption Properties of Activated Carbons Obtained from Pre-Carbonized Cedar Bark
Natalya V. Garyntseva, Sergey A. Vorobyev, Evgeny V. Elsuf'ev, Yong Xu and Boris N. Kuznetsov Kinetic Regularities and Optimization of the Process of Abies Wood Peroxide Delignification As a Key Stage of the Nanofibrillated Cellulose Production
Olga S. Fedorova, Polina N. Bondar and Tat`iana V. Riazanova Effect of the Biosorbent "Unisorb-Bio" with Immobilized Microflora of the Genera Bacillus and Trichoderma on Soil Restoration Under Conditions of Oil Pollution

СОДЕРЖАНИЕ

В.Ю. Виноградов, А.М. Калинкин Влияние карбонизации и механоактивации совместно осажденных гидроксидов гадолиния и циркония на синтез $\mathrm{Gd}_2\mathrm{Zr}_2\mathrm{O}_7$. 161
Л. А. Круглякова, К. В. Пехотин, О. А. Голубцова Кинетика термораспада сложных эфиров 2-R-2,2-динитроэтанола и 2,4,6-тринитробензойной кислоты	. 170
К. Л. Кайгородов, В. Е. Тарабанько, Н. В. Пашенова, С. Р. Лоскутов, Е. В. Мазурова, В. Д. Ворончихин, М. А. Смирнова Биодеградация полимеров на основе стирола и полиангеликалактона	. 176
М. Р. Шолидодов, В. В. Козлов, Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, Л. А. Стасьева Лабораторные испытания кислотных нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ, аддукта неорганической кислоты и полиолов для увеличения нефтеотдачи пластов	. 186
А. С. Казаченко, Н. Ю. Васильева, Ю. Н. Маляр, Е. В. Елсуфьев, Я. Д. Бережная, Н. Иссаоуи Сульфатирование диэтиламиноэтилцеллюлозы хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане	. 197
Т.Н. Цокова, Л.И. Котлова Количественное определение концентрации лекарственных веществ в таблетках цитрамона методом дифференцирования спектров поглощения полиномами Чебышева.	. 206
С. А. Юдаев, О. В. Шуварикова, К. А. Ветшев, А. Д. Рубцова Синтез и свойства гетерогенных катализаторов эпоксидирования МЭЖК	. 214
Е. С. Роговенко, Е. В. Фоменко, С. В. Кухтецкий СЭМ-ЭДС-исследование взаимосвязи состава и строения стеклокристаллической оболочки ценосфер энергетических зол	. 226
Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов Термодинамические свойства ${\rm SrAl_2Si_2O_8}$	
Е.В. Роот, П.С. Рибий, А.В. Боброва, А.А. Кукушкин, Г.А. Субоч Синтез и свойства 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1H-пиразолов	. 24 3
В.В. Верпекин, О.С. Чудин, Г.В. Бурмакина, А.А. Кондрасенко, Д.В. Зимонин, И.В. Петерсон Новые комплексы платины (II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом. Синтез, строение и электрохимические свойства	. 251
И.П. Иванов, Е.В. Веприкова, Н.В. Чесноков Строение и сорбщионные свойства активированных углей, полученных из предварительно карбонизованной коры кедра	. 265
Н.В. Гарынцева, С.А. Воробьев, Е.В. Елсуфьев, Ян Сюй, Б. Н. Кузнецов Кинетические закономерности и оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты как ключевой стадии получения нанофибриллированной целлюлозы	. 27 5
О. С. Федорова, П. Н. Бондарь, Т. В. Рязанова Влияние биосорбента «Унисорб-Био» с иммобилизованной микрофлорой родов Bacillus и Trichoderma на восстановление почвы в условиях нефтяного загрязнения	. 289

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0280

УДК 546.831.4:546.650:546.264-31:53.091

Effect of Carbonization and Mechanical Activation of Coprecipitated Gadolinium and Zirconium Hydroxides on the Synthesis of Gd₂Zr₂O₇

Vladimir Yu. Vinogradov* and Alexander M. Kalinkin

Tananaev Institute of Chemistry FRC «Kola Science Centre of the RAS» Apatity, Russian Federation

Received 07.10.2021, received in revised form 21.01.2022, accepted 05.04.2022

Abstract. The processes occurring during carbonization and subsequent mechanical activation of coprecipitated gadolinium and zirconium hydroxides, as well as their effect on the synthesis of $Gd_2Zr_2O_7$ during thermal and autoclave treatment of the obtained precursors have been investigated. It has been revealed that when the coprecipitated hydroxides of Gd and Zr are saturated with carbon dioxide, crystalline hydrated gadolinium carbonate is formed. It has been shown that carbonization reduces the yield of gadolinium zirconate upon subsequent calcination of the precursor. As a result of autoclave treatment of the initial and carbonized precursor at 250 °C for 4 h, zirconium and gadolinium-containing phases crystallize separately, and $Gd_2Zr_2O_7$ is not formed. After thermal treatment of the mechanically activated carbonized precursor at 900 °C for 3 h nanocrystalline fluorite-type $Gd_2Zr_2O_7$ is formed with a yield of 100 %.

Keywords: hydroxides, gadolinium zirconate, mechanical activation, carbonization, thermal and autoclave treatment.

Citation: Vinogradov, V. Yu. and Kalinkin, A.M. Effect of carbonization and mechanical activation of coprecipitated gadolinium and zirconium hydroxides on the synthesis of Gd₂Zr₂O₇. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 161–169. DOI: 10.17516/1998-2836-0280

[©] 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: vinogradov-vu@yandex.ru

Влияние карбонизации и механоактивации совместно осажденных гидроксидов гадолиния и циркония на синтез Gd₂Zr₂O₇

В. Ю. Виноградов, А. М. Калинкин

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН» Российская Федерация, Апатиты

Аннотация. Исследованы процессы, протекающие при карбонизации и последующей механоактивации совместно осажденных гидроксидов гадолиния и циркония, а также их влияние на синтез $Gd_2Zr_2O_7$ при термической и автоклавной обработке полученных прекурсоров. Установлено, что при насыщении совместно осажденных гидроксидов Gd и Zr углекислым газом образуется кристаллический гидратированный карбонат гадолиния. Показано, что карбонизация снижает выход цирконата гадолиния при последующем прокаливании прекурсора. В результате автоклавной обработки исходного и карбонизированного прекурсора при $250\,^{\circ}C$ в течение $4\,^{\circ}V$ 0 отдельно кристаллизуются цирконий- и гадолинийсодержащие фазы, V0 V0 в течение V1 образуется нанокристаллический V1 со структурой флюорита с выходом V2 в течение V3 ч образуется нанокристаллический V3 со структурой флюорита с выходом V3 на V4 образуется флюорита с выходом V4 на V5 на V6 структурой флюорита с выходом V6 на V

Ключевые слова: гидроксиды, цирконат гадолиния, механоактивация, карбонизация, термическая и автоклавная обработка.

Цитирование: Виноградов, В.Ю. Влияние карбонизации и механоактивации совместно осажденных гидроксидов гадолиния и циркония на синтез $Gd_2Zr_2O_7$ / В.Ю. Виноградов, А.М. Калинкин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 161–169. DOI: 10.17516/1998-2836-0280

Introduction

Deposits of rare metal minerals such as loparite, baddeleyite, eudialyte and others containing zirconium and rare earth elements (REE) are concentrated on the Kola Peninsula. During the chemical-technological processing of such deposits, it is possible to obtain a variety of compounds, for example, REE zirconates, which are widely used in many high-tech applications. Compounds with the general formula Ln₂Zr₂O₇ (Ln - REE) have a number of unique properties. In particular, Gd₂Zr₂O₇ has a high melting point (2500 °C), low thermal conductivity (1.28 W/(m·K) at 1000 °C), and is characterized by high radiation, chemical, and thermal stability [1–3]. In this regard, REE zirconates, including Gd₂Zr₂O₇, have been intensively studied in recent years as promising components of thermal barrier coatings, catalysts, solid electrolytes, and matrices for immobilizing radioactive waste [1–5].

Previously, we studied the synthesis of Gd₂Zr₂O₇ from a precursor obtained by coprecipitation of Zr and Gd hydroxides using mechanical activation (MA) [6]. It was shown that MA of a hydroxide precursor followed by calcination resulted in formation of nanocrystalline fluorite-type gadolinium

zirconate (polycrystalline sample, in which the average crystallite size is in the nanorange). The specific surface area of the synthesized Gd₂Zr₂O₇ was 4–9 times greater than that of a similar sample synthesized without the application of the MA. It was noted that, according to IR spectroscopy and thermal analysis (TA), Gd and Zr hydroxides interacted with each other at the molecular scale during coprecipitation, forming mixed hydroxides, and also reacted with the atmospheric carbon dioxide. In particular, it was revealed that the IR spectrum of coprecipitated gadolinium and zirconium hydroxides is not a superposition of the spectra corresponding to the separately precipitated hydroxides. In addition, coprecipitated gadolinium and zirconium hydroxides displayed different thermal decomposition behavior as compared to that of the mixture of the separately precipitated hydroxides. TA showed that the release of CO₂ from the carbonate groups of the precursor occurred at noticeably higher temperatures compared to the thermolysis of carbonate groups formed due to the absorption of carbon dioxide from the air by the separately precipitated hydroxides of Gd and Zr. It was found also that the MA of the precursor lead to mechanochemical interaction with atmospheric CO₂ [6]. The aim of this work is to elucidate the effect of CO₂ on the synthesis of Gd₂Zr₂O₇. We have studied the phase formation during carbonization of coprecipitated gadolinium and zirconium hydroxides. The carbonization was carried out using bubbling CO2 through an aqueous suspension of Gd and Zr hydroxides. In addition, the processes occurring during MA as well as the thermal and autoclave treatment of the prepared precursor have been studied.

Materials and methods

The initial hydroxide precursor (IP) was prepared by adding a mixed solution of gadolinium nitrate and zirconium oxychloride (molar ratio Zr: Gd = 1: 1) to the ammonia solution, followed by washing the precipitate from nitrate and chlorine ions. The method for obtaining the precursor is described in detail in [6]. Carbonization was carried out by bubbling CO_2 from a cylinder at atmospheric pressure at a rate of 30 L/min through an aqueous suspension of IP for up to 60 h with continuous stirring using a magnetic stirrer. Samples were taken by filtration, and then they were dried at 100 °C for 12 h and analyzed for carbon content using a CS-2000 analyzer. Autoclave treatment of the precursors was carried out using a nickel-metal autoclave at 250 °C for 4 h with a load of 1 g sample + 40 ml distilled H_2O .

X-ray phase analysis was carried out using a Shimadzu XRD 6000 diffractometer (CuK_{α} -radiation). The X-ray diffraction patterns were taken with a step of 0.02° (20), the dwell time was 1 s. Thermal analysis was performed on a NETZSCH STA 409 PC/PG unit in the range 20–1300 °C. The results were obtained in the mode of heating the sample at a rate of 10 °C/min in an alumina crucible in an argon atmosphere. IR spectra were recorded with a Nicolet 6700 FT-IR spectrometer in potassium bromide tablets.

The MA of the precursor carbonized for 60 h was carried out in an AGO-2 laboratory centrifugal-planetary mill for 30 minutes at a centrifugal factor of 20 g in steel vials lined with zirconia using 150 g of 8 mm balls also made of zirconium dioxide. The ratio of balls: loading was 20: 1. The mechanically activated carbonated precursor is designated as MCP.

Results and discussion

The dependence of the CO₂ content of the precursor on the time of carbon dioxide bubbling is shown in Table 1. From the data presented in Table 1 it follows that almost complete saturation with

Table 1. The CO₂ content of the precursor versus CO₂ bubbling time

CO ₂ , wt.%	CO ₂ bubbling time, h
6.31	0
12.2	10
12.3	17
13.2	40
13.4	60

carbon dioxide takes about 40 hours. The CO₂ content in the carbonated precursor after 60 hours of bubbling (hereinafter referred to as CP) was 13.4 %, which is more than 2 times higher than in the initial hydroxide precursor (IP).

According to the XRD data, the IP is X-ray amorphous (Fig. 1, curve 1), while in the precursor, after 17 h of bubbling CO_2 (Fig. 1, curve 2), the formation of gadolinium carbonate $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ (n = 2–3) is observed. With an increase in the bubbling time to 60 h (Fig. 1, curve 3), the intensities of the peaks of gadolinium carbonate increase, and the amorphous background decreases. This indicates a greater carbonization of Gd hydroxide. Mechanical activation leads to complete amorphization of $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ formed during carbonization (Fig. 1, curve 4).

Fig. 2 shows the IR spectra of the precursors. The IP spectrum (Fig. 2, curve 1) differs markedly from the spectra of carbonated precursors (Fig. 2, curves 2 and 3). At the same time, in agreement with the XRD data (Fig. 1), the position and shape of the absorption bands in the spectrum of the completely carbonized precursor (CP) (Fig. 2, curve 3) are very close to those in the spectrum of Gd₂(CO₃)₃·nH₂O [7].

Intense double absorption bands in the range of 1550–1300 cm⁻¹ in the spectra of all samples (Fig. 2) correspond to stretching vibrations of the CO₃²—group [8]. The appearance of this band is due to the carbonization of the precursor as a result of interaction with atmospheric carbon dioxide

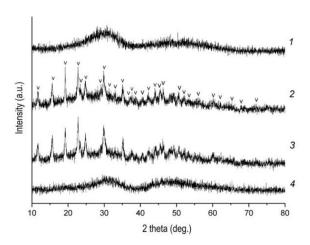


Fig. 1. XRD patterns: 1 – initial precursor (IP); 2 – precursor after 17 hours of bubbling CO₂; 3 – precursor after 60 h of bubbling CO₂(CP); 4 – mechanically activated carbonated precursor (MCP). Solid phase: v – Gd₂(CO₃)₃·nH₂O (PDF 37–0559)

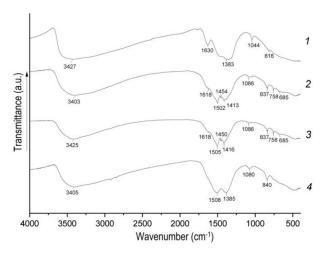


Fig. 2. FT-IR spectra: 1 – initial precursor (IP); 2 – precursor after 17 hours of bubbling CO₂; 3 – fully carbonated precursor (CP); 4 – mechanically activated carbonated precursor (MCP)

(in the case of IP), as well as due to the bubbling CO_2 (for the carbonated precursors). It is noteworthy that in the MCP spectrum (Fig. 2, curve 4), the shape of the stretching vibration band of the CO_3^{2-} group and the positions of the corresponding absorption maxima differ significantly from those in the CP spectrum (Fig. 2, curve 3). This reflects a significant change in the environment of carbonate groups in the MCP under the influence of intense mechanical treatment, apparently associated with the interaction of CO_3^{2-} with metal ions.

For carbonized precursors, in comparison to IP, the intensity of the OH-group stretching vibration band in the range of 3700–3300 cm⁻¹ decreases relative to the intensity of the CO₃²—group band in the 1550–1300 cm⁻¹ region, which indicates an increase in the content of carbonate ions and, possibly, dehydration. It can also be noted that the IP spectrum (Fig. 2, curve 1) contains a band at 1630 cm⁻¹, which corresponds to the bending vibrations of OH groups [8]. In the spectra of carbonated precursors (Fig. 2, curves 2 and 3) and especially in the MPC spectrum (Fig. 2, curve 4), the intensity of the similar band is much lower. This indicates that the modified precursors (CP and MCP) contain a noticeably smaller amount of molecular water, in contrast to IP.

According to XRD data, annealing at 900 °C of IP (Fig. 3, curve 1) and MCP (Fig. 3, curve 3) results in formation of 100 % fluorite-type Gd₂Zr₂O₇. The crystallite size in these samples was calculated using the Scherrer formula

$$D = \lambda/(B \cdot \cos \theta),$$

where λ is the radiation wavelength, B is the integrated width of a reflection, θ is the diffraction angle of a line maximum. For IP and MCP the D value was 10 and 18 nm, respectively. The CP sample after heat treatment at 900 °C is a mixture of Gd_2O_3 and a solid solution $Gd_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ (0.18 $\leq x\leq 0.45$ [9]) with the fluorite-type structure (Fig. 3, curve 2). Consequently, carbonization of co-precipitated hydroxides prevents the complete synthesis of $Gd_2Zr_2O_7$ during subsequent calcination. The reason is probably an increase in the degree of heterogeneity of the precursor after bubbling CO_2 due to the crystallization of $Gd_2(CO_3)_3$ ·nH₂O. MA of CP results not only in amorphization of gadolinium carbonate and increasing

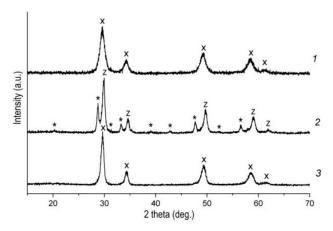


Fig. 3. XRD patterns of precursors calcined at 900 °C for 3 h: 1 – initial precursor (IP); 2 – completely carbonated precursor (CP); 3 – mechanically activated carbonated precursor (MCP). Solid phases: x – fluorite-type $Gd_2Zr_2O_7$ (PDF 80–0471); z – $Gd_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ solid solution with the fluorite-type structure [9]; * – Gd_2O_3 (cubic) (PDF No. 12–0797).

the degree of homogeneity of the precursor, but also, according to IR spectroscopy data (Fig. 2), leads to interaction of zirconium, gadolinium, and CO_3^{2-} ions, which contributes to the complete synthesis of $Gd_2Zr_2O_7$ (Fig. 3, curve 3).

The results of thermal analysis of the CP and MCP are shown in Figs. 4 and 5, respectively. In the DTA curves, the endothermic peaks at 110 °C (Fig. 4) and 115 °C (Fig. 5), associated with the DTG peaks, correspond to the removal of adsorbed water. The exothermic DTA peaks of the CP in the range of 500–700 °C (Fig. 4) probably correspond to the crystallization of both the Gd_xZr_{1-x}O_{2-x/2} solid solution with the fluorite-type structure and Gd₂O₃ in agreement with the XRD data (Fig. 3, curve 2). It should be noted that the complete decomposition of gadolinium carbonate with the formation of Gd₂O₃ occurs at temperatures not exceeding 520–580 °C [7]. The exothermic DTA peak of the MCP at 662 °C (Fig. 5) is likely related to the crystallization of Gd₂Zr₂O₇.

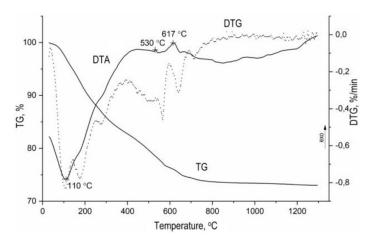


Fig. 4. DTA, TG, and DTG curves for the carbonated precursor after 60 hours of bubbling CO₂ (CP)

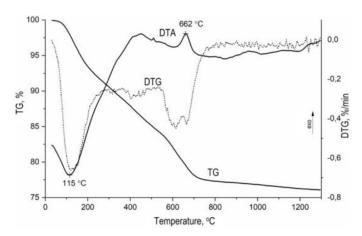


Fig. 5. DTA, TG, and DTG curves for the carbonated precursor after 60 hours of bubbling CO₂ and 30 minutes of MA (MCP)

Using the CO_2 content of the CP (13.4 %) and the TG data on total weight loss (26.98 %) we have calculated the molar ratio of $CO_2/Gd_2O_3=2.46$ of the CP. This value is 18 % less than the corresponding value equal to 3 for $Gd_2(CO_3)_3$ ·nH₂O. The reduced value of the degree of carbonization of the CP in comparison to the stoichiometric one indicates an incomplete transformation of gadolinium from the hydroxide form to the carbonate, that is apparently due to the interaction of Gd and Zr at the molecular level during coprecipitation of hydroxides [6].

According to the TG data (Figs. 4 and 5), the weight loss in the range 600–1300 °C, which can be attributed to the removal of carbon dioxide as a result of the decomposition of CO₃²—groups, is 3.32 % for CP, and 5.99 % for MCP. The CO₂ content of the CP (13.4 %) and the MCP (14.2 %) differs only by 0.8 %. Hence, it can be concluded that the carbonate groups in MCP are thermally more stable than in CP. Indirectly, this agrees with the IR spectroscopic data indicating the nonequivalence of carbonate ions in these precursors (Fig. 2).

Fig. 6 shows the XRD data for CP and MCP after autoclave treatment. Both samples contain tetragonal ZrO_2 and basic Gd carbonates, and for the mechanically activated precursor, the relative content of the latter is noticeably higher. It should be noted that autoclave treatment at 250 °C leads to the crystallization of separately zirconium and gadolinium-containing phases, while no $Gd_2Zr_2O_7$ is formed.

Conclusions

Thus, our studies have shown that Gd hydroxide, upon carbonization of the hydroxide precursor of gadolinium zirconate, is converted by about 82 % into Gd₂(CO₃)₃·nH₂O. Some amount of the gadolinium probably remains associated with zirconium. Besides gadolinium carbonate, no additional crystalline phases have been found in the carbonization product according to the XRD data. MA of the carbonized precursor results in its homogenization and formation of a metastable amorphous phase, in which metal ions and CO₃²⁻ interact according to IR spectroscopy and thermal analysis data. To clarify the nature of this phase, additional studies are required. The separation of Gd and Zr in the course of carbonization of the precursor leads to the incomplete synthesis of Gd₂Zr₂O₇ upon calcination. Autoclave treatment of the initial and carbonized precursor at 250 °C for 4 h results in

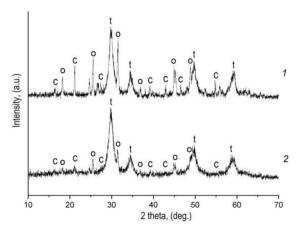


Fig. 6. XRD patterns of MCP (1) and CP (2) after autoclave treatment at 250 °C. Solid phases: $o - GdOHCO_3$ (PDF 24–0421); $c - Gd_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (PDF 43–0604); $t - ZrO_2$ (tetrag.) (PDF 73–1441)

formation of tetragonal zirconium dioxide and basic gadolinium carbonates. Calcination of the initial and mechanically activated carbonized precursors at 900 °C for 3 h allows one to prepare 100 % nanocrystalline fluorite-type gadolinium zirconate.

References

- 1. Brykała U., Diduszko R., Jach K., Jagielski J. Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore. *Ceramics International 2015*. Vol. 41, P. 2015–2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.09.114
- 2. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A., Kulik E.S., Petrunin V.F., Korovin S.A., Zubavichus Ya.V., Trofmova N.N. Short and long-range order balance in nanocrystalline Gd₂Zr₂O₇ powders with a fluorite-pyrochlore structure. *Russian Journal of Inorganic Chemistry 2014*. Vol. 59, P. 279–285. DOI: 10.1134/S 0036023614040147
- 3. Joulia A., Vardelle M., Rossignol S. Synthesis and thermal stability of $Re_2Zr_2O_7$, (Re = La, Gd) and $La_2(Zr_{1-x}Ce_x)_2O_{7-\delta}$ compounds under reducing and oxidant atmospheres forthermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society 2013*. Vol. 33, P. 2633–2644. DOI: 10.1016/j. jeurceramsoc.2013.03.030
- 4. Srinivasulu K., Manisha Vidyavathy S. Effect of different calcination techniques on the morphology and powder flowability characteristics of Rare-earth Zirconates (Re₂Zr₂O₇; Re = La, Gd, Nd, Y) synthesized by solid-state high-energy milling process. *Journal of Ceramic Processing Research 2019*. Vol. 20, P. 8–17. DOI: 10.36410/jcpr.2019.20.1.8
- 5. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of La₂Zr₂O₇ compounds. *Ceramics International 2016*. Vol. 42, P. 1197–1209. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.09.051
- 6. Kalinkin A.M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E.V., Nevedomskii V.N. Preparation of nanocrystalline $Gd_2Zr_2O_7$ from mechanically activated coprecipitated precursor. *Chemical Papers* 2020. Vol. 74, P. 1161–1170. DOI: 10.1007/s11696-019-00959-8
- 7. Sunger A., Kizilyalli M. Synthesis and structure of Gd₂(CO₃)₃·**nH**₂O (n=2,3). *Journal of the Less Common Metals 1983*. Vol. 93, **P**. 419–423. DOI: 10.1016/0022-5088(83)90197-2

- 8. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Moscow: Mir, 1991. 536 p. (In Russ.)
- 9. Wang J., Otobe H., Nakamura A., Takeda M. Correlation of crystal structures with electric field gradients in the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the Gd₂O₃–ZrO₂ system. *Journal of Solid State Chemistry 2003*. Vol. 176, P. 105–110. DOI: 10.1016/S 0022-4596(03)00353-0

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0281

УДК 541.127:547.861

Thermal Decomposition Kinetics of 2-R-2,2-dinitroethyl 2,4,6-trinitrobenzoates

Lyudmila A. Kruglyakova*, Konstantin V. Pekhotin and Oksana A. Golubtsova

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

Received 14.11.2021, received in revised form 21.02.2022, accepted 07.04.2022

Abstract. The manometric and photoelectrocolorimetric methods as well as IR spectroscopy and chromatomass spectrometry were used to study the kinetics of thermal decomposition of 2-substituted gem-dinitroethyl 2,4,6-trinitrobenzoates. The mechanism of the limiting stage of the process was established. The activation parameters of the limiting stage are determined; this stage is the break of the C-NO₂ bond in the gem-dinitro group. The correlation between the reactivity (logarithms of rate constants, activation energies) and steric constants of the substituent R in the alcohol component of the ester was established.

Keywords: kinetics, thermal decomposition, gem-dinitroethanol, trinitrobenzoic acid, mechanism, activation parameters, steric constants of substituent, correlation.

Citation: Kruglyakova, L.A., Pekhotin, K.V. and Golubtsova, O. A. Thermal decomposition kinetics of 2-R-2,2-dinitroethyl 2,4,6-trinitrobenzoates. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 170–175. DOI: 10.17516/1998-2836-0281

[©] 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: lakruglyakova@sibsau.ru

Кинетика термораспада сложных эфиров 2-R-2,2динитроэтанола и 2,4,6-тринитробензойной кислоты

Л. А. Круглякова, К. В. Пехотин, О. А. Голубцова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Манометрическим и фотоэлектроколориметрическим методами с использованием ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии изучена кинетика и установлен механизм термического разложения 2-замещенных гем-динитроэтиловых эфиров 2,4,6-тринитробензойной кислоты. Определены активационные параметры лимитирующей стадии процесса, которой является разрыв связи С-NO₂ в гем-динитрогруппе. Установлена корреляционная зависимость между реакционной способностью (логарифмами констант скорости, энергиями активации) и стерическими константами заместителя R в спиртовой составляющей сложного эфира.

Ключевые слова: кинетика, термическое разложение, гем-динитроэтанол, тринитробензойная кислота, механизм, активационные параметры, стерические константы заместителя, корреляция.

Цитирование: Круглякова, Л. А. Кинетика термораспада сложных эфиров 2-R-2,2-динитроэтанола и 2,4,6-тринитробензойной кислоты / Л. А. Круглякова, К. В. Пехотин, О. А. Голубцова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 170–175. DOI: 10.17516/1998-2836-0281

Introduction

The derivatives of polynitro alcohols (acetals, ethers and esters) are energetic compounds and may be of interest as promising plasticizers of the polymer base of mixed solid rocket fuels, as well as components of explosive compositions for various purposes [1-7]. The negative inductive effect of nitro groups in polynitro alcohols leads to a change in their reactivity compared to unsubstituted alcohols, due to a decrease in the basicity of polynitroalcohols and nucleophilicity on oxygen atom of the hydroxyl group [1, 6]. This complicates the further synthesis of acetals from them, as well as esters of aliphatic and aromatic acids containing volumetric substituents [1]. Information on the kinetics and mechanism of thermal decomposition of polynitroalcohol ethers in the literature is very limited. At the same time, it was previously shown that the thermal decomposition of 2-nitroethanol esters of various aliphatic acids proceeds through a quasi-heterolytic mechanism with the formation of the corresponding acid and nitroethylene [8]. The reaction rate increases with a decrease in pK_a of the acid. However, this increase is not as large as can be expected from the values of pK_a for a known reason - poor conductivity of induction and steric effect by the carboxyl group. The introduction of the second nitro group into the alcohol component changes the reaction mechanism, in which the limiting stage is already homolytic breaking of the C-NO₂ bond. In this regard, it is interesting to identify the relationship of the reactivity of esters in the reaction of thermal decomposition with the nature of the substituent R in the alcohol component. This will make it possible to predict the targeted synthesis of compounds of this class with the specified parameters for chemical stability and guarantee their safe production, processing and operation.

We studied the thermal decomposition kinetics of the reaction series of the general formula

$$2,4,6-NO_2-C_6H_2COOCH_2C(NO_2)_2R$$
,

where R = F(I), $CH_3(II)$, $CH_2N(NO_2)$ $CH_3(III)$, $NO_2(IV)$, CI(V), $CH_2C(NO_2)_2CH_3(VI)$, Br(VII).

Experimental Part

Compounds (I)-(VII) were synthesized and purified by means of known methods [1]. For investigation the chromatographically pure compounds were taken, contented the basic substance about 99,4–99,6 %.

Thermal decomposition kinetics was studied by manometric method using a glass manometer of Bourdon type [8] at residual pressure in the reaction volume 10^{-2} – 10^{-1} mm of mercury. Photoelectrocolorimetric method was moreover used to determine the rate of accumulation of nitrogen dioxide during the reaction.

Gaseous products of thermal decomposition were analyzed on a mass spectrometer in a special gas cell made of KBr on the IR spectrometer UR-10. Condensed decomposition products identified on the MX-1312 effusion chromato-mass spectrometer (squalane capillary column temperature 60–80 °C, effusion chamber temperature 105 °C, detector temperature 100 °C, injector temperature 130–150 °C).

The rate constants of thermal decomposition were calculated by the Guggenheim method. The error in determining of the activation energy did not exceed 3.5 kJ·mol⁻¹, and for the pre-exponential factor – 0.23 log units.

Experimental Results and Discussion

The study of thermal decomposition kinetics of compounds (I)-(VII) was carried out in a solution of 1,3-dinitrobenzene (DNB), and compounds (II) and (V) also in the melt. It was found that in the melt and solution thermal decomposition of the studied compounds was described by the first-order rate equation up to conversion of 45–50 %. The rate constant in the melt is not affected by the ratio of the substance mass to the volume of the reaction vessel ($m/V = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ g·cm}^{-3}$) and the ratio of the reaction vessel surface to its volume ($S/V = 0.8-4.2 \text{ cm}^{-1}$). Those observations evidenced about homogeneity of the reaction not only in volume, but also on the walls of the reaction vessel. Furthermore, the addition of gaseous products formed during thermal decomposition in the melt at a conversion degree of 15 and 25 % to the initial substance does not affect the thermal decomposition rate of compounds (II) and (V).

Experiments on thermal decomposition in the solution of DNB showed that the substance concentration in the solution in the range of 2–6 wt.% does not affect the decomposition rate constant of compounds (I)–(VII). Therefore, the dependence of the rate constant on temperature we studied in 2–3 % solutions of DNB.

The parameters of the Arrhenius equation are given in the table 1.

Analysis of the table data shows that the nature of the substituent R strongly affects the rate constants and the activation parameters of the thermal decomposition. Thus, during the transition

Table 1. Activation	parameters of	thermal	decomposition	of compounds	(I–VII)

No	Substituent R	ΔT, °C	Decomposition conditions	$k_{160^{\circ}\mathrm{C}}, \\ \mathrm{s}^{\text{-}1}$	E _a , kJ·mol⁻¹	lg A	DS [≠] _{160 °C} , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	<i>E</i> _s *
I	F	185-223	solution	6,62·10 ⁻⁸	186,7	15,34	37,3	1,56
II	CH ₃	170–220	solution melt **	$7,02\cdot10^{-7}$ $1,44\cdot10^{-6}$	180,6 179,5	15,63 15,81	42,8 46,3	0
III	CH ₃ N(NO ₂) CH ₂	170-220	solution	$2,08\cdot10^{-6}$	174,2	15,33	37,1	-0,58
IV	NO ₂	160-180	solution	$2,67\cdot10^{-5}$	165,1	15,34	37,3	-2,14
V	Cl	150-170	solution melt**	$1,07\cdot10^{-4} \\ 1,57\cdot10^{-4}$	161,0 160,3	15,45 15,53	39,4 40,9	-2,81
VI	CH ₃ C(NO ₂) ₂ CH ₂	150-170	solution	$1,59 \cdot 10^{-4}$	158,9	15,36	37,6	-3,22
VII	Br	140-160	solution	$2,24\cdot10^{-4}$	157,6	15,36	37,7	-3,44

Notes: * - the steric constants E_s are taken from the work [9], ** - on accumulation of NO₂ during decomposition.

from compound (I) to compound (VII), the decomposition rate constant in the solution increases by more than three orders of magnitude, and the activation energy decreases by about 30 kJ·mol⁻¹. The reason for this is seen in the increasing in the volume of α -substituent R in the 2,2-dinitroethyl fragment of the ester. A similar picture was observed earlier in the case of thermal decomposition of geminal dinitro alkanes in the gas phase [10] μ polyfunctional geminal dinitro compounds in inert solvents [4, 9].

The found regularities of changes in reactivity due to the spatial interaction of the substituent R with the reaction center – carbon atom in the geminal dinitro group in compounds (I)–(VII). They are presented in fig. 1 and 2.

It can be seen from figures 1 and 2 that the points of compounds (I)–(VII) fit well into straight lines, which are described, respectively, by the following regression equations:

$$\lg k_{160 \, ^{\circ}\text{C}} = -(0.722 \pm 0.011) E_{\text{s}} - (6.100 \pm 0.026)$$

$$r = 0.999; S_{\text{y}} = 0.128; n = 7$$
(1)

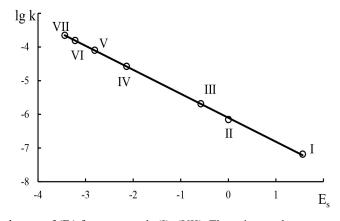


Fig. 1. Dependence $\lg k_{160\,^{\circ}C} = f\left(E_s\right)$ for compounds (I)–(VII). The point numbers correspond to the compound numbers in the table

$$E_{a} = (6,04\pm0,25) E_{s} + (178,34\pm0,57)$$

$$r=0,995; S_{y}=2,62; n=7$$
(2)

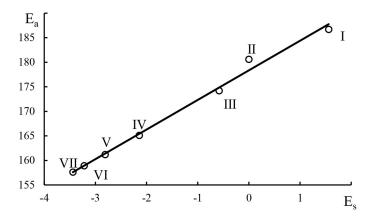


Fig. 2. Dependence $E_a = f(E_s)$ for compounds (I)–(VII).

The qualitative composition of gaseous thermal decomposition products of compounds (II), (V) at a conversion degree of 20–30 % was as follows: NO, CO₂, CO, H₂O, N₂O, N₂O, N₂, HCN (traces). In the condensed residue at a conversion degree of compounds (II) of 5–7 % at 170 °C, ester of 2,4,6-trinitrobenzoic acid and 2-ketopropanol was identified. In addition, at a conversion degree of 20–25 % of compounds (V) at 170 °C, the formation of 2,4,6-trinitrobenzoic acid, 2,4,6-trinitrobenzene was recorded, as well as some other products that could not be identified.

Photoelectrocolorimetric study of the kinetics of nitrogen dioxide accumulation during thermal decomposition of compounds (II), (V) showed that it coincides with that for manometric measurements for total gas release ~ up to 35–38 % transformation, which in combination with the found condensed and gaseous decomposition products of the compound (II) allows to present a kinetic scheme of the thermal decomposition of the latter:

$$PcCOOCH2C(NO2)2CH3 \longrightarrow \left[PcCOOCH2C(NO2)CH3 \right]^{\neq}$$

$$\longrightarrow PcCOOCH2\dot{C}(NO2)CH3 + NO2$$
(3)

$$PcCOOCH_2\dot{C}(NO_2)CH_3 \longrightarrow PcCOOCH_2\dot{C}(O)CH_3 + NO$$
 (4)

$$PcCOOCH_2\dot{C}(NO_2)CH_3 + NO_2 \longrightarrow PcCOOCH_2\dot{C}(O)CH_3 + NO + NO_2$$
 (5)

$$PcCOOCH_2\dot{C}(O)CH_3 \longrightarrow PcCOO\dot{C}H_2 + CH_3\dot{C}=O$$
 (6)

$$\dot{C}$$
H₃ \dot{C} =O + RH \longrightarrow CH₃C(O)H + R $^{\bullet}$ (7)

$$PcCOOCH_2 + NO_2 \longrightarrow PcCOO' + CH_2O + NO$$
 (8)

$$PcCOO^{\bullet} + RH \longrightarrow PcCOOH + R^{\bullet}$$
 (9)

$$PcCOO' \longrightarrow Pc' + CO_2$$
 (10)

$$Pc' + RH \longrightarrow PcH + R'$$
 (11)

$$CH_2O + NO_2 \longrightarrow CO + NO + H_2O$$
 (12)

where Pc - 2,4,6-trinitro- C_6H_2 .

The limiting stage of thermal decomposition here is a reaction (3) involving a homolytic break in the C-NO₂ bond in the geminal dinitro group. Within the framework of the mechanism (3)–(12), the found regularities of the influence of the nature of the substituent R in compounds (I)–(VII) on the rate constant, Arrhenius parameters and activation entropy are logically explained. Correlation equations (1)–(2) are of scientific and practical interest for predicting of chemical stability in the synthesis of 1-R-1,1-dinitro ethanol esters of aromatic or heterocyclic acids.

References

- 1. Nikolaev V. D., Ishchenko M. A. Acetals and esters of polynitroalcohols. *Russian Chemical Journal 1997*. Vol. 41(2), 14–21. (In Rus.)
- 2. Axthammer Q.J., Klapötke T.M., Krumm B., Moll R., Rest S. F. The Energetic Nitrocarbamate O₂NN(H)CO[OCH₂C(NO₂)₃] Derived from Phosgene. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2014*. Vol. 640. 76–83.
- 3. Abd-Elghany M., Klapötke T. M., Elbeih A. Thermal Behavior and Decomposition Kinetics of Bis(2,2,2-trinitroethyl)-oxalate as a High Energy Dense Oxidizer and its Mixture with Nitrocellulose. *Propellants Explosives Pyrotechnics 2017.* Vol. 42(12), 1373–1381.
- 4. Kruglyakova L.A., Stepanov R.S. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of R-gem-dinitroethyl esters of N-nitraminoacetic acid on the basis of 3-nitro-1,2,4-triazole. 46th International ICT-Conference 2015. Karlsruhe. FRG. P. 66/1–66/6.
- 5. Abd-Elghany M., Klapötke T.M., Krumm B., Stierstorfer J. New smokeless double-base propellants based on oxalate, nitrocarbamate and formate. *New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic 2017.* 468–473.
- 6. Gidaspov A.A., Zalomlenkov V.A., Bakharev V.V., etc. Novel trinitroethanol derivatives: high energetic 2-(2,2,2-trinitroethoxy)-1,3,5-triazines. *RSC Advances* 2016. Vol. 6. P. 34921–34934.
- 7. D. Kumari, R. Balakshe, S. Banerjee, and H. Singh Energetic Plasticizers for Gun & Rocket Propellants. *Review Journal of Chemistry 2012*. Vol. 2, No. 3, 240–262.
- 8. Stepanov R.S., Kruglyakova L.A. Kinetics and formation mechanism of nitroethylene from nitroethyl esters of aliphatic carboxylic acids. *Russian Journal of Organic Chemistry 1997*. Vol. 33(10), P. 1395–1397.
- 9. Krugliakova L., Stepanov R., Pekhotin K., Golubtsova O. Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of 1-R-Substituted bis(1,1-Dinitromethyl-3-Nitro-1,2,4-Triazole-5-yl). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2020. Vol. 13(1). 25–30.
- 10. Nazin G.M., Manelis G.B. Thermal decomposition of aliphatic nitro-compounds. *Russian chemical review 1994*. Vol. 63(4). 313–322.

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0282

УДК 542.952+547.314

Biodegradation of Polymers Based on Styrene and Polyangelicalactone

Konstantin L. Kaigorodov^a,
Valery E. Tarabanko^{*a}, Nataliya V. Pashenova^b,
Sergei R. Loskutov^b, Elena V. Mazurova^a,
Vasiliy D. Voronchikhin^c and Marina A. Smirnova^a

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"

Krasnoyarsk, Russian Federation

^bSukachev Institute of Forest SB RAS

Krasnoyarsk, Russian Federation

^cReshetnev Siberian State University of Science and Technology

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 18.03.2022, received in revised form 18.04.2022, accepted 22.04.2022

Abstract. Polyangelicalactone-*graft*-polystyrene copolymers (PAL-*graft*-PS) were obtained through cationic polymerization. The resulting copolymers were completely destroyed when incubated in gray forest soil over 28 weeks. Individual strains of fungi destroyed the copolymer partially within 13 weeks; the most active among the studied cultures was *Leptographium sp*. The biodegradation products of copolymers do not statistically have a toxic effect. The obtained results show that the modification of polystyrene (PS) with the impurities of polyangelicalactone (PAL) gives them biodegradation abilities and does not worsen the properties of the copolymers.

Keywords: biodegradation; copolymerization; polystyrene; α -angelicalactone; polyangelicalactone; poly[oxidiyl(4-methyl-1-oxobut-3-en-1,4-diyl)]; poly[oxidiyl(4-methyl-1-oxobut-3-en-1,4-diyl)]-*graft*-poly(1-phenylethylene).

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 and was funded by Russian Foundation for Basic Research, Government of the Krasnoyarsk Territory, and the Krasnoyarsk Regional Fund of Science, grant number 18–43–240003, using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

[©] 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: veta@icct.ru

Citation: Kaigorodov, K.L., Tarabanko, V.E., Pashenova, N.V., Loskutov, S.R., Mazurova, E.V., Voronchikhin, V.D. and Smirnova, M.A. Biodegradation of polymers based on styrene and polyangelical actone. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 176–185. DOI: 10.17516/1998-2836-0282

Биодеградация полимеров на основе стирола и полиангеликалактона

К.Л. Кайгородова, В.Е. Тарабаньков, Н.В. Пашеновав, С.Р. Лоскутовв, Е.В. Мазуровав, В.Д. Ворончихинв, М.А. Смирновав «Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск в Институт леса им. В. Н. Сукачева СО РАН Российская Федерация, Красноярск в Сибирский государственный университет науки и технологии им. М.Ф. Решетнева Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Получены привитые сополимеры стирола с полиангеликалактоном (PAL-graft-PS) методом катионной полимеризации. Установлено, что сополимеры полностью разрушаются при инкубации в серой лесной почве в течение 28 недель. Отдельные штаммы грибов частично разрушали сополимер в течение 13 недель; среди изученных культур наиболее активна Leptographium sp. Продукты биоразложения сополимеров и блок-сополимеров статистически не обладают токсическим действием. Полученные результаты показывают, что модификация полистирола (PS) примесями полиангеликалактона (PAL) придает им способность к биоразложению, не ухудшая свойства сополимеров.

Ключевые слова: биоразложение, сополимеризация, полистирол, ангеликалактон, полиангеликалактон, поли[оксидил(4-метил-1-оксобут-3-ен-1,4-диил)], поли[оксидил(4-метил-1-оксобут-3-ен-1,4-диил)]-прив-поли(1-фенилэтилен).

Благодарности. Эта работа была выполнена в рамках бюджетного проекта № 0287–2021–0017 для Института химии и химической технологии СО РАН и финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований, Правительством Красноярского края и Красноярским краевым фондом науки, грант № 18–43–240003, с использованием оборудования Красноярского регионального центра исследовательского оборудования Института СО РАН.

Цитирование: Кайгородов, К. Л. Биодеградация полимеров на основе стирола и полиангеликалактона / К. Л. Кайгородов, В. Е. Тарабанько, Н. В. Пашенова, С. Р. Лоскутов, Е. В. Мазурова, В. Д. Ворончихин, М. А. Смирнова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 176–185. DOI: 10.17516/1998-2836-0282

Introduction

An urgent problem of modern civilization is determining how to give polymer materials the ability to biodegrade into safe, nontoxic compounds in the environment [1–4]. One method is to obtain copolymers with monomers or polymers that have this ability.

One new biodegradable polymer is polyangelical actone (poly[oxidiyl(4-methyl-1-oxobut-3-en-1,4-diyl)], PAL), a product of the anionic polymerization of α -angelical actone (5-methyl furan-2(3H)-one, AL). α -Angelical actone (lactone of levulinic acid) is obtained from renewable raw materials, fructose, cellulose, and other carbohydrates. The most interesting reactions are the polymerization of AL with opening of the lactone ring, which occurs in the presence of sodium hydroxide, sodium butylate [5, 6], and stannous octoate (Sn(Oct)₂) [7]. The products of such reactions have the ability to biodegrade [5–9].

Saturated five-membered lactones are not usually subjected to ring-opening polymerization (ROP) [13], but a double bond in the cycle can activate this polymerization. Therefore, opening the lactone cycle to form polyester is allowed by thermodynamics [10].

Low-molecular PAL samples (M_w 800–1100) undergo almost complete biodegradation via the microorganisms *Candida parapsilosis* and *Saccharomyces cerevisiae* within 5–15 days and through *Streptomyces lividans* and *Streptomyces anulatus* within 20–30 days [5, 6]. Higher molecular weight PAL samples (M_w 15,000–19,000) undergo partial or complete degradation in the soil in 180 days, and the stability of the polymers increases with an increase in their molecular weight [6].

Polystyrene (PS) is a large-scale industrial polymer. It is widely used, for example, to manufacture disposable tableware. This increases the amount of polymeric waste dispersed throughout the environment [1]. The problem of environmental pollution caused by these wastes can be solved by producing PS biodegradable modifications.

Copolymers with molecular weights of 200,000-500,000 were obtained through the reaction of melted PAL with styrene (1–5 mol%) in the presence of boron trifluoride diethyl etherate as a catalyst. Such copolymers underwent complete biodegradation in gray forest soil in 140 days [9]. The copolymerization products of AL and PAL with styrene (St), caprolactam, ethylene terephthalate, and methyl methacrylate were shown to be susceptible to complete or partial biodegradation in the forest soil or in composting plant wastes under conditions of anaerobic or aerobic digestion [8]. The emulsion polymerization of polyangelicalactone with styrene was also carried out. High-impact biodegradable block copolymers (M_w 40,000-1,000,000) containing 5–40 wt% of styrene were prepared [12].

A wide range of the grafted copolymers were synthesized and studied recently [13]. The goal of this work is to study the biodegradation of the polyangelical actone-graft-polystyrene (PAL-graft-PS) with a wide range of compositions.

Experimental part

PAL was obtained via ring opening polymerization in a solution in tetrahydrofuran in the presence of aluminium isopropoxide and benzophenone ketyl-Na [13]. For this study, PAL with $M_{\rm w}$ ~6000 g × mol⁻¹ was used. Cationic St polymerization, and PAL grafting with St was performed in the presence of boron trifluoride etherate as the catalyst [13].

Biodegradation of the copolymer via pure fungal cultures was studied on a sample PAL-graft-PS [20:80]. The fungi cultures *Leptographium sp.*, *Ophiostoma sp.*, *Aureobasidium pullulans*, and *Tricho-*

derma harzianum (collection of the Sukachev Institute of Forestry at the Russian Academy of Sciences) were used as destructors. For the liquid culture medium preparation, the diluted nonhopped beer wort (the concentration of sugars was 1 °Bx) were sown with blocks (diameter 6 mm) cut from the colony of the corresponding fungi culture on the wort agar and were incubated at 24 °C for three days. The polymer film pieces with an area of 1,5–2,5 cm² and thickness 0,4–1,0 mm were decontaminated by boiling in a water bath for 30 minutes and then exposed in stationary liquid culture medium at 24 °C within 13 weeks, stirring manually once a week. Twin 60 (100 mg/L) was added to several samples during sowing, which is known to have a positive effect on the rate of microbial decomposition of synthetic polymers [14]. All operations were performed in a sterile manner.

Biodegradation of the copolymers in soil was studied on samples of gray forest soil (Greyic Phaeozems (Albic), WRB, 2006). Twenty samples of soil with a total weight of 10 kg from horizon A at a depth of 0–5 cm were collected in continental subboreal forests (mixed forests with a predominance of *Pinus sylvestris*) near the city of Krasnoyarsk, Russia (N 55° 59' 26" E 92° 42' 15", 250–270 m a.s.l.). All sample preparation operations were performed under sterile conditions. All samples were combined and thoroughly mixed. The soil samples were air-dried and sieved with a 2 mm sieve. Clods were crushed and sieved again. Soil of the following composition was used for the experiments: moisture content, 32.4 ± 2.6 wt%; pH of water extract, 5.2 ± 0.3 ; humus content, 4.3 wt%; total organic carbon content, 31.2 ± 0.2 mg/g; total nitrogen content, 2.1 ± 0.6 mg/g.

In a sterile chamber, polymer samples $5 \times 5 \times 1$ mm in size with a weight of about 25 mg and 15 g samples of carefully dried soil were placed in 45 mL glass tubes. The system was wetted via microdrip irrigation with a sterile synthetic nutrient medium to maintain 100 % air humidity. Synthetic nutrient medium was as follows: K_2HPO_4 , 7,0 g; KH_2PO_4 , 0,3 g; $MgSO_4 \times 7H_2O$, 0,1 g; $(NH_4)_2SO_4$, 1,0 g; sodium citrate trihydrate, 0,5 g; MgO, 0,1 g, $FeCl_3$, 0,054 g; $ZnSO_4 \times 7H_2O$, 0,014 g; $MnSO_4 \times 4H_2O$, 0,011 g; $CuSO_4 \times 5H_2O$, 0,0025 g; $CoSO_4 \times 7H_2O$, 0,0028 g; H_3BO_3 , 0,0006 g; $Na_2MoO_4 \times 2H_2O$, 0,0049 g; distilled water up to 1 l). The system was thermostated at 24 °C for 28 weeks.

Every fourth week, one test tube of each copolymer sample was taken out. The polymer samples were then washed with distilled water to remove any residual soil particles and placed in a desiccator to achieve a constant weight. After the mass measuring, the sample did not return to the experiment.

The next stage of the study, involving a statistical estimation of the toxicity of the polymer degradation products, was carried out using water extracts of the cultivated masses. The cultivated masses were dispersed in distilled water (45 mL of water per sample) using a mechanical disperser over 3 minutes and then filtered. Then, 5 mL of synthetic nutrient medium (0,1 g/L NaCl; 0,01 g/L KCl; 0,01 g/L MgSO₄; 0,01 g/L CaCl₂; 0,02 g/L NaHCO₃) was added to the filtrates, boiled for 5 min, and then cooled to room temperature. *Stylonychia mytilus* (Ehrenberg) and *Daphnia magna* (Straus) cultures were used as the test organisms (Table 1). *Stylonychia* cultivations in the obtained media were performed on the multicuvette cultivation device KVM-05 (LLC Europolitest). *Daphnia* expositions were performed on the device for exposing crustaceans UER-03 (LLC Europolitest). A toxicity assessment of the mortality, immobility, and young production of the test objects was carried out by measuring the number of test objects via direct counting.

Identification of the species of fungi present in the cultivated masses was performed using the four culture media Czapek agar, Starch-and-ammonia agar, Waksman agar, Wort Agar [15]. All media were sterilized by autoclaving at 121 °C for 30 minutes. After sterilization and before sowing of Wort

Species	Organism age	Feeding	Exposure	Number of	Test endpoints	
(test)	Organism age	organisms	time	duplicate runs		
Stylonychia mytilus (acute)	One day – exponential growth	Saccharomyces cerevisiae	1 h	64	Mortality	
Daphnia magna (acute)	≤ 24 h old – age- synchronized culture	None	48 h	64	Mortality	
Daphnia magna (chronic)	≤ 24 h old – age- synchronized culture	Saccharomyces cerevisiae,	28 days	16	Mortality, immobility,	

Table 1. Test organisms and a brief methodology of the mortality tests

Agar and Czapek agar, 0,4 % (by volume) of concentrated lactic acid was added to the molten agar in a sterile manner.

Samples of cultivated masses (1 g) were transferred to 50 mL sterile test tubes and then diluted with distilled water to prepare dilutions of 10^{-1} to 10^{-4} . The next stage involved application of the prepared dilution to a Petri dish with a culture medium. The plates prepared in this manner were then incubated for 72 hours at a temperature dependent on the type of substrate used. Analyses of the qualitative composition were performed based on the macro- and microscopic characteristics using selected items from the taxonomic literature [16–19].

Results and discussion

The copolymers were synthesized according to scheme (Fig. 1) [13].

Fig. 1. Scheme of PS and PAL grafting

Biodegradation of the obtained copolymers by pure fungi cultures

The polymer degradation rates caused by individual strains are known to be slower compared to the degradation rates caused by the natural colonies of various microorganisms in many cases. Over 3 months of incubation, the rectangular pieces of film in the cultures were overgrown with the mycelia of fungi and did not lose their shape. In the cavities formed on the surface of the film, clusters of dark mycelia *Leptographium sp.* and *T. harzianum* were observed. The data presented in Table 2 show that the maximum weight loss of the samples observed in the experiments exceeded 30 % (*Leptographium*

		Fungi species					
	Aureobasidium pullulans	Trihoderma harzianum	Ophiostoma sp.	Leptographium sp.			
Culture medium	14,6	23,4	26,0	34,3			
Culture medium with Tween 60	-	-	37,1	25,5			

sp. culture). The level of degradation after 3 months was about the same in the cultures of *T. harzianum* and *Ophiostoma sp.* The least active film destruction was observed in the culture of *A. pullulans*.

The high degree of film destruction in the *Leptographium sp.* culture may be associated with the dark pigmentation of the culture. Dark-colored fungi with melanized mycelia are known to be more resistant to adverse environmental factors, including technogenic sources of pollution, such as unsaturated hydrocarbons and heavy metals [20].

The addition of Tween 60 to the cultivation media of the fungi likely acted selectively. Traces of Tween 60 increased weight loss of the copolymer caused by the *Ophiostoma sp.* culture compared to the variant of biodegradation without Tween 60. However, the rate of copolymer biodegradation caused by the *Leptographium sp.* culture decreased in the medium with Tween 60.

Fig. 2 shows micrographs of the original and biodegraded copolymer samples containing 20 wt% of PAL. The initial polymer was a two-phase system featuring spherical globules 5–40 micrometers in size (Fig. 2a). Such globules were dissolved when treating the sample with an aqueous alkali (Fig. 2b); hence, they were mainly ester polymers of AL.

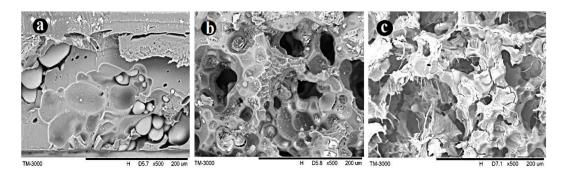


Fig. 2. Micrographs of the original copolymer PAL-graft-PS [20:80] (a), hydrolyzed with an aqueous solution of NaOH (b), and biodegraded (*Leptographium sp.*) samples (c)

Biodegradation of the copolymer (Fig. 2c) led to deeper and more inhomogeneous destruction than degradation via copolymer hydrolysis using the NaOH solution (Fig. 2b). Moreover, traces of biodegradation were clearly visible in the polystyrene matrix, the first of which were the matrix cracks. It should be noted that when the content of PAL in the polymer was 20 %, the loss of its mass in the process of biodegradation exceeded this value and reached 31 %-37 % (Table 3). Thus, the obtained results show that biodegradation via the *Leptographium sp.* strain partially destroys the PS.

Biodegradation

of the obtained copolymers in the soil

Table 3 shows the results of the biodegradation of PAL-*graft*-PS in the gray soil. All the copolymer samples, starting from 2 wt% PAL content, were fragmented in 28 weeks.

The first stage of copolymer biodegradation was observed by the weight method after four weeks for the samples containing $80{\text -}100$ wt% of PAL (a lost weight of $4{\text -}6$ wt%). The St homopolymer was much more stable under the conditions of biodegradation and lost only $0.02{\text -}0.07$ wt% of its mass after $20{\text -}28$ weeks of the process. Mechanical destruction of the copolymers with a high content of AL (≥ 50 wt%) occurred after weight loss of approximately 10 %. The copolymers with a low content of AL (≤ 30 wt%) were mechanically destroyed after weight loss of $3{\text -}4$ %, and a $4{\text -}12{\text -}$ week induction period of weight loss was observed for these copolymers.

Microbiological tests of the organic conglomerate samples after destruction of the copolymers were also performed. In these tests, we found micromycetes, *Phanerochaete spp.*, *Acremonium spp.*, *Aspergillus spp.*, *Clonostachys spp.*, *Fusarium spp.*, *Mucor spp.*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma spp.*, *Ulocladium spp.*, and *Umbelopsis spp.*

A statistical estimation of the acute toxicity of the aqueous extracts from the biodegradation products was carried out using *Stylonychia mytilus* and *Daphnia magna* as test organisms (Table 4). Water extracts from the copolymer biodegradation mass at a concentration of 500 mg/l did not show a toxic effect in terms of mortality for the test objects since the average mortality of *Stylonychia* and *Daphnia* does not exceed 10 % [21–22]. According to terms and conditions of [21–22], such level of

Table 3. Weight loss of PAL-graft-PS samples during incubation in soil (wt%)

Sample	4	8	12	16	20	24	28
PS	0	0	0	0	0,02	0,03	0,07
PAL-graft-PS [2:98]	0	0	0,05	0,52	1,87	2,92	F
PAL-graft-PS [3:97]	0	0	0,05	0,57	2,50	4,01	F
PAL-graft-PS [5:95]	0	0	0,06	0,89	3,66	5,98	F
PAL-graft-PS [10:90]	0	0,01	0,16	1,62	4,79	F	-
PAL-graft-PS [20:80]	0	0,15	0,71	3,18	F	-	-
PAL-graft-PS [30:70]	0.02	0,53	1,26	4,49	F	-	-
PAL-graft-PS [40:60]	0.50	1,12	2,07	6,04	F	-	-
PAL-graft-PS [50:50]	1.10	2,01	4,76	8,77	F	-	-
PAL-graft-PS [60:40]	1.82	3,23	7,03	11,12	F	-	-
PAL-graft-PS [70:30]	2.66	4,06	9,75	F	-	-	-
PAL-graft-PS [80:20]	4.04	6,39	12,82	F	-	-	-
PAL-graft-PS [90:10]	4.22	8,34	F	-	-	-	-
PAL-graft-PS [95:5]	4.56	9,42	F	-	-	-	-
PAL-graft-PS [97:3]	6.02	9,87	F	-	-	-	-
PAL-graft-PS [98:2]	5.78	9,72	F	-	-	-	-
PAL	6.20	10,30	F	-	-	-	-

F - fragmented.

Table 4. Dependence of the statistical assessment of acute toxicity of the water extracts from the products of the biodestruction of PAL- *graft* -PS copolymers from the AL content in the copolymers

Sampla	Stylonych	ia mytilus	Daphnia magna		
Sample	Mortality (1 h), %	Standard deviation	Mortality (48 h), %	Standard deviation	
PS	3.57	1.44	1.75	0.68	
PAL-graft-PS [2:98]	3.81	1.54	1.35	0.87	
PAL-graft-PS [3:97]	4.21	1.50	5.20	1.05	
PAL-graft-PS [5:95]	2.19	1.39	1.40	0.90	
PAL-graft-PS [10:90]	3.48	1.45	2.15	0.96	
PAL-graft-PS [20:80]	2.40	1.10	3.30	1.33	
PAL-graft-PS [30:70]	3.67	1.80	2.76	1.52	
PAL-graft-PS [40:60]	2.78	1.28	2.62	1.49	
PAL-graft-PS [50:50]	3.30	1.34	2.39	1.38	
PAL-graft-PS [60:40]	3.63	1.25	2.36	1.46	
PAL-graft-PS [70:30]	5.38	1.15	2.76	1.27	
PAL-graft-PS [80:20]	3.63	1.26	2.16	1.37	
PAL-graft-PS [90:10]	3.23	1.30	2.65	1.48	
PAL-graft-PS [95:5]	2.69	1.24	2.00	1.38	
PAL-graft-PS [97:3]	2.74	1.26	1.91	1.29	
PAL-graft-PS [98:2]	2.93	1.35	2.32	1.49	
PAL	4.00	1.60	2.50	1.55	
Soil extract (control)	1.46	0.92	0.52	0.34	
Water (control)	0.56	0.12	0.3	0.16	

mortality corresponds to the toxicity lack. We observed only a few rare cases of the mass spontaneous death of test subjects, likely due to the high concentrations of toxins of microorganisms involved in the biodestruction of the polymers.

Conclusions

Series of polyangelicalactone-*graft*-polystyrene copolymers were obtained through cationic polymerization earlier [13]. Increasing the portion of styrene units in the copolymers improved the strength properties and increased fragility. Increasing the PAL content in the copolymers increased the elasticity of the materials obtained.

Biodegradation of the PAL-graft—PS [20:80] copolymer using pure fungi cultures (*Leptographium sp.*, *Ophiostoma sp.*, *Aureobasidium pullulans*, and *Trichoderma harzianum*) for 13 weeks led to the partial or complete degradation of the polyangelicalactone globules and partial destruction of the polystyrene matrix. This biodegradation led to weight loss of the polymer composition up to 37 wt%, and this value exceeded the content of AL in the polymer (20 wt%). The most active destructor among the studied cultures was *Leptographium sp.* In the process of incubating the composition samples in gray forest soil, a succession of soil microorganisms appeared on the surfaces of the samples. Under the action of the enzyme systems of these microorganisms, the incubated samples of the polymer compositions were mechanically destroyed within 28 weeks. The resulting water-soluble

biodegradation products did not statistically demonstrate toxic effects according to mortality tests with the *Stylonychia mytilus*.

Thus, the resulting polyangelicalactone-*graft*-polystyrene copolymers have physical and mechanical properties corresponding to the requirements for general-purpose PS [13] and can completely biodegrade in gray forest soil after 28 weeks.

There are two main problems in polymer biodegradation. The first is mechanical destruction of the macrosamples, and the second is microplastic mineralization down to CO₂ and H₂O. The obtained results show that the modification of PS with impurities of PAL or AL can at least solve the first problem without worsening the properties of the copolymers.

References

- 1. Suwanmanee U., Mungcharoen Th., Leejarkpai Th. Comparative assessment of global warming impact and eco-efficiency of PS, PET and PLA boxes. *Journal of Cleaner Production 2016*. V. 125, 95–107. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.03.029.
- 2. Scott G. Degradable Polymers. Principles and Application. 2nd ed. Springer, Netherlands: Dordrecht, Netherlands, 2002. 1–15.
- 3. Hu H., Liu J.-F., Li C.-Y., Yang, S.-Z., Gu J.-D., Mu B.-Z. Anaerobic biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide in long-term methanogenic enrichment cultures from production water of oil reservoirs. *Biodegradation 2018*. V. 29, 233–243. DOI: 10.1007/s10532–018–9825–1.
- 4. Ding M., Zhang M., Yang J., Qiu J. Study on the enzymatic degradation of PBS and its alcohol acid modified copolymer. *Biodegradation 2011*. V. 23, 127–132. DOI: 10.1007/s10532–011–9492-y.
- 5. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Sokolenko V.A., Chernyak M. Yu. Issledovaniye polimerizatsii a-angelikalaktona. [The Study of α-Angelicalactone Polymerization]. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia 2006*. № 2, 37–41. (In Russ.).
- 6. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L. New biodegradable polymers based on α-angelical actone. *Chem. for Sustainable Development 2010.* № 3, 395–403.
- 7. Chen T., Qin Z., Qi Y., Deng T., Ge X., Wang J., Hou X. Degradable polymers from ring-opening polymerization of α-angelica lactone, a five-membered unsaturated lactone. *Polymer Chemistry 2011*. V. 2, 1190–1194. DOI: 10.1039/C 1PY 00067E.
- 8. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L. New Environmentally Benign Polymers Produced by Copolymerization with α-Angelical actone. *Macromolecular Symposia 2015*. V. 354, 367–373. DOI: 10.1002/masy.201400108.
- 9. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Chernyak, M. Yu. Polyesterification of alpha-angelical actone. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2008. V. 1, 118–123.
- 10. Lebedev, B.V. Thermodynamics of Polylactones. *Russian Chemical Reviews 1996*. V. 65, 1063–1082. (In Russ.). DOI: 10.1070/RC 1996v065n12ABEH000246.
- 11. Kaygorodov K.L., Tarabanko V. E., Tarabanko N. Thermodynamics of α-angelical actone polymerization. *Cogent Chemistry 2018*. V. 4(1), 1443689. DOI: 10.1080/23312009.2018. 1443689.
- 12. Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Smirnova M.A., Tarabanko N., Malyar Yu.N., Voronchikhin V.D. Emulsion copolymerization of polyangelical actone with styrene. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2019. V. 12, 261–268. DOI: 10.17516/1998–2836–0124.

- 13. Kaigorodov K.L., Tarabanko V.E., Loskutov S.R., Mazurova E.V., Kondrasenko A.A., Voronchikhin V.D., Smirnova M.A., Malyar Y.N., Vigul D.O. Synthesis and properties of polymers based on styrene and α-angelical actone. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2022. V. 15(1), 5–13. DOI: 10.17516/1998–2836–0266.
- 14. Arutchelvi J., Sudhakar M., Arkatkar A.S., Doble M. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. *Indian Journal of Biotechnology 2008*. V. 7, 9–22.
- 15. Kuznetsov S.I., Romanenko V.I. Mikrobiologicheskoye izucheniye vnutrennikh vodoyomov. M., L.: Izd. AN SSSR, 1963. 129 (In Russ.).
- 16. Lugauskas A. Yu., Mikulskene A.I., Shlauzhene D. Yu. Katalog mikromitsetov-biodestruktorov polimernykh materialov. M.: Khimia. 1987. 345 (In Russ.).
- 17. Litvinov, M. A. Opredelitel' mikroskopicheskikh pochvennykh gribov. L.: Nayka. 1967. 304 (In Russ.).
- 18. Watanabe, T. Pictorial atlas of soil and seed fungi: morphologies of cultured fungi and key to species. Boca Raton: CRC Press. Inc. 2002. 506.
- 19. Bilay, V.I., Kyrbatskaya Z.A. Opredelitel' toksinoobrazuyushchikh mikromitsetov. Kiyev: Nauk. dumka. 1990. 234 (In Russ.).
- 20. Gessler N.N., Egorova A.S., Belozerskaya T.A. Melanin pigments of fungi under extreme environmental conditions (Review). *Applied Biochemistry and Microbiology 2014*. V. 50, 105–113. DOI: 10.1134/S 0003683814020094.
- 21. GOST 31674–2012 Korma, kombikorma, kombikormovoye syr'ye. Metody opredeleniya obshchey toksichnosti. (In Russ.).
- 22. FR.1.39.2007.03221 Metodika opredeleniya toksichnosti vody, vodnykh vytyazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod, otkhodov po smertnosti i izmeneniyu plodovitosti tseriodafniy. (In Russ.).

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0283

УДК 622.276.1; 622.276.4; 622.276.6

Laboratory Testing of Acidic EOR Oil-Displacing Compositions Based on Surfactants, Inorganic Acid Adduct and Polyols

Mechrob R. Sholidodov, Vladimir V. Kozlov*, Liubov K. Altunina, Vladimir A. Kuvshinov and Liubov A. Stas'eva Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS Tomsk, Russian Federation

Received 17.02.2022, received in revised form 23.03.2022, accepted 12.04.2022

Abstract. The paper presents the results of laboratory testing of new acid compositions based on surfactants, an adduct of inorganic acid, and polyols (glycerol and sorbitol) in the process of displacement of a heavy high-viscosity oil. The experiments were carried out using an equipment for physical modeling of the oil displacement process. The effectiveness of the new acidic compositions was evaluated in respect to the conditions of the fields at the early and late stages of development. As a result of the study, it has been found out that the use of acid compositions based on glycerol and sorbitol led to an equalization of filtration flows with an increase in reservoir sweep, return to the initial permeability and, as a consequence, to a significant increase in the oil displacement efficiency both at low and high temperatures.

Keywords: heavy high-viscosity oil, acid composition, polyols, enhanced oil recovery, physical modeling, oil displacement coefficient.

Citation: Sholidodov, M.R., Kozlov, V.V., Altunina, L.K., Kuvshinov, V.A. and Stas'eva, L.A. Laboratory testing of acidic EOR oil-displacing compositions based on surfactants, inorganic acid adduct and polyols. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 186–196. DOI: 10.17516/1998-2836-0283

[©] 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: kozlov_vv2004@mail.ru

Лабораторные испытания кислотных нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ, аддукта неорганической кислоты и полиолов для увеличения нефтеотдачи пластов

М.Р. Шолидодов, В.В. Козлов, Л.К. Алтунина, В.А. Кувшинов, Л.А. Стасьева Институт химии нефти СО РАН Российская Федерация, Томск

Аннотация. В работе представлены результаты лабораторных модельных испытаний новых кислотных композиций на основе ПАВ, аддукта неорганической кислоты и полиолов (глицерина и сорбита) в процессе вытеснения тяжелой высоковязкой нефти. Эксперименты проводили с использованием оборудования для физического моделирования процесса нефтевытеснения. Эффективность новых кислотных композиций оценивали применительно к условиям месторождений, находящихся на ранней и поздней стадиях разработки. В результате исследований установлено, что использование кислотных композиций на основе глицерина и сорбита приводит к выравниванию фильтрационных потоков с увеличением охвата пласта, восстановлению первоначальной проницаемости и, как следствие, к существенному приросту коэффициента нефтевытеснения как при низких, так и при высоких температурах.

Ключевые слова: тяжелая высоковязкая нефть, кислотная композиция, полиолы, увеличение нефтеотдачи, физическое моделирование, коэффициент нефтевытеснения.

Цитирование: Шолидодов, М. Р. Лабораторные испытания кислотных нефтевытесняющих композиций на основе ПАВ, аддукта неорганической кислоты и полиолов для увеличения нефтеотдачи пластов / М. Р. Шолидодов, В. В. Козлов, Л. К. Алтунина, В. А. Кувшинов, Л. А. Стасьева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 186—196. DOI: 10.17516/1998-2836-0283

Introduction

The world resources of heavy and bituminous oil being estimated at 750 billion tons significantly exceed the reserves of light oil. Canada and Venezuela are endowed with the largest oil reserves. Hence, the oil reserves of Canada are 386 billion tons, where 25 billion tons are recoverable oils. Venezuela's reserves are estimated at 335 billion tons, of which 70 billion tons are recoverable oil. Mexico, the United States, Russia, Kuwait and China also have significant reserves [1, 2]. Heavy oils and natural bitumens are characterized by a high content of aromatic hydrocarbons, resin-asphaltene substances, a high concentration of metals and sulfur compounds, high values of density and viscosity, increased coking properties, which leads to high production and processing costs of such an oil.

In order to significantly increase the oil recovery of developed reservoirs, where from it is no longer possible to extract residual oil reserves by traditional methods, it is necessary to apply new oil production

technologies. Currently, the most used methods of enhanced oil recovery are waterflooding, methods of thermal treatment of formation, such as cyclic steam soaking and injection of hot water or steam into the formation, and physicochemical methods. Each of these methods has its own field of application [3, 4].

Physicochemical methods of enhanced oil recovery are mainly based on the displacement of oil by aqueous solutions of various chemical reagents, which improve or change as necessary the displacing properties of water. The most common technologies are based on the introduction of water-soluble surfactants, polymers, acids and alkalis into the oil reservoir [5–9]. In particular, oil well acidizing includes the injection of acid (mud acid, HCl, etc.) into the well in order to increase the productivity or injectivity of the well, as well as to treat the bottomhole formation zone [10]. Surfactant-based chemical compositions for oil recovery enhancement affect the following interrelated factors: interfacial tension at the oil-water, water-rock, and oil-rock boundaries, which is due to the adsorption of surfactants at the interface. In addition, the effect of surfactants is manifested in a change in the selective wetting of the rock surface with water and oil, in the rupture and washing off of an oil film from the surface of rocks, in the stabilization of oil dispersion in water, in an increase in the coefficients of oil displacement by the water phase during forced displacement and capillary imbibition, as well as in an increase in the relative phase permeabilities. [11, 12].

This paper presents the results of laboratory testing of new acidic chemical oil-displacing compositions developed at the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPC SB RAS).

Acidic Chemical Oil-Displacing Compositions

In recent years, in order to increase the oil recovery efficiency by increasing the permeability of reservoir rocks and the productivity of producing wells, as well as by increasing the oil displacement efficiency, acidic oil-displacing compositions have been developed at the Institute of Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia) (Table 1). These compositions are based on an aqueous solution of a mixture of water-soluble surfactants, an adduct of an inorganic acid, urea, and polyhydric alcohols (glycerol or sorbitol) [13–16].

Inorganic acid contained in the developed acid compositions, in particular, a weak boric acid (pKa = 9.2) forms a *boric acid glycerol complex* when interacting with glycerol. It is three to four orders of magnitude stronger (pKa = 5.7–6.5), so it is capable of dissociating into ions as a strong monobasic acid characterized by low pH values. In an aqueous solution, when boric acid interacts with a polyol, a dynamic equilibrium of two successive stoichiometric reactions is established [17, 18]. Figure 1 shows a diagram of the formation of a complex of boric acid and glycerol.

At low temperatures of 20–40 °C, the interaction of the acidic composition with carbonate rocks results in the return of the original reservoir permeability without the formation of insoluble products

Table 1. Physicochemical characteristics of acidic oil-displacing compositions

Acidic oil-displacing compositions	Viscosity, mPa·s	Density, g/cm ³	рН
Glycerol-based oil-displacing compositions	12.8	1.187	2.37
Sorbitol-based oil-displacing compositions	1.83	1.073	3.27

$$\begin{array}{c} H_2C-OH \\ HC-OH + \\ H_2C-OH \\ \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ HO \\ \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ HO \\ \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ CH \\ HO-CH_2 \\ \end{array} + \begin{array}{c} H_2C-O \\ HC-O \\ \end{array} + \begin{array}{c} O-CH_2 \\ HC-O \\ H_2C-OH \\ \end{array} + \begin{array}{c} H^+ + 3H_2C \\ H^- + 3H_2C \\ \end{array}$$

Fig. 1. Formation of a boric acid glycerol complex

and in a decrease in the swelling of clays, while the released CO₂ dissolves in the oil reducing its viscosity by 2–6 times. This results in the additional displacement of residual oil from both high-permeability and low-permeability zones of the formation.

In addition, urea, contained in the composition, dissolves in water. It is quite stable up to 70 °C, but at high temperatures (under heat exposure) it hydrolyzes with the formation of carbon dioxide and ammonia [19]. As a result, an alkaline ammonia-borate buffer system is formed having a high capacity in the range of of 9.0-10.0 pH units, which provides optimal conditions for surfactant operation and effective oil displacement. Figure 2 shows the scheme of urea hydrolysis with the formation of carbon dioxide and ammonia [20].

$$(NH_2)_2CO \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Carbon dioxide dissolves in oil, which leads to a decrease in its viscosity. In addition, carbon dioxide and ammonia in the vapor phase contribute to the preservation of the vapor-gas mixture at a temperature below the steam-condensate temperature, which increases the efficiency of the transfer of oil components by the distillation mechanism [21].

Being compatible with saline formation waters, the developed compositions have a low freezing point ($-20 \div -60$ °C) and a low interfacial tension at the boundary with oil. They do not form any precipitated hardness upon dilution but have a beneficial effect on the reservoir rock, since they preserve its original permeability, reduce the swelling of clay minerals in the reservoir rock and poorly react with carbonate rocks [19].

Table 1 shows the physicochemical characteristics of acidic oil-displacing compositions based on surfactants and polyols (glycerol and sorbitol).

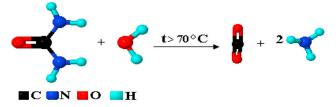


Fig. 2. Hydrolysis of urea with the formation of carbon dioxide and ammonia

High oil-displacing capacity, compatibility with saline formation waters, and a decrease in clay swelling promote an additional displacement of residual oil from both high-permeability and low-permeability zones of the formation. At high temperatures, the composition chemically evolves to become an alkaline oil-displacing composition with a high buffer capacity, providing effective oil displacement and prolonged impact on the reservoir.

It should be noted that acidic oil-displacing compositions prepared on the basis of glycerol have a higher viscosity than compositions based on sorbitol; therefore, they are better in displacement of more viscous oils. For the displacement of light oils (piston displacement), it is preferable to use acidic compositions based on sorbitol.

Experimental

For laboratory studies of acidic oil-displacing compositions, four models of a heterogeneous reservoir were prepared (as applied under the conditions of the Permocarbon reservoir of the Usinskoye oilfield), each model consisted of two columns with different gas permeability parameters.

The Permian-Carboniferous reservoir of the Usinskoye oilfield is located in the depth interval 1100–1500 m. Under initial conditions, the oil of the Permian-Carboniferous reservoir is characterized by high values of dynamic viscosity about 710 mPa·s, which is due to the high content of asphalteneresin components. Permian-Carboniferous deposits have an extremely heterogeneous geological structure. Hence, their reservoirs are of a complex type: cavernous-porous, fractured-porous, and fractured-cavernous-porous. The current state of reservoir development is characterized by a high degree of water cut in the produced products with low development of geological oil reserves [22]. This creates the prerequisites for the use of various methods of enhanced oil recovery, in particular, for the use of chemical compositions. Since the average reservoir temperature is 23 °C, thermal oil recovery methods are widely used in the oilfield.

The columns were filled with disintegrated carbonate core material using a shaker (GEOL-3915100000). Next, the gas permeability values were measured according to the method GOST 23409.6–78. Then the columns were sequentially saturated with models of formation water (salinity 62.1 g/l) and formation oil (heat-stabilized oil with the addition of 30 % wt of kerosene) from the Usinskoye field (Table 2).

Table 2. Characteristics of models of a heterogeneous reservoir

Model	Column	Gas permeability, µm²	Ratio of gas permea- bilities of models	Oil viscosity, mPa/s	Pore volume, cm ³	Initial oil saturation,%
1	1	2.30	1.92:1	64	43.0	93.2
1	2	1.20	1.92.1	04	42.2	87.7
2	1	0.44	1.76:1	60	46.0	73.8
2	2	0.25	1./0.1	00	39.7	70.5
4	1	1.10	1.23:1	55.3	43.0	64.6
1	2	0.89	1.23.1	33.3	43.7	62.6
5	1	1.86	3.64:1	52.6	37.4	63.0
	2	0.51	3.04.1	32.0	35.7	64.4

The gas permeability value of the columns of the heterogeneous reservoir model was in the range of $0.51-2.30~\mu\text{m}^2$. The permeability ratio of the columns of each model varied within the range 1.23: 1-4.07: 1. The viscosity of the oil was in the range of 47.2-64.0~mPa/s. The initial oil saturation of the prepared models averaged 67.6~%.

A laboratory testing of the acidic compositions was carried out using an installation for studying filtration characteristics (KATAKON LLC, Russia) as applied to the conditions of the Permian-Carboniferous deposit of the Usinskoye field. The installation, consisted of two columns with a volume of 125 cm³ (core holders), filled with disintegrated core material and having different values of gas permeability made it possible to simulate reservoir heterogeneity.

The study of the process of oil displacement with the use of acidic compositions was carried out under conditions simulating the natural mode of development at a temperature of 20–23 °C, as well as under steam-thermal and steam cyclic exposure at a temperature of 150 °C.

The study of the effect of acid compositions on the oil displacement process was carried out as follows. First, oil was displaced with water until the products were completely water-flooded from both columns at a given temperature. Temperatures, pressure values at the inlet and outlet of the columns, volumes of displaced oil and water from each column were measured every 5–15 minutes. The obtained data were used to calculate the pressure gradient grad P (MPa/m), filtration rate V (m/day), fluid mobility k/µ (µm²/mPa•s), and coefficient of oil displacement by water C_d (%). After the oil was displaced by water, a slug of the oil-displacing composition was simultaneously injected into both columns, pushed with water for a predetermined distance, and thermostated for a certain time. Then the water injection was continued. The measurement of the above parameters – temperature, inlet and outlet pressure, volumes of displaced oil and water from each column – was continuously carried out every 5–15 minutes. In addition, the pH of the fluid at the outlet from the columns and the concentration of urea included in the compositions were determined. The obtained data were used to calculate the pressure gradient, filtration rate, fluid mobility, and the absolute oil displacement coefficient by composition and water.

Results and discussion

Figures 3–6 and Table 3 show the results of determination of the filtration characteristics and the oil displacement coefficient under conditions simulating those of reservoir, at low temperatures in natural recovery drive after preliminary treatment with acidic surfactant compositions based on glycerol (models 1 and 2, Figures 3 and 5) and sorbitol (models 3 and 4, Figures 4 and 6).

The model of formation water of the Usinskoye field was filtered through the oil-saturated models of the heterogeneous reservoir of the Usinskoye field until the full water cut of the products at the outlet from the models. The oil displacement coefficient ranged from 43.5 to 51.6 % for all models (Table 3).

Then, a slug of an acidic oil-displacing composition based on glycerol (models of a heterogeneous reservoir No. 1 and 2) in a volume of 0.5 of the model pore volume and a slug of an acidic oil-displacing composition based on sorbitol (models of a heterogeneous reservoir No. 3 and 4) were injected at 23 °C in the direction 'well – reservoir'. The maximum pressure gradient when injecting acidic compositions was 10.2 MPa/m. The models of the heterogeneous reservoir were kept for 24 hours and then the water filtration was resumed. The treatment of heterogeneous reservoir models with acidic oil-displacing compositions resulted in the additional oil displacement. Due to the treatment with the compositions

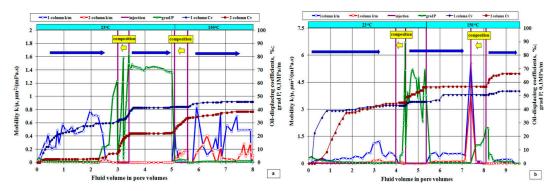


Fig. 3. Filtration characteristics of models of a heterogeneous formation made of carbonate core material: gas permeability of the first and second columns 2.30 and 1.20 μ m², respectively (a); gas permeability of the first and second columns 0.44 and 0.25 μ m², respectively (b) after treatment with an acidic oil-displacing composition based on glycerol

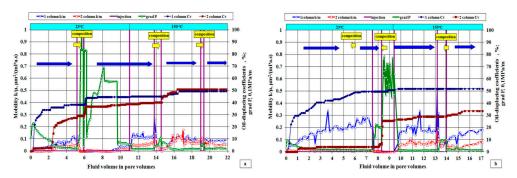


Fig. 4. Filtration characteristics of models of a heterogeneous formation made of carbonate core material: gas permeability of the first and second columns 1.10 and 0.89 μ m², respectively (a); gas permeability of the first and second columns 1.86 and 0.51 μ m², respectively (b) after treatment with an acidic oil-displacing composition based on sorbitol

the oil displacement efficiency increased from 1.1 to 12.6 % for high-permeability columns and from 10.2 to 21.3 % for low-permeability columns, respectively (Table 3). During filtration, the fluid mobility in the columns significantly decreased, while the pressure gradient increased from 2.075–6.125 to 7.45–7.875 MPa/m for all models of a heterogeneous reservoir.

The next step was to simulate the oil displacement process under the combined treatment with acidic oil-displacing compositions and heat treatment. For this purpose, the temperature of the heterogeneous reservoir models was raised to 150 °C and held for 24 hours. After thermostating, the filtration of the formation water of the Usinskoye field was continued. As the temperature in the models has risen to 150 °C and the fluid in the columns has become more mobile, while the gradient of pressure created when injecting formation water into the reservoir model decreased. Due to the filtration of formation water at 150 °C, the oil displacement coefficient has increased from 1.1 to 11.1 % in high-permeability columns and from 0 to 0.5 % in low-permeability columns.

After that, acidic oil-displacing compositions were re-injected into the model of a heterogeneous reservoir at 150 °C (two slugs of a sorbitol-based composition were sequentially injected into the model of a heterogeneous reservoir № . 3). The heterogeneous reservoir models were kept for 24 hours and

then the injection of formation water was resumed. At the same time, additional oil displacement was observed. Due to the treatment with compositions at 150 °C the increment in the oil displacement coefficient reached 9.5 % for high-permeability columns and from 2.8 to 11.1 % for low-permeability columns.

In all experiments performed, the equalization of filtration flows (changes in fluid mobility in the columns) was observed (Figures 5–6).

An increase in the oil displacement efficiency due to the use of acidic compositions occurred both at low and high temperatures. Hence, the increment of the oil displacement coefficient due to the treatment with compositions at 23 °C ranged from 1.1 to 12.6 % for high-permeability columns and from 10.2 to 21.3 for low-permeability columns, respectively. In the case of the treatment with compositions at 150 °C it ranged from 1.1 to 4.8 % for high-permeability columns and from 8.1 to 14.5 % for low-permeability columns (Table 3). The maximum gradient of pressure created during filtration was in the range of 0.12–8.3 MPa/m for heterogeneous reservoir models.

Despite the fact that the viscosities of the applied glycerol or sorbitol-based compositions were different, the results of filtration tests showed in all experiments the equalization of filtration flows. In addition, all compositions revealed a high efficiency in the process of heavy oil displacement.

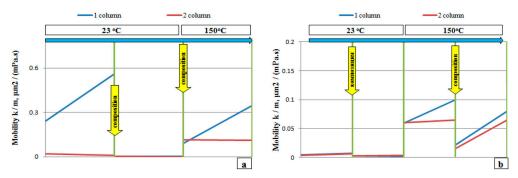


Fig. 5. Changes in fluid mobility in models of a heterogeneous formation made of carbonate core material: gas permeability of the first and second columns is 2.30 and 1.20 μ m², respectively (a); gas permeability of the first and second columns is 0.44 and 0.25 μ m², respectively (b)

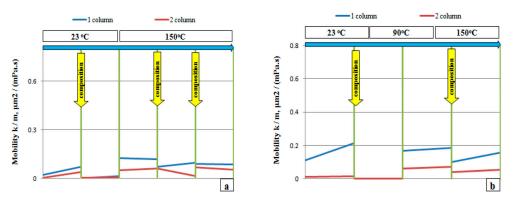


Fig. 6. Changes in fluid mobility in models of a heterogeneous formation made of carbonate core material: gas permeability of the first and second columns is 1.10 and 0.89 μ m², respectively (a); gas permeability of the first and second columns is 1.86 and 0.51 μ m², respectively (b)

Table 3. Summary of the conducted experiments

			Mol	bility ratio	Oil-dis	placemen	Mobility ratio Oil-displacement coefficient				
No. of model (experiment)	No. of column	Gas permeability of column, µm ²	Before injection of composition	Displacement with water / water and composition, % After injection of composition	displacem		ion				
1	1	2.30	22.5.1	2.75:1	29.6 / 45.8	12.6	3.6	16.2			
1	2	1.20	23.5:1		3.60 / 38.5	20.4	14.5	34.9			
2	1	0.44	6.60.1	6.69:1 1.32:1	43.0 / 53.6	7.8	2.8	10.6			
2	2	0.25	0.09.1		44.2 / 66.5	12.8	9.5	22.3			
3	1	1.11	10.9: 1	5.4:1	38.5 / 49.4	6.1	4.8	10.9			
3	2	0.89	10.9. 1	3.4.1	27.6 / 50.9	10.2	13.1	23.3			
4	1	1.86	3.3:1	1.0.0.7	49.5 / 51.8	1.1	1.1	2.20			
4	2	0.51	3.3.1	1.0:0.7	4.10 / 33.5	21.3	8.1	29.4			

Potentiometric analysis of water samples taken at the outlet from the heterogeneous reservoir model showed an increase in the pH values to a maximum of 8.9 pH units, while the pH values are determined from the hydrolysis of urea and depend on the temperature of the experiment. Hence, at low temperatures, the pH values ranged from 5.6 to 7.0 pH units, while at high temperatures they lay in the range of 8.5–8.9 pH units, which is optimal to ensure the most effective detergent ability of surfactants.

The concentration of urea at the outlet from the models of a heterogeneous reservoir determined by the photocolorimetric method depends on the temperature of model. So, at temperatures below 90 °C, partial hydrolysis of urea and a significant concentration of urea at the outlet were observed, while at a temperature of 150 °C and a sufficient time of holding the composition in the model of a heterogeneous formation almost complete hydrolysis took place, and the concentration of urea decreased to trace values. Following on from the results of the experiments, the amount of urea in the sampled water was 21.7–95.4 % of the initial concentration on a whole for the models. This suggests different degrees of urea hydrolysis. The low degree of urea hydrolysis is primarily due to the low temperature. At an experimental temperature of 150 °C, the degree of urea hydrolysis tends to 100 %.

Conclusions

As a result of the studies, it was found out that the injection of acidic compositions based on surfactants, glycerol or sorbitol leads to the equalization of filtration fluid flows in reservoir models. This makes it possible to increase the oil displacement and the sweep efficiencies through water and steam flooding. The acidic components of the oil-displacing composition interact with the rock, which allows returning or preserving its permeability. As a result, the injectivity of the wells increases or persists. In addition, a significant increase in the oil displacement efficiency is observed under the natural recovery drive and in the case of simulation of thermal steam stimulation. The increment of the oil displacement coefficient due to the treatment with compositions at 23 °C ranged from 1.1 to 12.6 % for high-permeability columns and from 10.2 to

21.3 for low-permeability columns, respectively. In the case of the treatment with compositions at 150 °C it ranged from 1.1 to 4.8 % for high-permeability columns and from 8.1 to 14.5 % for low-permeability columns. The total increase in the oil displacement coefficient over the entire experiment was from 2.20 to 34.9 %. Thus, it was found out that acid compositions based on a surfactant, an inorganic acid adduct, polyol, and urea are effective for enhancing oil recovery from high-viscosity oil deposits due to an increase in the oil displacement and sweep efficiencies through water and steam flooding.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

References

- 1. Khalikova D. A., Petrov S. M., Bashkirtseva N. Yu. Review of promising technologies for processing heavy high-viscosity oils and natural bitumen. *Bulletin of Kazan National Research*. *Technol. University 2013*. Vol. 16(3), 217–221.
- 2. Ismagil Khusnutdinov, Irina Goncharova, Aliya Safiulina. Extractive deasphalting as a method of obtaining asphalt binders and low-viscosity deasphalted hydrocarbon feedstock from natural bitumen. *Egyptian Journal of Petroleum 2021*. Vol. 30(2), 69–73. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2021.03.002.
- 3. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V. Trends and Perspectives of Development of Physical-Chemical Methods for Enhanced Oil Recovery of Heavy Oilfields (review). *Chemistry for Sustainable Development 2018*. Vol. 26(3), 261–277.
- 4. Sorokin S. A. Classification of enhanced oil recovery methods. *Scientific Forum. Siberia.* 2018. Vol. 4(2), 57.
- 5. Romero-Zeron L. Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR): a Practical Overview. London: InTechOpen Limited, 2016. 200. DOI:10.5772/61394.
- 6. Bennet NiiTackie-Otoo., Mohammed Abdalla Ayoub Mohammed., NurudeenYekeen, Berihun MamoNegash. Alternative chemical agents for alkalis, surfactants and polymers for enhanced oil recovery: Research trend and prospects. *Journal of Petroleum Science and Engineering 2020*. Vol. 187, 106828. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106828.
- 7. Atilhan M., Aparicio S. Review on Chemical Enhanced Oil Recovery: Utilization of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. *Journal of Petroleum Science and Engineering 2021*. Vol. 205, 108746. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108746.
- 8. Samanta A., Bera A., Ojha K., Mandal A. Comparative studies on enhanced oil recovery by alkali–surfactant and polymer flooding. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 2012. 2, 67–74. https://doi.org/10.1007/s13202-012-0021-2.
- 9. Olajire, A.A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: prospects and challenges. *Energy 2014*. 77, 963–982. https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.005Get.
- 10. Davarpanah A., Mirshekari B., Jafari Behbahani T., Hemmati M. Integrated production logging tools approach for convenient experimental individual layer permeability measurements in a multi-layered fractured reservoir. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology 2018*. Vol. 8, 743–751.

- 11. Hesham A, Mahmood SM, Al-Mutarreb A. Effect of anionic surfactant on wettability of shale and its implication on gas adsorption/desorption behavior. *Energy Fuels* 2018. Vol. 32(2), 1423–1432.
- 12. Hocine S., Cuenca A., Magnan A., Tay A., Moreau P. An Extensive Study of the Thermal Stability of Anionic Chemical EOR Surfactants Part 1 Stability in Aqueous Solutions. International Petroleum Technology Conference, November 14–16, 2016, Bangkok, Thailand, IPTC-18974-MS. https://doi.org/10.2523/IPTC-18974-MS
- 13. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Kuvshinov I. V., Stasyeva L. A., Kozlov V. V., Chertenkov M. V., Shkrabyuk L. S. Gel-in-gel technology. Enhancement of recovery of heavy high-viscosity oils. *Oil & Gas Russia 20*17. No. 7 (1117), 28–34.
- 14. Kuvshinov I. V., Kuvshinov V. A., Altunina L. K. Field experience of thermotropic compositions application for enhanced oil recovery. *Oil Industry 2017*. Vol. 1, 44–47.
- 15. Altunina L.K., Kuvshinov V.A., Kuvshinov I.V., Stasyeva L.A., Chertenkov M.V., Shkrabyuk L.S., Andreev D.V. Physicochemical and integrated technologies for enhancement of high-viscosity oil recovery in the Permian-Carboniferous deposit of the Usinskoye oilfield. *Oil industry* 2017. 7, 26–29.
- 16. Altunina L. K., Kuvshinov I. V., Kuvshinov V. A., Stasyeva L. A. Chemically evolving systems for oil recovery enhancement in heavy oil deposits. AIP Conference Proceeding. 2017. Vol. 1909(1), P. 020005. https://doi.org/10.1063/1.5013686.
- 17. Kuvshinov V.A., Altunina L.K., Stasyeva L.A., Kuvshinov I.V. Acidity study of donor-acceptor complexes of boric acid with polyols for oil displacing compositions. *Journal of Siberian Federal University Chemistry* 2019. Vol. 12(3), 364–373. DOI: 10.17516/1998–2836–0133.
- 18. Hamid Reza Safaei., MphsenShekouhy., Vahid Shafiee., Mansoorth Davoodi. Glycerol based ionic liquid with a boron core: A new highly efficient and reusable promoting medium for the synthesis of quinazolinones. *Journal of Molecular Liquids 2013*. Vol. 180, 139–144. http://dx.doi.org/10.1016/j. molliq.2013.01.013.
- 19. Altunina L. K., Kuvshinov V. A., Stasyeva L. A., Kuvshinov I. V. Increased oil recovery of high-viscosity oil deposits with acid compositions based on surfactants, coordinating solvents and complex compounds. *Georesources* 2019. Vol. 21(4), 103–113. DOI: https://doi.org/10.18599/grs.2019.4.103–113
 - 20. Gorlovsky D. M., Altshuler L. N., Kucheryavy V. I. Urea technology. L.: Chemistry, 1981. 320.
- 21. Altunina L. K., Kuvshinov V. A. Physicochemical methods of enhanced oil recovery. *Bulletin of Saint Petersburg University 2013*. No. 4 (2), 46–76.
- 22. Ursegov S.O. Experience of sector thermohydrodynamic modeling of Permian-Carboniferous deposit of Usinskoye oilfield on the basis of complex approach realization. III International Scientific Symposium 'Theory and Practice of Application of Enhanced Oil Recovery Techniques'. Moscow, OAO VNIIneft, September 20–21, 2011.

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0284

УДК 54.05

Sulfation of Diethylaminoethyl Cellulose with Chlorosulfonic Acid in 1,4-dioxane

Aleksandr S. Kazachenko*a, b, Natal'ya Yu. Vasilyevaa, b,
Yuriy N. Malyara, b, Evgeniy V. Elsufieva,
Yaroslava D. Berezhnaya and Noureddine Issaouic

a Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"

Krasnoyarsk, Russian Federation

b Siberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

c Laboratory of Quantum and Statistical Physics (LR 18ES 18)

Faculty of Sciences, University of Monastir

Monastir, Tunisia

Received 02.03.2022, received in revised form 18.04.2022, accepted 22.04.2022

Abstract. Sulfation of diethylaminoethylcellulose with chlorosulfonic acid in 1,4-dioxane was studied. It is shown that with an increase in the amount of chlorosulfonic acid and the duration of the process, an increase in the sulfur content in diethylaminoethylcellulose sulfate is observed. The maximum sulfur content (13.8 wt.%) in DEAE-cellulose sulfate is observed at a ratio of ClSO₃H:(DEAEC) of 20.22:1 (mmol: g) and a process duration of 180 min. The introduction of a sulfate group into the DEAEC molecule was confirmed by elemental analysis and FTIR spectroscopy. In the FTIR spectra of ethylaminoethylcellulose sulfate there are absorption bands related to stretching vibrations υ(C–O–S) at 810–815 cm⁻¹ and asymmetric stretching vibrations υas(O=S=O) at. 1249–1254 cm⁻¹. Using X-ray phase analysis and optical microscopy, it was shown that during the sulfation of diethylaminoethylcellulose, amorphization of the material is observed. It has been shown by gel permeation chromatography that with an increase in the duration of the sulfation process, glycosidic bond cleavage reactions are also observed with the formation of products with a lower molecular weight and greater polydispersity.

Keywords: cellulose, DEAE-cellulose, 1,4-dioxane, chlorosulfonic acid, sulfation.

 $[\]ensuremath{\mathbb{C}}$ 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: leo_lion_leo@mail.ru

Acknowledgments. This study was carried out as part of the budget plan no. 0287–2021–0017 of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Citation: Kazachenko, A.S., Vasilyeva, N. Yu., Malyar, Y.N., Elsufiev, E.V., Berezhnaya, Y.D. and Issaoui, N. Sulfation of diethylaminoethyl cellulose with chlorosulfonic acid in 1,4-dioxane. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 197–205. DOI: 10.17516/1998-2836-0284

Сульфатирование диэтиламиноэтилцеллюлозы хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане

А.С. Казаченко^{а, б}, Н.Ю Васильева^{а, б}, Ю.Н Маляр^{а, б}, Е.В Елсуфьев^а, Я.Д Бережная^а, Н. Иссаоуи^в ^аИнститут химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск ^бСибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск ^бУниверситет Монастира Тунис, Монастир

Аннотация. Изучено сульфатирование диэтиламиноэтилцеллюлозы хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане. Показано, что с увеличением количества хлорсульфоновой кислоты и продолжительности процесса наблюдается увеличение содержания серы в сульфате диэтиламиноэтилцеллюлозы. Максимальное содержание серы (13.8 мас.%) в сульфате ДЭАЭ-целлюлозы наблюдается при соотношении CISO₃H:(ДЭАЭЦ) 20,22:1 (ммоль: г) и продолжительности процесса 180 мин. Введение сульфатной группы в молекулу ДЭАЭЦ-подтверждено данными элементного анализа и ИК-Фурье-спектроскопии. В ИК-спектрах сульфата этиламиноэтилцеллюлозы присутствуют полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям v(C-O-S) при 810-815 см⁻¹ и асимметричным валентным колебаниям vas(O=S=O) при 1249-1254 см⁻¹. Методами рентгенофазового анализа и оптической микроскопией показано, что в процессе сульфатирования диэтиламиноэтилцеллюлозы наблюдается аморфизация материала. Методом гель-проникающей хроматографии показано, что с увеличением продолжительности процесса сульфатирования также наблюдаются реакции разрыва гликозидных связей с образованием продуктов с меньшей молекулярной массой и большей полидисперсностью.

Ключевые слова: целлюлоза, ДЭАЭ-целлюлоза, 1,4-диоксан, хлорсульфоновая кислота, сульфатирование.

Благодарности. Это исследование было проведено в рамках бюджетного плана № 0287–2021–0017 Института химии и химической технологии СО РАН с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования Красноярского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук.

Цитирование: Казаченко, А. С. Сульфатирование диэтиламиноэтил целлюлозы хлорсульфоновой кислотой в 1,4-диоксане / А. С. Казаченко, Н. Ю. Васильева, Ю. Н. Маляр, Е. В. Елсуфьев, Я. Д. Бережная, Н. Иссаоуи // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 197–205. DOI:: 10.17516/1998-2836-0284

Introduction

Modern polymer chemistry is focused on the creation of biodegradable materials that meet increasingly stringent economic and environmental requirements. In this regard, special attention has been paid to natural biopolymers from renewable raw materials, such as cellulose, starch, and chitin [1]. Such raw materials are the basis for biodegradable and biocompatible materials that can become an alternative to synthetic polymers obtained from petrochemical raw materials.

Cellulose is the main structural component of lignocellulosic biomass and a valuable chemical raw material from which valuable chemical compounds can be obtained [2]. Cellulose, as the most widespread, renewable biopolymer resource, attracts a lot of attention from researchers for the production of new cellulose materials. Such unique properties of cellulose as biocompatibility, non-toxicity, polychirality, multifunctionality, mechanical strength, high crystallinity, the ability to form certain superstructures. determine its use to create materials with a variety of properties. Cellulose derivatives are widely used in the food, pharmaceutical, and chemical industries [3–6]. Thus, cellulose acetate sulfates can also have mitogenic activity [7]. Among mixed cellulose esters, carboxymethyldiethylammoniummethyl cellulose and carboxymethyl-2-diethylaminoethyl cellulose can be distinguished, which are used to separate gold, platinum, and palladium [8].

Among cellulose derivatives, special attention is paid to products containing a sulfate group. Cellulose sulphation is a new way to obtain water-soluble products with demanded quality characteristics, in particular, the ability to enzymatically decompose compared to native cellulose. Cellulose sulfates are used in various industries as thickeners, sorbents, ion exchange materials, etc. [five]. In addition, cellulose sulfates have anticoagulant activity [6], and the presence of various functional groups can significantly expand the scope of their application. Sulfuric anhydride complexes with various bases are widely used as sulfating reagents for hydroxyl-containing organic compounds, which are used not only to obtain a sulfating mixture, but also as a reaction medium [10].

Previously [9], we were the first to obtain a new derivative, diethylaminoethyl cellulose sulfate, using sulfamic acid in 1,4-dioxane and in a eutectic mixture with urea. It has been shown that when using a eutectic mixture of sulfamic acid-urea, side reactions of carbaming occur.

Diethylaminoethylcellulose is a positively charged resin commonly used in ion exchange chromatography to separate biomolecules and, in particular, to purify proteins and nucleic acids [11]. Diethylaminoethylcellulose is a commercially available compound. As a derivative of cellulose, it is environmentally friendly and easily decomposed. The study of other areas of use of diethylaminoethylcellulose and its derivatives, in addition to simple use in chromatographic technologies, is of particular interest. For example, its modification with sulfate groups leads to the formation of a

material whose surface contains both cationic and anionic groups. Such materials can be used as a basis for microcarriers in biomedical technologies [12].

In order to obtain water-soluble multifunctional cellulose with the simultaneous presence of cationic and anionic functional groups, the process of sulfation of diethylaminoethylcellulose with chlorosulfonic acid in 1,4-dioxane was studied. The structure and composition of the sulfation products were studied by FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, optical microscopy, gel permeation chromatography, and elemental analysis.

Experimental part

We used diethylaminoethylcellulose (DEAE-Cellulose) (Reakhim, Russia).

The sulfur trioxide complex with 1,4-dioxane used for sulfation of DEAE-cellulose was obtained by the reaction of 1,4-dioxane with chlorosulfonic acid [10]. To do this, 25 ml of 1,4-dioxane were placed in a three-necked flask equipped with a thermometer, a mechanical stirrer, and a dropping funnel, and 1–4 ml (15.2–60.8 mmol) chlorosulfonic acid.

Sulfation of DEAE cellulose with the previously prepared sulfur trioxide complex was carried out according to a modified procedure [13]. 2.5 g of DEAE-cellulose was added to the complex of sulfur trioxide and 1,4-dioxane with stirring at a temperature of 20–22 °C, and the reaction mixture was stirred at this temperature for 60–180 min. Upon completion of the sulfation process, the reaction mixture was neutralized with an aqueous ammonia solution to pH 8–9. To remove inorganic salts and other low molecular weight compounds, the neutralized reaction mixture was subjected to dialysis against water. Dialysis was carried out in a cellophane dialysis bag brand MF-503–46 MFPI (USA) with a pore size of 0.1 µm for 10–15 hours, changing the water every hour. After dialysis, an aqueous solution of sulfated DEAE-cellulose was evaporated to dryness in a vacuum on a rotary evaporator and a solid residue was obtained – sulfated DEAE-cellulose in the form of an ammonium salt containing 6.3–13.8 wt.% sulfur.

Elemental analysis of DEAE-cellulose sulfate was performed on a Flash EA-1112 elemental analyzer (Thermo Quest Italia).

The FTIR spectra of DEAE-cellulose and DEAE-cellulose sulfate were recorded using a Shimadzu IR Tracer-100 IR Fourier spectrometer (Japan) in the wavelength range of 400–4000 cm-1. The spectral information was processed using the OPUS program (version 5.0). Solid samples for analysis were prepared as tablets in a KBr matrix (2 mg sample/1000 mg KBr).

Optical microscopy data were acquired with an OSEELANG OSL-017 microscope (Wuyi, Zhejiang, China) and processed with S-Viewer 1.0 software.

Weight average molecular weight (Mw), number average molecular weight (Mn) and polydispersity of liquid product samples were determined by gel permeation chromatography using an Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC / SEC System with triple detection: refractometer (RI), viscometer (VS) and light scattering (LS). Separation was carried out on 2xAquagel-OH mixed M and Aquagel OH-30 columns using a 0.1 M aqueous solution of LiNO3 as a mobile phase. The column was calibrated using polydisperse PEG / PEO standards (Agilent, USA). The flow rate of the eluent was 1 (ml / min), the volume of the injected sample was 100 μ l. Before analysis, the samples were dissolved in the mobile phase (5 mg / ml) and filtered through a 0.45 μ m PTFE membrane filter (Millipore). Data collection and processing was performed using Agilent GPC / SEC MDS software.

Results and Discussions

A well-known method for the sulfation of hydroxy-organic compounds is the use of complexes of sulfur trioxide with organic solvents [10, 14], which can also be obtained by reacting chlorosulfonic acid with the corresponding bases. The use of 1,4-dioxane in the sulfation of polymers with chlorosulfonic acid has a number of advantages. First, 1,4-dioxane is a less toxic organic solvent than pyridine, which is often used in sulfation reactions. Second, sulfation by the complex of 1,4-dioxane with sulfur trioxide proceeds in a lower temperature range than during sulfation with other reagents [13]. The SO₃–1,4-dioxane complex is unstable when the temperature rises above 30 °C; therefore, DEAEC was sulfated with this complex at a temperature of 20–22 °C.

In Table 1 presents the results of a study of the effect of the ratio of reagents on the sulfur content in DEAE-cellulose sulfate during sulfation with chlorosulfonic acid in 1,4-dioxane.

According to the data presented in Table 1, with an increase in the amount of chlorosulfonic acid and the duration of the process, the formation of a more sulfated product occurs, reaching the maximum value of sulfur (13.8 wt.%) at a ratio of ClSO₃H: (DEAEC) 20.22: 1 (mmol: g) and process duration 180 min. Moreover, for a given ratio of reagents, with a decrease in the duration of the process from 180 to 60 min, a symbatic decrease in the sulfur content in the target product, DEAE-cellulose sulfate, is observed.

In comparison with the results obtained during sulfation of microcrystalline cellulose (MCC) under similar conditions [15], sulfation of DEAE-cellulose made it possible to synthesize a water-soluble sulfated product with a high sulfur content (13.8 % versus 9.3 %). The greater reactivity of DEAE cellulose compared to MCC in the sulfation reaction may be due to the different morphology of the initial objects, and hence the greater availability of reactive hydroxyl groups.

The embedding of a sulfate group into the DEAE-cellulose molecule was confirmed by FT-IR spectroscopy (Fig. 1). In the FTIR spectra of ethylaminoethylcellulose sulfate there are absorption bands related to stretching vibrations v(C-O-S) at 810–815 cm⁻¹ and asymmetric stretching vibrations $v_{as}(O=S=O)$ at . 1249–1254 cm⁻¹.

Comparison of X-ray diffraction patterns of initial diethylaminoethyl cellulose and sulfated DEAE cellulose (Fig. 2) shows that amorphization of the material is observed, which occurs as a result of a decrease in the number of -OH groups and the destruction of ordered polysaccharide during

Table 1. Effect of the reagents ratio on the sulfur content in DEAE-cellulose sulfate upon sulfation with chlorosulfonic acid in 1,4-dioxane

No	ClSO ₃ H:(DEAEC), mmol: g	Time, min	Sulfur content S, wt.%
1	5,04:1	60	6.3
2	5,04:1	120	6.6
3	12,63:1	60	8.4
4	12,63:1	120	9.0
5	12,63:1	180	9.5
6	20,22:1	60	12.6
7	20,22:1	120	13.2
8	20,22:1	180	13.8

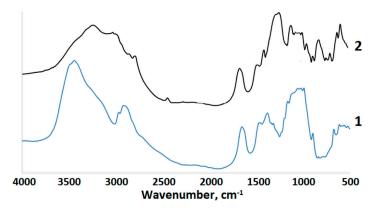


Fig. 1. FTIR spectra: 1 – DEAE-cellulose, 2 – DEAE-cellulose sulfate

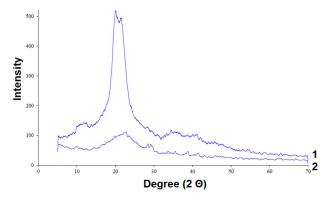


Fig. 2. XRD diffraction patterns: 1 – DEAE-cellulose, 2 – DEAE-cellulose sulfate

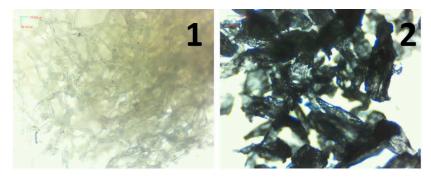


Fig. 3. Optical microscopy data: 1 – DEAE-cellulose, 2 – DEAE-cellulose sulfate

sulfation. On the X-ray diffraction pattern of the DEAE-sulfate sample, there is a noticeable smoothing of the peaks in the range of angles from 15 to 25°q, which confirms the amorphization of the material structure that has occurred [16–18].

The obtained XRD data are consistent with the data of optical microscopy (Fig. 3). In accordance with the data of optical microscopy (Fig. 3), it is shown that the fibrous structure of DEAE-cellulose is disordered during sulfation.

According to optical microscopy (Fig. 3), DEAE cellulose consists of filamentous tubular structures of various sizes. Sulfation of DEAE cellulose leads to the formation of particles of various shapes and sizes, which form aggregates, which, in turn, agrees with the data of [9].

On Fig. 4 shows the molecular weight distribution curves (Mw) of DEAE-cellulose samples sulfated with a sulfur trioxide complex with 1,4-dioxane at different process times.

According to GPC data, the duration of the process significantly affects the profile of the MWD curve of sulfated DEAE cellulose. The product obtained after 60 min treatment of DEAE-cellulose with a complex of sulfur trioxide with 1,4-dioxane is characterized by low polydispersity (1.88) and Mw 26133 Da. A similar profile of the curve was observed in [9], while chlorosulfonic acid is a more aggressive sulfating agent, which leads to an acceleration of the breaking of glycosidic bonds [19] in the polymer chain of DEAE-cellulose. As a result, with an increase in the duration of the process, the MWD curve gradually shifts to the low molecular weight region with a simultaneous increase in the polydispersity of the samples. On the MWD curves of DEAE-cellulose sulfates, three main regions are clearly distinguishable: 1) 30–60 kDa, which refers to a low-substituted polymer; 2) 10–30 kDa, corresponding to a modified partially depolymerized product; 3) the region below 10 kDa is represented by oligomeric hydrolysis products, partially removed during product dialysis.

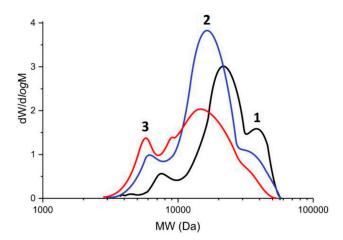


Fig. 4. Curves of molecular weight distribution of samples of DEAE-cellulose sulfates (at the ratio CISO₃H:(DEAEC), 20,22:1 mmol: g): 1 – at a duration of 60 min, 2 – at 120 min, 3 – at 180 min

Table 2. Molecular weight characteristics of DEAE-cellulose sulfate samples (at the ratio CISO₃H:(DEAEC), 20,22:1 mmol: g): 1 – at a duration of 60 min, 2 – at 120 min, 3 – at 180 min.

Sample	Mn (Da)	Mw (Da)	PD
1	13901	26133	1,88
2	8619	19478	2,26
3	5316	14885	2,8

Conclusions

This paper presents the results of a study of the process of sulfation of DEAE-cellulose with chlorosulfonic acid in 1,4-dioxane. The influence of the ratio of reagents on the sulfur content in DEAE-cellulose sulfate has been established.

The embedding of a sulfate group into the DEAE-cellulose molecule has been proven by IR spectroscopy. In the FTIR spectra of diethylaminoethylcellulose sulfate there are absorption bands related to stretching vibrations v(C-O-S) at 810–815 cm⁻¹ and asymmetric stretching vibrations $v_{as}(O=S=O)$ at 1249–1254 cm⁻¹.

It was shown by XRD that the introduction of a sulfate group leads to amorphization of DEAE cellulose due to a decrease in its order. This is also indicated by optical microscopy data. According to optical microscopy, DEAE-cellulose consists of filamentous tubular structures of different sizes. Sulfation of DEAE-cellulose leads to the production of particles of various shapes and sizes, forming aggregates.

It has been shown by gel permeation chromatography that the duration of the process significantly affects the profile of the MWD curve of sulfated DEAE cellulose. With an increase in the duration of the process, the MWD curve gradually shifts to the low molecular weight region with a simultaneous increase in the polydispersity of the samples.

References

- 1. N. I. Tkacheva, S. V. Morozov, I. A. Grigor'ev, D. M. Mognonov, N. A. Kolchanov. Modification of Cellulose as a Promising Direction in the Design of New Materials. Polymer Science Series B, volume 55, 409–429 (2013) DOI: 10.1134/S 1560090413070063
- 2. Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A (2005) Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angew Chem Int Ed 44:3358–3393
- 3. Wang, Y., Wang, X., Xie, Y. & K. Zhang. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. Cellulose 25, 3703–3731 (2018). https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3
- Chang C, Zhang L (2011) Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects.
 Carbohyd Polym 84(1): 40–53
- 5. Lin N., Huang J., Dufresne A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. Nanoscale. 2012. Vol. 4(11), 3274–3294.
- 6. Groth T., Wagenknecht W. Anticoagulant potential of regioselective derivatized cellulose. Biomaterials. 2001. Vol. 22(20), 2719–2729
- 7. Peschel D., Zhang K., Aggarwal N., Brendler E., Fischer S., Groth T. Synthesis of novel celluloses derivatives and investigation of their mitogenic activity in the presence and absence of FGF2. Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6(6), 2116–2125
- 8. Guo, Wanghuan; Zhao, Zhigang; Yang, Fan; Xie, Meiying; Shao, Zhiheng; Xue, Liyan; Zhang, Yang; Lin, Wanqing; Du, Chang; Zhang, Yongjian (2020). Control of the separation order of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) achieved by site-controllable carboxyl-functionalized diethylaminoethyl celluloses. Cellulose, (), –. doi:10.1007/s10570–020–03472–4
- 9. Kazachenko, A.; Akman, F.; Medimagh, M.; Issaoui, N.; Vasilieva, N.; Malyar, Y.N.; Sudakova, I.G.; Karacharov, A.; Miroshnikova, A.; Al-Dossary, O. M. Sulfation of Diethylaminoethyl-

- Cellulose: QTAIM Topological Analysis and Experimental and DFT Studies of the Properties. ACS Omega. 2021, 6, 22603–22615. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02570
- 10. Dzhil'bert E. E. *Sulfirovanie organicheskikh soedinenii* [Sulfonation of organic compounds]. Moscow, 1969. 416 (In Russ.).
- 11. Diethylaminoethyl cellulose (DEAE-C): applications in chromatography and organic synthesis Karzan Khaleel Aljaf, Ahmed Anwar Amin, Faiq H. S. Hussain, and Paolo Quadrelli. The Free Internet Journal for Organic Chemistry. Arkivoc 2020, part I, 153–179
- 12. Ramin Ramezani Kalmer, Maedeh Mohammadi, Afzal Karimi, Ghasem Najafpour, Yaghoub Haghighatni. Fabrication and evaluation of carboxymethylated diethylaminoethyl cellulose microcarriers as support for cellular applications, Carbohydrate Polymers. Volume 226, 15 December 2019, https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115284
- 13. Malyar, Y.N., Vasil'yeva, N.Y., Kazachenko, A.S., G.P. Skvortsova, I.V. Korol'kova, S.A. Kuznetsova. Sulfation of Abies Ethanol Lignin by Complexes of Sulfur Trioxide with 1,4-Dioxane and Pyridine. Russ J Bioorg Chem 47, 1368–1375 (2021). https://doi.org/10.1134/S 1068162021070104
- 14. Al-Horani, R. A.; Desai, U. R., Chemical Sulfation of Small Molecules Advances and Challenges. Tetrahedron 2010, 66 (16), 2907–2918
- 15. Levdansky V A.; Levdansky A. V.; Kuznetsov, B. N. Sulfation of microcrystalline cellulose with chlorosulfonic acid in dioxane. Chemistry of plant raw materials. № 1, 2012, 39–44
- 16. Zhang, K.; Peschel, D.; Bäucker, E.; Groth, T.; Fischer, S., Synthesis and characterisation of cellulose sulfates regarding the degrees of substitution, degrees of polymerisation and morphology. Carbohydr. Polym. 2011, 83 (4), 1659–1664
- 17. Šimkovic, I.; Tracz, A.; Kelnar, I.; Uhliariková, I.; Mendichi, R., Quaternized and sulfated xylan derivative films. Carbohydr. Polym. 2014, 99, 356–364
- 18. Levdansky; A.V.; Kondracenko, A. S.; Levdansky, A. V.; Kuznetsov, B. N.; Djakovitch, L.; Pinel, C., Sulfation of Microcrystalline Cellulose with Sulfamic Acid in N, N-Dimethylformamide and Diglyme. J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2014, 2 (7)
- $19.\,Kazachenko\,A.\,S.,$ Malyar Yu.N., Vasilyeva N. Yu., Borovkova V. S., Issaoui N. Optimization of guar gum galactomannan sulfation process with sulfamic acid. Biomass Conv. Bioref. 2021. https://doi.org/10.1007/s13399–021–01895-y

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0285

УДК 615.014.47:543.422.3-76:51-37

Quantitative Determination of the Concentration of Medicinal Substances in Citramon Tablets by the Method of Differentiation of Absorption Spectra by Chebyshev Polynomials

Tatyana N. Tsokova* and Lyudmila I. Kotlova
Tyumen State Medical University
Tyumen, Russian Federation

Received 25.11.2021, received in revised form 16.02.2022, accepted 07.04.2022

Abstract. The effectiveness of using quantitative analysis of the components of Citramon – P tablets from different manufacturers by differentiating UV absorption spectra by Chebyshev polynomials has been studied. The criteria for its successful application have been established. A method of dilution of Citramon tablets has been developed, solvents have been selected for qualitative and quantitative analysis of samples. A linear relationship between the coefficients of optimal polynomials and the concentration for each component of the mixture at the points of maximum absorption is revealed. The equations of calibration graphs are found, the conditions of their use are discussed.

Keywords: citramone, acetylsalicylic acid, paracetamol, caffeine, UV absorption spectra, method of differentiation of absorption spectra, polynomial differentiation.

Citation: Tsokova, T.N. and Kotlova, L.I. Quantitative determination of the concentration of medicinal substances in Citramon tablets by the method of differentiation of absorption spectra by Chebyshev polynomials. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 206–213. DOI: 10.17516/1998-2836-0285

[©] 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: tcokova@mail.ru

Количественное определение концентрации лекарственных веществ в таблетках цитрамона методом дифференцирования спектров поглощения полиномами Чебышева

Т. Н. Цокова, Л. И. Котлова

Тюменский государственный медицинский университет Российская Федерация, Тюмень

Аннотация. Изучена эффективность использования количественного анализа компонентов таблеток «Цитрамон – П» от разных производителей методом дифференцирования УФ-спектров поглощения полиномами Чебышева. Установлены критерии его успешного применения. Разработана методика разведения таблеток цитрамона, подобраны растворители для проведения качественного и количественного анализа образцов. Выявлена линейная зависимость между коэффициентами оптимальных полиномов и концентрацией для каждого компонента смеси в точках максимального поглощения. Найдены уравнения градуировочных графиков, обсуждены условия их использования.

Ключевые слова: цитрамон, кислота ацетилсалициловая, парацетамол, кофеин, УФ-спектры поглощения, метод дифференцирования спектров поглощения, полиномиальное дифференцирование.

Цитирование: Цокова, Т. Н. Количественное определение концентрации лекарственных веществ в таблетках цитрамона методом дифференцирования спектров поглощения полиномами Чебышева / Т. Н. Цокова, Л. И. Котлова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 206–213. DOI: 10.17516/1998-2836-0285

Введение

В фармацевтическом анализе всегда была актуальной задача определения количественного состава смесей. Использование спектрального анализа для этих целей затрудняется тем, что полосы поглощения лекарственных веществ в смеси перекрываются. Появляются работы, в которых авторы предлагают применять вычисление производных от спектров поглощения, что позволяет определять состав препаратов смеси по максимумам производных спектров поглощения [1–3]. Для количественного определения лекарственных препаратов в смесях используют метод Фирордта. Использование метода Фирордта для двух и реже для трехкомпонентных смесей требует соблюдения аддитивности светопоглощения, которое в смесях часто не выполняется из-за взаимодействия компонентов смеси друг с другом, рН-среды и других внешних факторов [4]. Иногда содержание одного вещества в смеси может на порядок превышать содержание другого. Метод Фирордта в этом случае приведет к большой погрешности.

Применение метода производных УФ-спектроскопии в количественном анализе не требует проверки аддитивности, а главное, возможно описать полосы поглощения лекарственного

препарата полиномами различных степеней [5]. Подбор оптимального полинома для спектра поглощения смеси соответствует дифференцированию полиномиальной функции. Если спектр поглощения — это полином m-го порядка, то из-за взаимодействия компонентов или других факторов степень полинома будет увеличенной. На каждом шаге дифференцирования степень полинома уменьшается, что позволяет устранять влияния неучтенных факторов на спектр поглощения и в результате получать оптимальный полином m-го порядка. Предложенный метод относится к методам численного дифференцирования. Метод позволяет быстро и точно получать производные от спектров поглощения (полином) любого порядка.

Целью работы было продемонстрировать эффективность использования дифференцирования спектров поглощения полиномиальным методом для определения концентрации лекарственных веществ в таблетках цитрамона от разных производителей, разработать методику разведения цитрамона, подобрать растворитель, выявить оптимальные концентрации градуировочных графиков.

Вычисление производных высокого порядка от спектров поглощения растворов таблеток можно осуществить с помощью компьютерной программы [6].

Материалы и методы

В работе использовали следующие материалы:

- 1. «Цитрамон П» таблетки производства АО «ТАТХИМФАРМПРЕПАРАТЫ», г. Казань (серия 550920, годен до 10.2024). Масса одной таблетки содержит кислоты ацетилсалициловой 240 мг, парацетамола 180 мг, кофеина 30 мг. Т№ 1.
- 2. «Цитрамон П» таблетки производства АО «МЕДИСОРБ», г. Пермь (серия 39042020, годен до 05.2024). Масса одной таблетки содержит кислоты ацетилсалициловой 240 мг, парацетамола 180 мг, кофеина 30 мг. Т№ 2.
- 3. «Цитрамон П» таблетки производства ОАО «ДАЛЬХИМФАРМ», г. Хабаровск (серия 440920, годен до 09.2024). Масса одной таблетки содержит кислоты ацетилсалициловой 240 мг, парацетамола 180 мг, кофеина 30 мг. Т№ 3.
- 4. «Цитрамон П» таблетки производства АО «Производственная фармацевтическая компания Обновление», г. Новосибирск (серия 11120, годен до 12.2024). Масса одной таблетки содержит кислоты ацетилсалициловой 240,00 мг, парацетамола 180 мг, кофеина 27,50 мг. Т№ 4.
- 5. Модельные смеси «Цитрамон П» были приготовлены из соответствующих требованиям фармакопейной статьи фармацевтических субстанций кислота ацетилсалициловая (ФС 2.1.0006.15); парацетамол (ФС 2.1.0154.18); кофеин (ФС 2.1.0116.18).
- 6. В качестве растворителя использован 98 %-ный этанол и хлористоводородная кислота, х.ч. (Сигма Тек, Россия), (HHal 0,01 моль/л), (ГОСТ 3118-78).

В работе использовали оборудование:

Спектрофотометр СФ-2000-02 (ООО ОКБ «Спектр», серийный номер 090055, 09.2009).

Методика приготовления растворов для спектрального анализа

1) По 10 таблеток цитрамона от каждого производителя растирали и взвешивали на аналитических весах для определения средней массы одной таблетки: Т№ 1 (0,4990 г), Т№ 2 (0,5060 г), Т№ 3 (0,5200 г), Т№ 4 (0,5010 г).

2) Точные навески порошка из 10 растертых таблеток (около 0,4900 г) помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяли в 50 мл растворителя (98 %-ный этанол и хлористоводородная кислота (HHal-0,01 моль/л), разведенные в пропорции 1:10). Смесь перемешивали, доводили до метки, нагревали и фильтровали. Первые порции фильтрата отбрасывали. 1 мл фильтрата помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили объем до метки этим же растворителем (растворы A).

Методика приготовления растворов для построения градуировочных графиков

- 3) Точные навески кислоты ацетилсалициловой (около 0,24 г), парацетамола (около 0,18 г), кофеина (около 0,03 г), фармакопейной чистоты, растворенные в 98 %-ном этаноле и 0,01 моль/л хлористоводородной кислоты (в соотношении 1:10), растворялись и разбавлялись данным растворителем до концентраций, указанных в табл. 2.
- 4) Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре (СФ-2000) в диапазоне от 200 до 380 нм, с шагом 2 нм и для каждого раствора повторяли три раза.
- 5) Вычисление производных от спектров поглощения осуществляли с использованием компьютерной программы [6].

Результаты и обсуждение

Средняя масса одной таблетки, масса навесок, используемых для исследования, а также пересчитанная масса лекарственного вещества в навеске представлены в табл. 1.

Для проведения спектрального анализа растворы А разбавляли еще в 150 раз растворителем (98%-ный этанол и хлористоводородная кислота (HHal-0,01 моль/л), разведенные в пропорции 1:10). При снятии УФ-спектров поглощения в диапазоне от 200 до 380 нм оптические плотности растворов таблеток № 1, № 2, № 3 и № 4 не превышали 1, что является обязательным условием спектрального анализа.

Метод дифференцирования спектров поглощения полиномами Чебышева с целью определения концентрации компонентов в смеси описан в наших ранних работах [5] и проверен на модельной смеси таблеток цитрамона. Было показано, что максимальному поглощению соответствуют длины волн: для кислоты ацетилсалициловой 222±2 нм, для парацетамола 240±2 нм, для кофеина 272±2 нм. Данные вещества будут находиться в одной смеси, тогда спектральным анализом нельзя определить вклад каждого компонента в спектр поглощения, т.к. полосы по-

Таблица 1. Массы лекарственных препаратов, взятых для анализа

Table 1. Masses of drugs taken for analysis

Таблетки «Цитрамон – П»	Средняя масса	Масса навески,	Исходная масса вещества в навеске, г			
от разных производителей	таблеток, г	взятая для разведения, г	аспирин	кофеин	парацетамол	
Таблетки № 1	0,4990	0,5030	0,2417	0,03023	0,1813	
Таблетки № 2	0,5060	0,4670	0,2210	0,02763	0,1658	
Таблетки № 3	0,5200	0,4970	0,2294	0,02867	0,1720	
Таблетки № 4	0,5010	0,4960	0,2379	0,02726	0,1784	

глощения будут перекрыты. В этом случае можно использовать дифференцирование спектров поглощения полиномиальным методом.

Вычисление производных от спектров поглощения в области 210—310 нм полиномиальным методом каждого раствора таблеток показало, что оптимальной производной для всех спектров этого лекарственного препарата является производная 9-го порядка (полином 9-го порядка). Например, для образца Т№ 4 уравнение полинома 9-го порядка, соответствующее минимальной погрешности —

$$D^*(\lambda) = -0.084867 + (9.09E - 03)\lambda^1 + (6.60E - 04)\lambda^2 - (1.43E - 04) + \lambda^3(8.86E - 06)\lambda^4 - (2.71E - 07)\lambda^5 + (4.46E - 09)\lambda^6 - (3.78E - 11)\lambda^7 + (1.28E - 13)\lambda^8, \text{ где } \lambda = 1,2,3,...n.$$

Концентрации вещества в препаратах «Цитрамон – П» находили по градуировочным графикам. Результаты вычислений размещены в табл. 2. Для построения градуировочных гра-

Таблица 2. Градуировочные графики и уравнения регрессии для нахождения концентраций вещества в таблетках «Цитрамон-П»

Table 2. Calibration graphs and regression equations for finding concentrations of the substance in «Citramon-P» tablets

Калибровочные смеси 1 2	смеси Y^*_9 — значения полинома Конц 9-го порядка раци		Для кислоты ацетилсалициловой (222 нм) — $Y^*_9 = -1716,25 + 5,9E^{+12}\cdot C;$ $Y^*_9 = -1716,25-5896411335626,25\cdot C(\%)$ Стандартная погрешность $\Delta Y^*_9 = 2\cdot 10^3$ Коэффициент корреляции = $-0,99$
3	-1,06E+10 (-10613540000)	0,00180	
4	-1,42E+10 (-14151390000)	0,00240	
Калибровочные смеси	Парацетамол 240 нм $Y^*_9 - \text{значения полинома} 9 - \text{го порядка}$	Концент-	Для парацетамола (242 нм) — $Y^*_9 = 896,8186 + 1,98E^{+12} \cdot C;$ $Y^*_9 = 896,8186 + 1981862061718 \cdot C(\%)$ Стандартная погрешность $\Delta Y^*_9 = 4 \cdot 10^3$ Коэффициент корреляции = 0,99
1	1,69E+09 (1694494000)	0,00086	
2	1,78E+09 (1783678000)	0,00090	
3	2,68E+09 (2675510000)	0,00135	
4	3,57E+09 (3567355000)	0,00180	
Калибровочные смеси	•		Для кофеина (272 нм) — $Y^*_9 = 693,0353 + 1,09E^{+13} \cdot C.$ $Y^*_9 = 693,0353 + 10891961134995,70 \cdot C(%)$ Стандартная погрешность $\Delta Y^*_9 = 1,5 \cdot 10^2$ Коэффициент корреляции = 0,99
1	1,55E+09 (1552105000)	0,000143	**
2	1,63E+09 (1633795000)	0,000150	
3	2,45E+09 (2450692000)	0,000230	
4	3,27E+09 (3267589000)	0,000300	

фиков использовали модели таблеток «Цитрамон — П», которые разбавляли растворителем в соответствующих концентрациях. В табл. 2 указаны полученные концентрации компонентов в калибровочной смеси после разведения. Y^*_9 — значения коэффициентов оптимального полинома 9-го порядка смеси в точках 222, 242, 272 нм. Концентрация компонента калибровочной смеси указана в % концентрации. Значения коэффициентов полинома, получаемые по компьютерной программе, нельзя округлять, чтобы не увеличивать погрешность вычисления концентрации компонентов смеси. Для каждого из четырех калибровочных растворов определяли значения оптимальной производной в точках максимума поглощения каждого компонента смеси. Оптимальная производная 9-го порядка, (выбиралась по минимальной ошибке σ) наблюдалась для всех калибровочных растворов. Это важное условие для приготовления растворов калибровочного графика.

Полученные уравнения линейной регрессии для каждого лекарственного вещества в таблетках цитрамона служат для определения концентрации их в данной смеси. Концентрации компонентов исследуемой смеси должны быть в диапазоне, которые были использованы для построения калибровочных графиков (табл. 2), это главное условие данного метода – оптимальные полиномы должны быть одного порядка. Если при разведении исследуемого раствора концентрация компонента в смеси будет отличаться от концентрации компонента в калибровочной смеси, степень оптимального полинома будет не 9-го порядка и расчеты концентрации — неточными. В табл. 3 показаны результаты расчетов концентрации лекарственного вещества в таблетках с помощью градуировочных графиков. Y*9 — значения коэффициентов оптимального полинома 9-го порядка исследуемой смеси в точках, соответственно, для аспирина (222 нм), для парацетамола (242 нм), для кофеина (272 нм). Концентрация каждого компонента смеси указана в % концентрации.

Сравнение исходных масс лекарственных препаратов в навеске и рассчитанные массы с учетом разведения в таблетках от разных производителей приведены в табл. 4.

Анализируя полученные результаты (табл. 4), можно сделать вывод, что масса кислоты ацетилсалициловой, масса парацетамола, масса кофеина в таблетках № 1, № 2, № 3, № 4 от раз-

Таблица 3. Зависимость значений коэффициентов оптимального полинома 9-го порядка смеси от концентрации лекарственного вещества в них

Table 3. Dependence of the values of the coefficients of the optimal polynomial of the 9th order of the mixture on the concentration of the medicinal substance in them

Таблетки «Цитрамон-П»	Аспирин	I	Парацетам	ЮЛ	Кофеин	
от разных производителей	Y*9	С, %	Y*9	С, %	Y*9	С,%
Таблетки № 1	-1,11E+10	0,00189	2,91E+09	0,001469	2,53E+09	0,000233
Таблетки № 2	-9,33E+09	0,00158	2,70E+09	0,001365	2,25E+09	0,000206
Таблетки № 3	-1,06E+10	0,00179	2,81E+09	0,001418	2,50E+09	0,000230
Таблетки № 4	-1,12E+10	0,00190	2,91E+09	0,001467	2,56E+09	0,000235
	Стандартная погрешность C, %	0,00005	Стандартная погрешность C, %	0,000002	Стандартная погрешность C, %	0,000004

Таблица 4. Сравнение расчетных и исходных значений масс лекарственных веществ в таблетках разных производителей, содержащихся в приложениях, используемых для исследования

Table 4. Comparison of calculated and initial values of the masses of medicinal substances in tablets from different manufacturers contained in the attachments used for the study

Таблетки «Цитрамон-П» от разных производителей	Исходная масса аспирина в навеске, мГ	Рассчитанная масса аспирина в навеске, мГ	Исходная масса парацетамола в навеске, мГ	Рассчитанная масса парацетамола в навеске, мГ	Исходная масса кофеина в навеске, мГ	Рассчитанная масса кофеина в навеске, мГ
Таб.№ 1	242 ± 12	246 ± 4	181 ± 12	191 ± 0.3	30 ± 1	$30 \pm 0,5$
Таб.№ 2	221 ± 11	206 ± 4	166 ± 8	177 ± 0.3	28 ± 1	$27 \pm 0,5$
Таб.№ 3	229 ± 11	233 ± 4	172 ± 9	184 ± 0.3	29 ± 1	$30 \pm 0,5$
Таб.№ 4	238 ± 12	246 ± 4	178 + 9	191 ± 0.3	27 ± 1	31 ± 0.5

ных производителей входят в интервалы (5 % погрешности) массы лекарственных веществ в навесках, взятых для исследования, с учетом навески [7].

Заключение

- 1. Разработана методика разведения таблеток «Цитрамон Π », подобраны растворители, выявлены оптимальные концентрации градуировочных графиков.
- 2. Найдены уравнения градуировочных графиков для каждого компонента таблеток «Цитрамон-П».
- 3. Метод дифференцирования полиномами Чебышева спектров поглощения смеси лекарственных веществ позволяет определить концентрацию лекарственных препаратов в смеси с высокой точностью.
- 4. Дифференцирование спектра поглощения полиномиальным методом смеси лекарственного препарата позволяет найти уравнение спектра поглощения в виде полинома «m»-го порядка.
- 5. Проведенное исследование по количественному содержанию кислоты ацетилсалициловой, парацетамола, кофеина таблеток «Цитрамон – П» можно рекомендовать для анализа качества лекарственных препаратов, производимых разными фирмами.

Список литературы / References

- 1. Беликов В.Г., Вергейчик Е.Н., Саушкина А.С., Клочков С.В. Количественное определение лекарственных веществ в смесях методом производной спектрофотометрии. Современные методы анализа фармацевтических препаратов 1988. Т. XXVI, 7–9. [Belikov, V.G., Vergejchik E.N., Saushkina A.S., Klochkov S.V. Quantitative determination of medicinal substances in mixtures by derivative spectrophotometry. Modern methods of analysis of pharmaceutical preparations 1988. Vol. XXVI, 7–9. (In Russ.)]
- 2. Федерякина А.С., Родионова Р.А. Применение производной спектрофотометрии для количественного определения действующих веществ лекарственного средства «Параскофен». Вестник фармации 2009. Т. 44(2), 31–42. [Federjakina A.S., Rodionova R.A. The use of derivative spectrophotometry for the quantitative determination of the active substances of the drug "Paraskofen". Bulletin of Pharmacy 2009. Vol. 44(2), 31–42. (In Russ.)]

- 3. Шорманов В. К., Андреева Ю. В., Герасимов Д. А. Применение производной спектрофотометрии для определения флутамида в таблетках. *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Медицина. Фармация 2014.* Т. 28(24), 231–234. [Shormanov V. K., Andreeva Ju.V., Gerasimov D. A. The use of derivative spectrophotometry for the determination of flutamide in tablets. *Scientific Bulletin of the Belgorod State University. The medicine. Pharmacy 2014.* Vol. 28(24), 231–234. (In Russ.)]
- 4. Власова И. В., Вершинин В. И., Цюпко Т. Г. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Проблема неаддитивности светопоглощения. *Журнал аналитической химии 2011*. Т. 66(1), 25–33. [Vlasova I. V., Vershinin V. I., Cjupko T. G. Methodology for Spectrophotometric Analysis of Mixtures of Organic Compounds. The problem of non-additivity of light absorption. *Journal of Analytical Chemistry 2011*. Vol. 66(1), 25–33. (In Russ.)]
- 5. Цокова Т.Н., Котлова Л.И., Прокофьева Н.Г., Захаров С.Д. Метод дифференцирования спектров поглощения для качественного анализа трехкомпонентной смеси лекарственного препарата. *Университеткая медицина Урала 2019*. Т. 4, 56–58. [Tsokova T.N., Kotlova L.I., Prokofieva N.G., Zakharov S.D. A method for differentiating absorption spectra for the qualitative analysis of a three-component mixture of a medicinal product. *University medicine of the Urals 2019*. Vol. 4, 56–58. (In Russ.)]
- 6. Свидетельство № 2020660335. Цокова Т. Н., Котлова Л. И. Автоматизированный способ разделения полос поглощения при спектрофотометрическом анализе лекарственных смесей. Опубл. 02.09.2020. [Certificate No. 2020660335. Tsokova T. N., Kotlova L. I. Automated method of separation of absorption bands in the spectrophotometric analysis of medicinal mixtures. Date of publication 02.09.2020). (In Russ.)]
- 7. Государственная фармакопея Российской Федерации. Электронный ресурс-XIV 2018. Т. 4. Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php. [The State Pharmacopeeia of the Russian Federation. *Electronic resource-XIV 2018*. Vol. 4. Access mode: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php. (In Russ.)]

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0286

УДК 547.271

Synthesis and Properties of Heterogeneous Catalysts for FAME Epoxidation

Sergey A. Yudaev*, Olesya V. Shuvarikova, Kirill A. Vetshev and Anastasiya D. Rubtsova

Ryazan State Radio Engineering University named after V.F. Utkin Ryazan, Russian Federation

Received 10.12.2021, received in revised form 29.03.2022, accepted 12.04.2022

Abstract. The paper presents a method for the synthesis of heterogeneous catalysts for the epoxidation of methyl esters of fatty acids, analyzes the samples, and considers the possibility of their application on an industrial scale. The samples were synthesized by impregnation and kneading technology. To analyze the properties, chemical (solution, titration), measurement of strength on a strength meter, determination of the index of cracking) and instrumental (analysis of volume, determination of actual concentrations of substances using a photometer, measurement of specific surface area on a chromatographic unit, determination of catalytic activity on an experimental unit) were used.

Keywords: catalytic processes, heterogeneous catalysts, fatty acid methyl esters (FAME), epoxidation, biodiesel fuel.

Citation: Yudaev, S.A., Shuvarikova, O.V., Vetshev, K.A. and Rubtsova A.D. Synthesis and properties of heterogeneous catalysts for FAME epoxidation. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 214–225. DOI: 10.17516/1998-2836-0286

[©] 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: udgin92@mail.ru

Синтез и свойства гетерогенных катализаторов эпоксидирования МЭЖК

С.А. Юдаев, О.В. Шуварикова, К.А. Ветшев, А.Д. Рубцова

Рязанский государственный радиотехнический университет имени В. Ф. Уткина Российская Федерация, Рязань

Аннотация. В работе приведена методика синтеза гетерогенных катализаторов эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот, проведен анализ полученных образцов, рассмотрена возможность их применения в промышленных масштабах. Образцы были синтезированы по пропиточной и замесной технологиям. Для анализа свойств были использованы химические (растворение, титрование), физические (измерение прочности на прочномере, определение показателя растрескивания) и инструментальные (анализ объема пор, определение фактических концентраций веществ с помощью фотометра, измерение удельной поверхности на хроматографической установке, определение каталитической активности на экспериментальной установке) методы.

Ключевые слова: каталитические процессы, гетерогенные катализаторы, метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), эпоксидирование, биодизельное топливо.

Цитирование: Юдаев, С. А. Синтез и свойства гетерогенных катализаторов эпоксидирования МЭЖК / С. А. Юдаев, О.В. Шуварикова, К. А. Ветшев, А. Д. Рубцова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 214–225. DOI: 10.17516/1998-2836-0286

Введение

Как известно, наряду с ускорением химических реакций катализаторы обеспечивают энергетически менее затрудненные пути их протекания, что, в свою очередь, позволяет эффективно использовать исходное сырье и оптимизировать процесс в целом. Это объясняет всевозрастающие темпы развития и обособливания каталитических процессов в современной промышленности. В настоящее время подобные технологии лежат в основе примерно 90 % химических производств. Главным потребителем является нефтеперерабатывающая отрасль [1,2]. Однако в настоящее время в связи с декарбонизацией экономики актуальной задачей химии и химической технологии считается исследование экологических каталитических процессов [3]. Среди них особое место занимает процесс эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) [4], вызывающий научный интерес еще и потому, что в качестве сырья используются жиры растительного происхождения [5]. МЭЖК находят применение не только в топливно-энергетическом комплексе — они успешно применяются в качестве пластификаторов и стабилизаторов при производстве ПВХ-изделий [6].

Промышленная технология каталитического эпоксидирования МЭЖК основана на применении гомогенных катализаторов, в качестве которых наиболее часто используются гидроксиды, алкоксиды и карбонаты щелочных металлов в количестве 0,2–1 % масс. от реакционной массы [7–10]. Однако применение таких катализаторов в химических реакциях эпоксидирования несколько затрудняет их отделение от целевых продуктов. Это неизбежно приводит к увеличению материальных и денежных затрат, снижает эффективность процесса. Кроме того, отмечается сложная регенерация таких расходных материалов. Перспективной технологией для получения эпоксидов является прямое окисление кислородом воздуха с участием гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов, таких как молибден и титан [11–13]. Существует ряд проблем с применением подобного рода катализаторов, связанных в основном с понижением их каталитической активности в процессе синтеза. Однако это разрешается путем проведения эпоксидирования при более высоких температурах.

Экспериментальная часть

Синтез образцов гетерогенных катализаторов производился с помощью пропиточной технологии. В качестве носителя катализатора выбран промышленный образец оксида алюминия,

Таблица 1. Характеристики носителя

Table 1. Carrier characteristics

ППП, %	Влагоемкость w, %	Насыпной вес Р, г/см ³	Общий объем пор V, см ³ /г	Показатель растрескивания Т,%
9,09	60,45	0,71	0,75	51

характеристики которого представлены в табл. 1.

Для приготовления пропиточного раствора используется парамолибдат аммония (ПМА) марки Ч, который при прокаливании переходит в триоксид молибдена, являющийся активным веществом. Описанная реакция протекает по уравнению, представленному ниже.

$$(NH_4)_5 M o_7 O_{24} * 4H_2 O_{-H_2 O}^{\underline{110^0}C} (NH_4)_6 M o_7 O_{24} \frac{\underline{200^0}C}{-H_2 O} (NH_4)_2 M o_4 O_{13} \frac{\underline{280 - 500^0}C}{-H_2 O} MoO_3 O_{13} \frac{\underline{280 - 500^0}C}{-NH_3} O_{13} O_{13}$$

Пропиточный раствор изготавливается путем смешения воды, стабилизатора – перекиси водорода – и промотора – ортофосфорной кислоты – в следующих количествах: 305–315, 35, 10 мл соответственно. Квалификация всех используемых реактивов – Ч. Масса растворяемого ПМА составляет 80–125 г.

Мерным цилиндром отмеряется 250 см³ носителя, который заливается полученным раствором. После пропитки раствор удаляется, производятся операции просушки в течение 2 ч при 120 °C и прокаливания в течение 3 ч при 550 °C.

Синтез образцов гетерогенных катализаторов с помощью замесной технологии. Основным компонентом в данном случае является титан. Для синтеза берутся навески гидроксида алюминия (150–175 г), оксида титана (2–30 г) и ПМА (22,5 г). В качестве пептизатора использу-

ется азотная кислота, объем которой составляет 5 мл для каждого синтезируемого образца. Все перечисленные компоненты смешиваются и формуются. Гранулы просушиваются в течение 2 ч при 120 °C и прокаливаются в течение 3 ч при 550 °C. Технологические параметры данных операций одинаковы для пропиточной и замесной технологий синтеза.

Полученные образцы катализаторов анализируются по следующим параметрам: потери при прокаливании; фактическое содержание оксида молибдена и титана; общий объем пор; удельная поверхность; диаметр пор; насыпной вес; механическая прочность и растрескивание.

Потери при прокаливании определяются путем прокаливания навесок каждого опытного образца массой 2 г в муфельной печи при температуре 550 °C в течение 3 ч.

Фактическое количество оксида молибдена и титана, которое содержится в образцах, определяется посредством измерения оптической плотности окрашенных комплексных соединений. Измерения проводятся с помощью фотометра марки КФК-3-«ЗОМЗ» (длина волны для молибдена 490 ± 3 нм, для титана -440 ± 3 нм).

Общий объем пор определяется следующим образом: 5 г навески заливают 25 мл дистиллированной воды и выдерживают в течение 30 мин. Далее они помещаются в воронки из бумажных фильтров и отстаиваются 10 мин. Избыток влаги удаляется фильтровальной бумагой, после чего образцы взвешиваются.

Удельная поверхность измеряется посредством определения объема газа, адсорбированного на поверхности анализируемой пробы из потока газовой смеси (аргон-гелиевой) при температуре жидкого азота, затем десорбированного из нее при повышении температуры с последующим расчетом удельной поверхности. Для измерения обсуждаемого показателя использовалась хроматографическая установка.

Определение диаметров пор и поверхностей с ними производится посредством метода ртутной порометрии. Измерение проводится с помощью прибора MikromeriticsAutoPoreII.

Для проведения испытаний на насыпную плотность в цилиндр объемом 100 см³ порциями по 20 см³ засыпаются образцы катализаторов. Производится уплотнение гранул путем постукивания цилиндра по поверхности стола в течение 2 мин. В ходе эксперимента фиксируются масса цилиндра без образцов и масса цилиндра с уплотненными образцами.

Определение механической прочности опытных образцов катализаторов проводится инструментально с помощью прочномера ПК-21. Для анализа используются 30 тщательно отобранных по внешнему виду гранул.

Для проведения анализа катализаторов на растрескивание по внешнему виду тщательно отбирается по 100 гранул каждого из 9 опытных образцов, после чего они помещаются в емкости, залитые дистиллированной водой, на 15 мин. Показатель растрескивания характеризуется количеством не поврежденных в результате эксперимента гранул.

Для определения каталитической активности полученных катализаторов проводится тестирование каждого синтезированного образца на реальном сырье в лабораторных условиях. В качестве сырья использовались метиловые эфиры жирных кислот из подсолнечного масла производства компании ООО «АВК-Хим», исходный состав которых представлен в табл. 2.

Окисление производилось по технологии, описанной ранее в работах [14, 15]. Масса загрузки катализатора 11,5 г. В реактор заливается 100 мл окисляемого сырья, установлена подача окислителя с постоянным расходом 26 л/ч. Контроль расхода воздуха производится

Таблица 2. Состав используемых МЭЖК

Table 2. FAME recoverycomposition

ХЖЕМ	Состав,% масс							
MOME	C16	C18/0+1	C18/2	C18/3	C20			
Подсолнечные	6,5	35,8	56,3	1,4	0,9			

посредством ротаметра. Температура проведения синтеза 120 °C поддерживается с помощью ПИД-регулятора. После достижения заданной температуры каждый час производится отбор проб для анализа на степень эпоксидирования исходного сырья. Общая продолжительность синтеза 6 ч. Анализ на степень эпоксидирования подразумевает определение количества эпоксидных соединений, полученных в результате синтеза относительно всей реакционной массы. Производится с помощью ИК-Фурье-спектрометра ФСМ 2202 производства компании «Инфраспек».

Обсуждение результатов

Полученные результаты анализа качественных характеристик опытных образцов катализаторов представлены в табл. 3.

Анализ общего объема пор синтезированных катализаторов показал, что в случае образцов 1–9 присутствие промоторов не оказывает существенного влияния на обсуждаемый параметр. Однако для образцов 7–9 наблюдается некоторая зависимость общего объема пор от фактической концентрации оксида молибдена (VI), которая проиллюстрирована на рис. 1.

Таблица 3. Результаты исследования качественных характеристик синтезированных катализаторов Table 3. Results of the study of the qualitative characteristics of synthesized catalysts

№	Обозначение образца	акти	нентов,	ППП,	Общий объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Насыпной вес, г/см ³	Прочность, Н/гранула	Треск,
1	ЭП1	16,50	-	2,4	0,54	197	0,71	52,3	24
2	ЭП2	17,78	-	2,0	0,55	203	0,72	48,6	28
3	ЭПЗ	19,67	-	2,1	0,47	196	0,73	56,6	17
4	ЭП4 (фосфор)	15,56	-	1,9	0,54	213	0,72	62,8	6
5	ЭП5 (фосфор)	16,83	-	1,9	0,46	173	0,75	88,5	8
6	ЭП6 (фосфор)	19,37	-	1,7	0,49	133	0,78	71,1	10
7	ЭП7 (аммиак)	15,93	-	1,1	0,51	182	0,71	45,3	16
8	ЭП8 (аммиак)	18,33	-	1,2	0,49	181	0,73	64,9	25
9	ЭП9 (аммиак)	20,45	-	1,1	0,45	185	0,79	57,2	25
10	ЭП10 (титан)	13,45	0,67	2,8	0,73	288	0,55	20,8	0
11	ЭП11 (титан)	12,30	3,02	4,0	0,79	271	0,54	13,1	0
12	ЭП12 (титан)	12,95	6,14	0,9	0,75	338	0,53	14,5	3

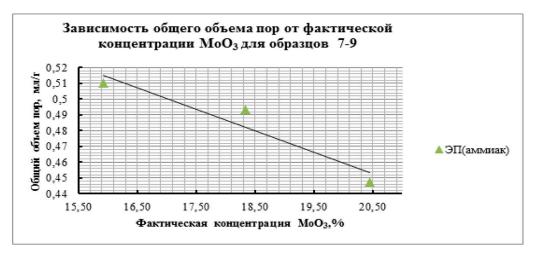


Рис. 1. Зависимость общего объема пор от фактической концентрации оксида молибдена (VI) для образцов 7–9

Fig. 1. Dependence of the total pore volume on the actual concentration of molybdenum (VI) oxide for samples 7–9

Это объясняется тем, что промотор (аммиак) позволяет активному компоненту глубже проникать в поры носителя, тем самым частично забивая их и, следовательно, снижая значение общего объема пор, при увеличении количества оксида молибдена. Для образцов 10–12 полученные данные свидетельствуют об отсутствии зависимости общего объема пор от концентрации оксида титана (IV).

В результате исследования удельной поверхности синтезированных катализаторов выявлено, что для образцов 4–6 существенное влияние на обсуждаемый параметр оказывает концентрация оксида молибдена (VI). Это объясняется тем, что в процессе прокаливания образуется фосфорно-молибденовый комплекс, забивающий поры носителя и снижающий удельную поверхность. Данная закономерность продемонстрирована на рис. 2.

Образцы 10–12 имеют высокую удельную поверхность, а значит, и хороший доступ к большому количеству активных центров катализатора, что должно обеспечить его хорошие каталитические свойства. Зависимости данного показателя от концентрации оксида титана (IV) не наблюдается.

Экспериментальное исследование распределения удельной поверхности пор по их диаметрам показало, что поры с равными диаметрами в случае образцов ЭП2, ЭП5 и ЭП8 лежат в одинаковых диапазонах. Причиной этому является фиксированная внутренняя структура носителя, который использовался для синтеза. Это, в свою очередь, означает, что ни концентрация активного компонента, ни присутствие промотора не могли оказать влияние на обсуждаемый показатель. В случае образцов ЭП10, ЭП11 и ЭП12 можно сделать вывод о наличии большого количества мелких пор, обуславливающих их высокую удельную поверхность. Отмечается также уменьшение диаметра пор с увеличением концентрации оксида титана.

По результатам анализа насыпного веса синтезированных катализаторов прослеживается четкая тенденция увеличения обсуждаемого параметра при возрастании концентрации активного компонента у образцов 1–9, что показано на рис. 3.

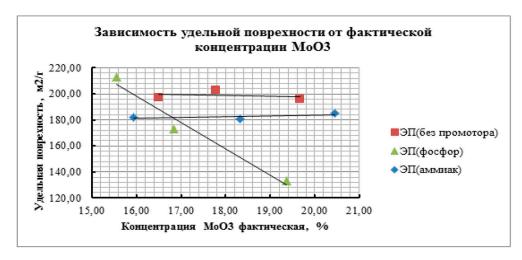


Рис. 2. График зависимости удельной поверхности от фактической концентрации оксида молибдена (VI)

Fig. 2. Graph of the dependence of the specific surface area on the actual concentration of molybdenum (VI) oxide

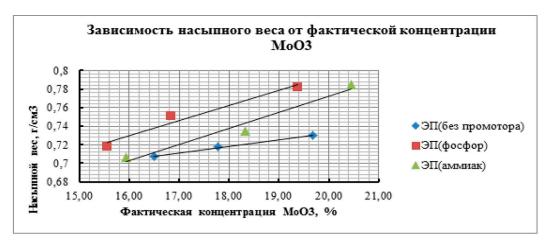


Рис. 3. Зависимость насыпного веса катализаторов от фактической концентрации оксида молибдена (VI)

Fig. 3. Dependence of the bulk weight of catalysts on the actual concentration of molybdenum (VI) oxide

У образцов 10–12 не наблюдается никакой зависимости насыпного веса от других показателей.

На рис. 4 и 5 представлены графики, иллюстрирующие распределение удельной поверхности пор по их диаметрам, которые были построены по экспериментальным данным.

На основании полученных данных можно сделать вывод об отсутствии зависимости коэффициента прочности от концентрации оксида молибдена (VI) или оксида титана (IV), но можно отметить положительное влияние фосфорной кислоты в качестве промотора, так как наивысшими показателями обладают образцы 4–6. Образцы 10–12 имеют чрезвычайно малую механическую прочность.

По прочностным характеристикам самыми низкими показателями обладают образцы 4–6. В случае образцов 10–12 нулевые показатели треска объясняются отсутствием крупных пор,



Рис. 4. Распределение поверхности пор по диаметрам для образцов ЭП2, ЭП5 и ЭП8

Fig. 4. Pore surface diameter distribution for EP2, EP5 and EP8 samples



Рис. 5. Распределение поверхности пор по диаметрам для образцов ЭП10, ЭП11 и ЭП12

Fig. 5. Distribution of the pore surface by diameter for samples EP10, EP11 and EP12

которые при попадании в них воды могут служить причиной разрушения гранулы катализатора.

В табл. 4 представлены сравнительные результаты испытаний на каталитическую активность для каждой группы катализаторов.

Как видно, наиболее высокие показатели конверсии, селективности и выхода соответствуют эксперименту с образцом четвертой группы ЭП12. Данный факт можно объяснить тем, что этот катализатор характеризуется наиболее высокой удельной поверхностью и оптимальными по диаметру порами, а также обладает наибольшей доступностью к активным центрам. Образец первой группы, в составе которого отсутствует промотор, позволил достичь значений конверсии и выхода несколько выше, чем образец второй группы, промотированный фосфорной кислотой. Наиболее вероятной причиной этого является образование фосфорномолибденового комплекса, который забил поры носителя и, как следствие, ограничил доступ

Таблица 4. Сравнительные результаты, полученные во время проведения процесса эпоксидирования в различных условиях

Table 4. Comparative results obtained during the epoxidation process under various conditions

Температура синтеза 120 °C, расход окислителя 26 л/ч, продолжительность 6 ч									
Описание условий эксперимента	№ группы	Конверсия	Селективность	Выход					
Без катализатора	-	42,5	54,1	23,0					
ЭП (без промотора)	1	52,4	53,5	28,1					
ЭП (фосфорная кислота)	2	48,7	53,7	26,1					
ЭП (аммиак)	3	58,6	53,0	31,2					
ЭП (титан)	4	70,0	52,9	37,1					

Таблица 5. Испытания образца ЭП12

Table 5. EP12 Sample tests

Температура синтеза 120 °C, расход окислителя 26 л/ч, продолжительность 6 ч								
Условия эксперимента Конверсия Селективность Выход								
Первый цикл	70,0	52,9	37,1					
Второй цикл 56,0 53,3 29,9								

к активным центрам катализатора. Низкие показатели выхода процесса эпоксидирования с образцами катализаторов групп 1–3 обусловлены относительно невысокой селективностью при меньшей конверсии. Однако можно выделить эксперимент с катализатором, промотированным аммиаком, поскольку конверсия и выход в данном случае оказались несколько выше. Это объясняется улучшением способности распределения активного компонента в грануле катализатора за счет введения аммиака.

Был проведен ряд испытаний данного катализатора, направленных на анализ его каталитической активности в циклическом процессе. Результаты представлены в табл. 5.

Основными продуктами реакции эпоксидирования МЭЖК являются пероксиды, эпоксиды, эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты, продукты сшивки радикалов [16–20]. Как видим из данных таблицы, максимальный достигнутый выход целевого продукта (эпоксидированных МЭЖК) после первого цикла составил 37,1 %. Это относительно неплохой результат для реакций окисления кислородом воздуха с использованием гетерогенного катализатора [21], учитывая широкий спектр побочных продуктов, получаемых в процессе синтеза. Далее выход снизился до 29,9 %, что можно объяснить нарастающими продуктами коксования на поверхности катализатора и, как следствие, снижением концентрации активных центров после второго цикла.

Выводы

Были определены методики синтеза и изготовлены 4 группы катализаторов: без промотора (1–3), промотированные фосфорной кислотой (4–6), аммиаком (7–9) и титаном (10–12).

Для каждой группы создано по три образца с различной концентрацией активного компонента триоксида молибдена или промотора.

Для полученных катализаторов был выполнен анализ основных химических, физикохимических, физико-механических и каталитических характеристик. Результаты показали, что удалось синтезировать образцы, обладающие высокой удельной поверхностью и каталитической активностью.

Каждый образец был протестирован на реальном сырье в условиях лабораторной установки. Применение катализатора в процессе эпоксидирования МЭЖК позволило значительно увеличить выход целевого продукта.

По полученным в ходе исследования результатам можно сделать вывод о том, что удалось синтезировать гетерогенные катализаторы эпоксидирования МЭЖК, дающие результаты не хуже, чем гомогенный образец. В дальнейшем к рассмотрению планируется исследование влияния условий протекания реакции эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха с наиболее активным образцом гетерогенного катализатора, выявленным в данной работе, на выход целевого продукта.

Список литературы / References

- 1. Журавлева М.В. и др. *Катализ в органической технологии*. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2016. 160 с. [Zhuravleva M.V. and others. *Catalysis in organic technology*. Kazan: Kazan National Research Technological University, 2016. 160 р. (In Russ.)]
- 2. Журавлева М.В. и др. *Каталитические процессы нефтехимии и нефтепереработки*. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2019. 316 с. [Zhuravleva M.V. and others. *Catalytic processes in petrochemistry and oil refining*. Kazan: Kazan National Research Technological University, 2019. 316 p. (In Russ.)]
- 3. Прохоров В.В. Декарбонизация национальной экономики. Современные тенденции управления и экономики в России и мире. 2021. С. 167–169. [Prokhorov V. V. Decarbonization of the national economy. Modern trends in management and economics in Russia and the world. 2021. P. 167–169. (In Russ.)]
- 4. Юдаев С.А., Ивашкина Е.Н., Долганова И.О., Кулажская А.Д., Сапунов В.Н. Разработка математической модели процесса эпоксидирования биодизеля в присутствии молибденового катализатора. *Химическая промышленность сегодня*. 2017, № 1, С. 22–33. [Yudaev S. A., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Kulazhskaya A.D., Sapunov V.N. Development of a mathematical model of the process of epoxidation of biodiesel in the presence of a molybdenum catalyst. *Chemical Industry today*. 2017. № 1, P. 22–33. (In Russ.)]
- 5. Марков В. А., Крылов В. И., Багров В. В. Использование моторных топлив растительного происхождения как фактор энергетической, экологической и продовольственной безопасности России. *Вестник академии военных наук*. 2013. № 1, С. 154–161. [Markov V. A., Krylov V. I., Bagrov V. V. Use of motor fuels of vegetable origin as a factor of energy, environmental and food security of Russia. *Bulletin of the Academy of Military Sciences*. 2013. № 1, P. 154–161. (In Russ.)]
- 6. Канаков Е.А. и др. Исследование процесса эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот с использованием катализаторов на основе иммобилизованной фосфорновольфра-

- мовой кислоты. *Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2019).* 2019. С. 435–436. [Kanakov E. A. and others. Study of the process of epoxidation of fatty acid methyl esters using catalysts based on immobilized phosphotungstic acid. *Physics. Technologies. Innovations (FTI-2019).* 2019, P. 435–436. (In Russ.)]
- 7. Pullen J., Saeed K. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. *Fuel Processing Technology.* 2015. Vol. 130, P. 127–135.
- 8. Reyero I., Arzamendi G., Zabala S., Gandía L.M. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Processing Technology*. 2015. Vol. 129, P. 147–155.
- 9. Maddikeri G.L., Gogate P.R., Pandit A.B. Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil. *Fuel.* 2014. Vol. 137, P. 285–292.
- 10. Hamze H., Mandana A., Yazdani F. Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015. Vol. 94, P. 1–10.
- 11. Миронова В.Ю., Злобин С.Ю., Загуменнова Д.В. Эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот пероксидом водорода в присутствии гетерогенного катализатора TS-1. *XXVIII Менделеевская конференция молодых ученых.* 2018. С. 67. [Mironova V. Yu., Zlobin S. Yu., Zagumennova D. V. Epoxidation of fatty acids methyl esters with hydrogen peroxide in the presence of TS-1 heterogeneous catalyst. *XXVIII Mendeleev Conference of Young Scientists.* 2018. P. 67. (In Russ.)]
- 12. Есипович А.Л. и др. Влияние природы растворителя на реакцию эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе TS-1. *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60(1), Р. 66–74. [Esipovich A.L. and others. Influence of the nature of the solvent on the reaction of epoxidation of methyl esters of fatty acids with hydrogen peroxide on a heterogeneous catalyst TS-1. *Kinetics and catalysis*. 2019. Vol. 60(1), P. 66–74.]
- 13. Сапунов В.Н. и др. Высокоселективный процесс эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот надуксусной кислотой. Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90(10), С. 1315–1322. [Sapunov V.N. and others. Highly selective process of epoxidation of fatty acids methyl ester with peracetic acid. Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 90(10). P. 1315–1322. (In Russ.)]
- 14. Кулажская А.Д. и др. Эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла кислородом воздуха. *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. Т. 29(7), С. 166. [Kulazhskaya A. D. and others. Epoxidation of fatty acid methyl esters of sunflower oil with air oxygen. *Advances in chemistry and chemical technology*. 2015. Т. 29(7), Р. 166 (In Russ.)]
- 15. Юдаев С.А. Разработка основ технологии эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха. Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ), Управление магистратуры, аспирантуры и докторантуры (УМАД), Отдел аспирантуры и докторантуры (ОАиД). Томск, 2019. [Yudaev S.A. Development of fundamentals of technology for epoxidation of methyl esters of fatty acids with atmospheric oxygen. National Research Tomsk Polytechnic University (TPU), Department of Master's, Postgraduate and Doctoral Studies (UMAD), Department of Postgraduate and Doctoral Studies (OAiD) Tomsk, 2019. [In Russ.)]

- 16. Ong H.C., Silitonga A. S., Masjuki H. H., Mahlia T. M.I., Chong W. T., Boosroh M. H. Production and comparative fuel properties of biodiesel from non- edible oils: Jatropha curcas, Sterculia foetida and Ceiba pentandra. *Energy Conversion and Management*. 2013. Vol. 73. P, 245–255.
- 17. Rizwanul Fattah I. M., Masjuki H. H., Kalam M. A., Hazrat M. A., Masum B. M., Imtenan S., Ashraful A. M. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 30. P. 356–370
- 18. Samantha Siqueira Pantoja, Leyvison Rafael V. da Concecao, Carlos E. F. da Costa, Jose R. Zamian, Geraldo N. da Rocha Filho. Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation. *Energy Conversion and Management*. 2013. Vol. 74. P. 293–298
- 19. Silitonga A.S., Ong H.C., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Chong W.T. Characterization and production of Ceiba pentandra biodiesel and its blends. *Fuel.* 2013. Vol. 108. P. 855–858
- 20. Atabani A.E., Silitonga A.S., Ong H.C., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Irfan Anjum Badruddina, H. Fayaz. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 18. P. 211–245
- 21. Субочева М.Ю., Ликсутина А.П., Колмакова М.А., Дегтярев А.А. Химическая технология органических веществ. Тамбов: Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. Ч. 3. С. 80. [Subocheva M. Yu., Liksutina A.P., Kolmakova M.A., Degtyarev A.A. Chemical technology of organic substances. Tambov: Publishing house of Tamb. state tech. University, 2009. Part 3. P. 80. (In Russ.)]

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0287 УДК 620.187.2:537.533.35

SEM-EDS Study of the Relationship Between Composition and Structure of Glass-Crystalline Shell of Cenospheres from Fly Ash

Elena S. Rogovenko*, Elena V. Fomenko and Sergey V. Kukhtetskiy

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 13.07.2021, received in revised form 14.11.2021, accepted 11.04.2022

Abstract. Using the method of scanning electron microscopy in combination with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), a systematic study of the shell compositions of individual globules of different morphology of a narrow fraction of cenospheres from fly ash from the pulverized combustion of Ekibastuz coal was carried out. Significant differences in the composition of particles with a ring and network structure have been established, concerning both the main macrocomponents SiO₂ and Al₂O₃ and impurity oxides FeO, CaO, MgO, TiO₂. The shell of both types of globules is heterogeneous in composition and it contains of the fragments with an increased content of silicon, aluminum, calcium, magnesium, and titanium. The structure-forming mineral precursors of the ring structure cenospheres are NH₄- and K-illite, and the network structure cenospheres are kaolinite.

Keywords: fly ash, narrow fraction, cenospheres, SEM-EDS, mineral precursors.

Acknowledgment. The authors are grateful to the staff of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences L. A. Solovyov for performing quantitative X-ray phase analysis and A. M. Zhizhaev for performing the SEM-EDS analysis. The study was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project 0287–2021–0013) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the Federal Research Center of the KSC of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences for SEM-EMF studies.

[©] 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: rogovenko_elena1989@mail.ru

Citation: Rogovenko, E.S., Fomenko, E.V. and Kukhtetskiy, S.V. SEM-EDS study of the relationship between composition and structure of glass-crystalline shell of cenospheres from fly ash. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 226–235. DOI: 10.17516/1998-2836-0287

СЭМ-ЭДС-исследование взаимосвязи состава и строения стеклокристаллической оболочки ценосфер энергетических зол

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

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

Аннотация. Методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС) проведено систематическое исследование составов оболочки индивидуальных глобул различной морфологии узкой фракции ценосфер из летучей золы от пылевидного сжигания экибастузского угля. Установлены существенные различия в составе частиц кольцевого и сетчатого строения, касающиеся как основных макрокомпонентов SiO_2 и Al_2O_3 , так и примесных оксидов FeO, CaO, MgO, TiO_2 . Оболочка глобул обоих типов неоднородна по составу и содержит фрагменты с повышенным содержанием кремния, алюминия, кальция, магния, титана. Структурообразующими минеральными прекурсорами ценосфер с оболочкой кольцевого строения являются NH_4 - и K-иллит, а ценосфер сетчатого строения – каолинит.

Ключевые слова: летучая зола, узкая фракция, ценосферы, СЭМ-ЭДС, минеральные прекурсоры.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН Л. А. Соловьеву за проведение количественного рентгенофазового анализа и А. М. Жижаеву за выполнение СЭМ-ЭДС-анализа. Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект 0287–2021–0013) с использованием для СЭМ-ЭДС-исследований оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Роговенко, Е.С. СЭМ-ЭДС-исследование взаимосвязи состава и строения стеклокристаллической оболочки ценосфер энергетических зол / Е.С. Роговенко, Е.В. Фоменко, С.В. Кухтецкий // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 226–235. DOI: 10.17516/1998-2836-0287

Введение

В настоящее время в мире большое внимание уделяется переработке промышленных отходов в высокотехнологичные материалы с заданными свойствами. Летучая зола от пылевидного сжигания угля, основной (60–95 %) побочный продукт тепловой энергетики [1, 2], содержит полые сферические частицы — ценосферы, которые благодаря своим уникальным свойствам

(низкая плотность, высокая прочность, термическая стойкость, химическая стабильность, низкая проводимость) успешно используются при создании материалов различного назначения [3–7]. Потенциал ценосфер как основы новых функциональных материалов определяется возможностью стабилизации их состава и свойств, исходя из различий физических характеристик индивидуальных глобул, а критерием применимости в каждом конкретном случае является соответствие жестким требованиям к составу и строению оболочки.

Одно из перспективных направлений использования узких фракций ценосфер [8-10] - получение на их основе высокоселективных мембранных материалов для диффузионного выделения гелия из газовых смесей [11–14]. Определяющее значение в данном случае имеет не только химический, фазовый состав и строение стеклокристаллической оболочки, но и состав стеклофазы, включающий содержание оксидов-модификаторов, препятствующих диффузии. В частности, исследование взаимосвязи состава, строения и диффузионных свойств стеклокристаллической оболочки ценосфер в отношении гелия в широком диапазоне изменения макрокомпонентного и фазового состава показало, что коэффициенты гелиевой проницаемости стеклофазы ценосфер превышают аналогичные величины для силикатных стекол, включая синтетические стеклянные микросферы 3М^{ТМ} Glass Bubbles K37 (США) [14]. Сделано предположение, что наблюдаемое превышение может быть связано с различными условиями формирования стекла. Гомогенные стекла формируются в условиях длительного отжига при постоянной температуре [15]. В случае ценосфер формирование глобул происходит в результате коалесценции микрокапель (1-2,5 мкм) расплавов алюмосиликатных прекурсоров (монтмориллонит, гидрослюды типа иллита, каолинит, полевые шпаты) [16] в условиях высоких температурных градиентов при временах контакта ~1 с [17]. Это приводит к тому, что по химическому составу оболочка ценосфер неоднородна, имеет фрагментарное строение и содержит области, обогащенные SiO₂ и не содержащие оксидов-модификаторов, препятствующих диффузии [10, 14].

Абсолютно очевидно, что высокая эффективность и стабильные свойства микросферических материалов определяются постоянством их состава и строения на глобулярном уровне. Для таких объектов, как ценосферы, узкие фракции которых одновременно включают несколько морфологических типов сферических частиц [8–10], исследование взаимосвязи состава и строения индивидуальных глобул, установление минеральных прекурсоров и маршрутов их образования является принципиально важным при разработке новых функциональных материалов, включая получение стеклокристаллических мембран.

В настоящей статье представлены результаты исследования состава стеклокристаллической оболочки индивидуальных глобул различной морфологии узкой фракции ценосфер из летучей золы от пылевидного сжигания угля Экибастузского бассейна. Отсутствие систематических данных о составе индивидуальных зольных частиц не позволяет определить новые перспективные области их применения, ограничивает формирование представлений о механизме их образования в процессе пылевидного сжигания угля.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в работе была использована узкая фракция немагнитных неперфорированных ценосфер HM-R-5A-0.25+0.2, выделенная из концентрата ценосфер летучей золы от пылевидного сжигания каменного экибастузского угля марки СС на Рефтинской

ГРЭС. Выделение узкой фракции ценосфер проводили по технологической схеме, включающей стадии магнитной и гранулометрической сепарации с последующим гидростатическим отделением от перфорированных и разрушенных глобул [8–10]. Химический состав узкой фракции, содержащий (мас.%): $SiO_2 - 56,18$; $Al_2O_3 - 38,08$; $Fe_2O_3 - 1,68$; CaO - 1,62; MgO - 1,17; $SO_3 - 0,28$; $Na_2O - 0,29$; $K_2O - 0,39$; потери при прокаливании -0,39 определяли по ГОСТ 5382–91. Фазовый состав узкой фракции, содержащий (мас.%): муллит -36,7; кварц -1,7; кальцит -0,1; стеклофаза -61,5, определяли с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, содержание кристаллических фаз - методом минимизации производной разности. Методики определения химического и фазового составов подробно описаны в ранее опубликованных работах [8–10]. По данным оптической микроскопии, средний диаметр ценосфер составляет 226 мкм, эффективная толщина оболочки - 11,6 мкм; фракция содержит 57 об.% сфер сетчатого строения и 43 об.% глобул кольцевого строения с пористой оболочкой.

СЭМ-ЭДС-исследование химического состава индивидуальных глобул узкой фракции ценосфер НМ-R-5A-0.25+0.2 выполнялось по методике, детально изложенной в работе [10], включало определение брутто-состава полированных срезов оболочки индивидуальных глобул различного строения и составов локальных участков, расположенных на пересечении диаметров под углом 45° друг от друга. Диаметр анализа локальных участков соответствовал толщине оболочки, однородность распределения элементов определяли элементным картированием.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены обзорные снимки фракции HM-R-5A-0.25+0.2 с оптического и электронного микроскопа. Среди выделенных фракций ценосфер летучей золы от сжигания экибастузского угля [10] исследуемая фракция характеризуется максимальным содержанием глобул сетчатого строения. Проведено СЭМ-ЭДС-исследование состава индивидуальных глобул различного строения в этой фракции, определены зависимости взаимосвязи концентраций макрокомпонентов и минералы-образователи, ответственные за формирование ценосфер сетчатого строения и кольцевого строения с пористой оболочкой.

Химические брутто-составы полированных срезов оболочки индивидуальных глобул узкой фракции ценосфер HM-R-5A-0.25+0.2 приведены в табл. 1.



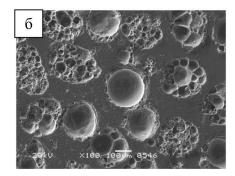


Рис. 1. Обзорные снимки фракции HM-R-5A-0.25+0.2 с оптического (a) и электронного (δ) микроскопа

Таблица 1. Химические брутто-составы полированных срезов оболочки индивидуальных глобул кольцевого и сетчатого строения узкой фракции ценосфер HM-R-5A-0.25+0.2

Table 1. Chemical gross compositions of polished sections of the shell of individual globules with ring and network structure of a narrow fraction of cenospheres HM-R-5A-0.25+0.2

No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
Глобулы кольцевого строения										
4917	57,67	34,26	3,76	0,75	0,71	0,76	0,66	1,36	0,07	1,68
4915	54,99	35,91	5,18	0,65	0,57	0,86	1,02	0,83	0,00	1,53
4919	52,93	40,63	0,93	1,38	0,75	0,71	0,57	2,10	0,00	1,30
5348	47,10	42,51	4,14	1,34	1,99	1,02	1,31	0,59	0,00	1,11
				Глобул	ы сетчато	ого строе	ния			
5346	46,84	45,92	1,45	0,51	0,42	0,72	0,11	3,94	0,09	1,02
5347	50,55	46,05	1,11	0,33	0,00	0,45	1,12	0,37	0,03	1,10
5344	46,92	47,15	1,03	0,42	0,00	0,36	0,21	3,90	0,00	1,00
5345	47,02	50,88	1,01	0,66	0,00	0,04	0,00	0,39	0,00	0,92

Установлено, что преобладающими компонентами в составе исследованных частиц являются SiO_2 —47—58 мас.% и Al_2O_3 —34—51 мас.%. СЭМ-снимки глобул, карты распределения Si, Al и некоторых примесных элементов в срезе оболочки представлены на рис. 2 в порядке возрастания концентрации Al_2O_3 в брутто-составе частицы. Анализ СЭМ-снимков позволил установить, что с увеличением концентрации Al_2O_3 наблюдается монотонное изменение строения оболочки ценосфер. Так, в интервале концентраций Al_2O_3 34—43 мас.% глобулы имеют оболочку типичного кольцевого строения, толщина и пористость которой постепенно увеличивается в указанном диапазоне (рис. 2a- ϵ). С дальнейшим ростом содержания Al_2O_3 до 46 мас.% появляются сферы переходного строения с двумя крупными полостями (рис. 2d), затем количество полостей возрастает, и при концентрации 47—51 мас.% глобулы приобретают характерное сетчатое строение (рис. 2e, ∞ , 3).

Суммарное содержание оксидов SiO₂ и Al₂O₃ в полном срезе оболочки ценосфер кольцевого строения меньше, чем для сетчатых глобул,— 90–94 и 93–98 мас.% соответственно. При этом в кольцевой оболочке наблюдается повышенное содержание FeO, достигающее 5,2 мас.%, CaO — до 1,4 мас.%, MgO — до 2,0 мас.% по сравнению с ценосферами сетчатого строения (табл. 1), для которых концентрации этих компонентов не превышают значений 1,5; 0,7 и 0,4 мас.% соответственно. В отдельных глобулах сетчатого строения обнаружено повышенное содержание TiO₂ — до 4 мас.%.

Карты распределения элементов (рис. 2) наглядно показывают, что для обоих типов глобул характерна неоднородная по составу оболочка фрагментарного строения. Дополнительный анализ позволил выявить гетерогенные участки оболочки с повышенным содержанием как основных макрокомпонентов Si и Al, так и примесных включений Ca, Mg, Ti. Составы гетерогенных участков приведены на рис. 2 с указанием областей анализа. Так, для некоторых из них содержание SiO₂ достигает 92 мас.% (рис. 2*a*), Al₂O₃ – до 60 мас.% (рис. 2*s*), CaO – до 9 мас.% (рис. 2*e*), MgO – до 5 мас.% (рис. 2*e*), TiO₂ – до 6 мас.% (рис. 2*e*).

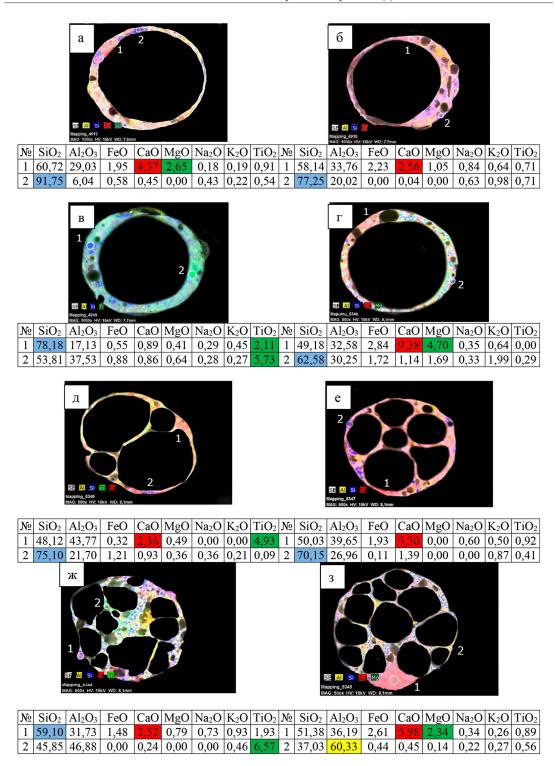


Рис. 2. СЭМ-снимки и карты распределения отдельных элементов в полированных срезах оболочки индивидуальных глобул различного строения узкой фракции ценосфер HM-R-5A-0.25+0.2 с указанием гетерогенных участков и их составов

Fig. 2. SEM images and maps of the distribution of individual elements in polished sections of the shell of individual globules with various structures of a narrow fraction of cenospheres HM-R-5A-0.25+0.2 with indication of heterogeneous areas and their compositions

Количественный анализ составов локальных участков оболочки (без включения дополнительных анализов гетерогенных участков) показал, что характерный диапазон содержаний Al_2O_3 для ценосфер кольцевого и сетчатого строения составляет 26–44 и 43–60 мас.% соответственно и включает брутто-составы глобул каждого типа в отдельности. В зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3 составы локальных участков оболочки различного строения могут быть отнесены к отдельным группам, в которых $SiO_2 + Al_2O_3 > 95$ мас.% (1); $SiO_2 + Al_2O_3 = 90$ –95 мас.% (2); $SiO_2 + Al_2O_3 < 90$ мас.% (3). В табл. 2 представлены минимальные и максимальные содержания оксидов в локальных участках оболочки кольцевого и сетчатого строения, удовлетворяющие по составу критериям различных групп.

Так, оболочка глобул кольцевого строения включает единичные области, принадлежащие по составу к группе (1) с минимальным содержанием примесных компонентов; основная доля участков характеризуется повышенным содержанием Fe, Ca, Mg и Ti, составляя группу (2). В отдельных областях кольцевой оболочки, относящихся к группе (3), наблюдается увеличение содержания Fe, Mg, K по сравнению с составами участков предыдущих групп (табл. 2).

Более половины локальных участков оболочки глобул сетчатого строения характеризуются минимальным содержанием примесей и относятся к группе (1); в остальных областях наблюдается рост содержания Fe, Ti и K, определяя их принадлежность к группе (2). Единичные

Таблица 2. Минимальное и максимальное содержание оксидов в локальных участках полированных срезов оболочки индивидуальных глобул кольцевого и сетчатого строения узкой фракции ценосфер HM-R-5A-0.25+0.2

Table 2. Minimum and maximum content of oxides in local areas of polished sections of the shell of individual globules with ring and network structure of a narrow fraction of cenospheres HM-R-5A-0.25+0.2

Группа	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	
Глобулы кольцевого строения											
1	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ > 95 mac.%										
min	51,52	34,18	0,22	0,40	0,00	0,20	0,23	0,00	0,00	1,18	
max	60,89	43,77	1,47	1,62	0,79	1,20	1,33	1,73	0,62	1,78	
2	$SiO_2 + Al_2O_3 = 90-95$ mac.%										
min	48,23	26,39	0,51	0,00	0,19	0,24	0,26	0,10	0,00	1,11	
max	63,68	43,55	5,20	4,16	2,73	0,87	1,84	4,46	0,83	2,41	
3					$SiO_2 + Al$	$_{2}O_{3} < 90$ n	мас.%				
min	42,36	33,01	3,07	1,50	1,41	0,52	0,91	0,00	0,00	0,99	
max	56,08	42,72	6,73	1,98	3,29	0,84	2,11	1,29	0,21	1,70	
				Глобул	ы сетчато	го строе	ния				
1					$SiO_2 + Al$	$_{2}O_{3} > 95$ N	мас.%				
min	40,33	44,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70	
max	52,14	57,74	1,19	0,95	0,73	1,96	1,36	3,76	0,31	1,18	
2	$SiO_2 + Al_2O_3 = 90-95$ mac.%										
min	34,79	43,48	0,00	0,02	0,00	0,00	0,13	0,25	0,00	0,58	
max	51,13	59,91	3,29	1,38	1,09	1,70	2,35	4,88	0,74	1,18	

участки с повышенным содержанием примесных включений, удовлетворяющие критерию составов группы (3), в глобулах сетчатого строения были обнаружены лишь при дополнительном анализе гетерогенных областей (рис. 2e, 3).

Алюмосиликатные составы локальных участков оболочки ценосфер, отличающихся строением и отнесенные в зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3 к различным группам, описываются отдельными функциональными зависимостями $SiO_2 = f(Al_2O_3)$ с высокими значениями коэффициентов корреляции (рис. 3):

• Группа (1):

ценосферы кольцевого строения $[SiO_2] = 95,56-1,00$ $[Al_2O_3]$, r = -1,00, (1) ценосферы сетчатого строения $[SiO_2] = 89,43-0,85$ $[Al_2O_3]$, r = -0,96. (2)

• Группа (2):

ценосферы кольцевого строения $[SiO_2] = 90,82-0,97$ $[Al_2O_3]$, r = -0,94, (3) ценосферы сетчатого строения $[SiO_2] = 88,93-0,90$ $[Al_2O_3]$, r = -0,96. (4)

Уравнения линейной регрессии для составов локальных участков оболочки ценосфер кольцевого и сетчатого строения различных групп (уравнения 1 и 3, уравнения 2 и 4 соответственно) отличаются свободным членом при близких значениях углового коэффициента. Графически это отображается параллельным сдвигом прямых при переходе от одной группы составов к другой, локализуясь для глобул различного строения в характерном диапазоне содержаний основных макрокомпонентов (рис. 3), что свидетельствует об изменении структурообразующих минеральных прекурсоров.

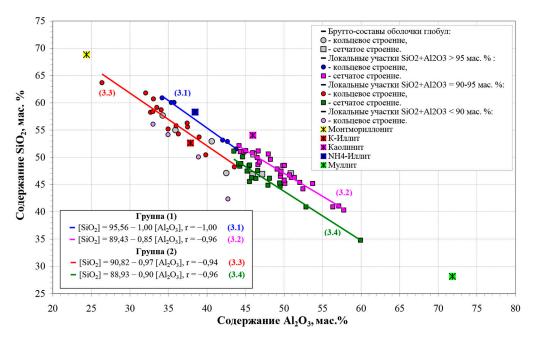


Рис. 3. Зависимости содержаний SiO_2 от Al_2O_3 для брутто-составов и локальных участков полированных срезов оболочки индивидуальных глобул кольцевого и сетчатого строения узкой фракции ценосфер HM-R-5A-0.25+0.2

Fig. 3. Dependences of SiO₂ contents on Al₂O₃ for gross compositions and local areas of polished sections of the shell of individual globules with ring and network structure of a narrow fraction of cenospheres HM-R-5A-0.25+0.2

Функциональным зависимостям $SiO_2 = f(Al_2O_3)$ составов оболочки ценосфер различного строения удовлетворяют алюмосиликатные составы дегидроксилированных глинистых минералов, продуктов их генезиса и термохимического превращения (рис. 3):

- NH_4 -Иллит $(NH_{4,0.67}, K_{0.11})(Al_{1.90}, Fe_{0.06}, Mg_{0.04})(Al_{0.68}, Si_{3.32}) O_{10}(OH)_2$.
- Монтморрилонит $Na_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})$ $Si_4O_{10}(OH)_2$.
- K-Иллит $K_{1,5}Al_4(Si_{6,5}Al_{1,5}) O_{20}(OH)_4$.
- Каолинит Al₂Si₂O₅(OH)₄.
- Муллит Al₆Si₂O₁₃.

Характерной особенностью глинистых минералов благодаря их слоистой структуре является способность к изоморфным замещениям и обмену межслоевых катионов, что приводит к разнообразию составов смешанно-слоистых фаз, включая многокомпонентные смеси, а также переходу одного минерала в другой. В случае кольцевой оболочки тренды зависимостей (1) и (3) практически проходят через состав NH₄-иллита и К-иллита соответственно, обеим зависимостям соответствует состав монтмориллонита. Для оболочки сетчатого строения в непосредственной близости от основной плотности составов находится состав каолинита, трендам (2) и (4) удовлетворяет состав муллита, образующегося в результате термохимического превращения каолинита (рис. 3). Отдельные локальные участки оболочки глобул различного строения с высоким содержанием Са, Мg, Тi (рис. 2) образованы с участием примесных минералов исходного угля: кальцита, доломита, гипса, магнезита, рутила.

Заключение

Таким образом, СЭМ-ЭДС-исследование стеклокристаллической оболочки индивидуальных глобул узкой фракции ценосфер НМ-R-5A-0.25+0.2 показало существенные различия в составе частиц кольцевого и сетчатого строения, касающиеся как основных макрокомпонентов SiO₂ и Al₂O₃, так и примесных оксидов FeO, CaO, MgO, TiO₂. Установление функциональных зависимостей и сопоставление составов позволило заключить, что структурообразующими минеральными прекурсорами ценосфер с оболочкой кольцевого строения являются NH₄- и K-иллит, а ценосфер сетчатого строения — каолинит. Оболочка глобул обоих типов неоднородна по составу и содержит фрагменты с повышенным содержанием кремния, алюминия, кальция, магния, титана. Фрагментарное строение оболочки и наличие областей, обогащенных оксидом-стеклообразователем SiO₂, позволяют предположить улучшенные диффузионные свойства ценосфер по сравнению с силикатными стеклами близкого состава. Характерное для ценосфер сетчатого строения минимальное содержание оксидовмодификаторов по сравнению с ценосферами кольцевого строения определяет перспективность их использования в процессах диффузионного выделения легких газов (гелий, водород) из газовых смесей.

Список литературы / References

- 1. Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews 2015*. Vol. 141, P. 105–121.
- 2. Vassilev S.V., Vassileva C.G. Methods for characterization of composition of fly ashes from coal-fired power stations: A critical overview. *Energy and Fuels 2005*. Vol. 19(3), P. 1084–1098.

- 3. Blissett R.S., Rowson N.A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel* 2012. Vol. 97, P. 1–23.
 - 4. Ranjbar N., Kuenzel C. Cenospheres: A review. Fuel 2017. Vol. 207, P. 1–12.
- 5. Ren S, Tao X., Ma X., Liu J., Du H., Guo A., Xu J., Liang J., Chen S., Ge J. Fabrication of fly ash cenospheres-hollow glass microspheres/borosilicate glass composites for high temperature application. *Ceramics International 2018*. Vol. 44, P. 1147–1155.
- 6. Chen S., Cai W.-H., Wu J.-M., Ma Y.-X., Li C.-H., Shi Y.-S., Yan C.-Z., Wang Y.-J., Zhang H.-X. Porous mullite ceramics with a fully closed-cell structure fabricated by direct coagulation casting using fly ash hollow spheres/kaolin suspension. *Ceramics International 2020*. Vol. 46, P. 17508–17513.
- 7. Danish A., Mosaberpanah M.. Formation mechanism and applications of cenospheres: a review. *Journal of Materials Science 2020*. Vol. 55, P. 4539–4557.
- 8. Anshits N.N., Mikhailova O.A., Salanov A.N., Anshits A.G. Chemical composition and structure of the shell of fly ash non-perforated cenospheres produced from the combustion of the Kuznetsk coal (Russia). *Fuel 2010*. Vol. 89, P. 1849–1862.
- 9. Fomenko E.V., Anshits N.N., Solovyov L.A., Mikhailova O.A., Anshits A.G. Composition and morphology of fly ash cenospheres produced from the Combustion of Kuznetsk coal. *Energy Fuels* 2013. Vol. 27, P. 5440–5448.
- 10. Fomenko E.V., Anshits N.N., Vasilieva N.G., Mikhaylova O.A., Rogovenko E.S., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. Characterization of fly ash cenospheres produced from the combustion of Ekibastuz coal. *Energy Fuels* 2015. Vol. 29, P. 5390–5403.
- 11. Fomenko E.V., Anshits N. N., Pankova M. V., Solovyov L. A., Vereshchagin S. N., Anshits A. G., Fomin V. M. Helium permeability of microspherical membranes based on mullitized cenospheres. *Doklady Physical Chemistry 2010.* Vol. 435, P. 202–204.
- 12. Fomenko E.V., Anshits N.N., Pankova M.V., Mikhaylova O.A., Solovyov L.A., Shishkina N.N., Anshits A.G. Influence of the composition and structure of the glass crystalline shell of cenospheres on helium permeability. *Glass Physics and Chemistry* 2012. Vol. 38, P. 218–227.
- 13. Fomenko E.V., Rogovenko E.S., Solovyov L.A., Anshits A.G. Gas permeation properties of hollow glass-crystalline microspheres. *RSC Advances 2014*. Vol. 4, P. 9997–10000.
- 14. Fomenko E.V., Anshits N.N., Anshits A.G. The composition, structure, and helium permeability of glass-crystalline shells of cenospheres. *Glass Physics and Chemistry 2019*. Vol. 45, P. 36–46.
- 15. Кизильштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглуз А.Л., Парада С.Г. Компоненты зол и шла-ков ТЭЦ. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176. [Kizil'shtein L. Ya., Dubov I.V., Shpitsgluz A.L., Parada S.G. Komponenty zol i shlakov TES (Components of Ashes and Slag of Thermoelectric Power Stations). Moscow: Energoatomizdat, 1995. 176. (In Russ.)]
- 16. Raask E. Cenospheres in pulverized-fuel ash. *Journal of the Institute of Fuel 1968*. Vol. 41 (332), P. 339–344.
- 17. Axinte E. Glasses as engineering materials: A review. *Materials and Design 2011*. Vol. 32, P. 1717–1732.

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0288

УДК 536.63

Thermodynamic Properties of SrAl₂Si₂O₈

Lyubov T. Denisova*, Natalia V. Belousova and Viktor M. Denisov Siberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 16.02.2022, received in revised form 29.03.2022, accepted 12.04.2022

Abstract. In this work, we calculated the thermodynamic characteristics of the reactions of SrAl₂Si₂O₈ formation in the temperature range of 273–1573 K a) from starting oxides, b) from carbonate (or oxide) of strontium and initial Al₂O₃ and SiO₂, c) from carbonate (or oxide) of strontium and metakaolin. The calculation of the heat capacity of SrAl₂Si₂O₈ at 298 K was carried out by the incremental method of Kumok, Neumann-Kopp, Kubashevsky and group deposits. It is shown that it is thermodynamically most advantageous to carry out the solid-phase synthesis from SrO and Al₂O₃ 2SiO₂.

Keywords: solid-state reactions, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties.

Citation: Denisova, L.T., Belousova, N.V. and Denisov, V.M. Thermodynamic properties of SrAl₂Si₂O₈. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 236–242. DOI: 10.17516/1998-2836-0288

Термодинамические свойства SrAl₂Si₂O₈

Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов

Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В работе проведен расчет термодинамических характеристик реакций синтеза $SrAl_2Si_2O_8$ в интервале 273—1573 К: а) из индивидуальных оксидов, б) из карбоната (или оксида) стронция и индивидуальных Al_2O_3 и SiO_2 , в) из карбоната (или оксида) стронция и метакаолина.

[©] 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: ldenisova@sfu-kras.ru

Расчет теплоемкости $SrAl_2Si_2O_8$ при 298 К проведен инкрементным методом Кумока, Неймана-Коппа, Кубашевского и групповых вкладов. Показано, что термодинамически выгоднее всего вести твердофазный синтез из SrO и $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Ключевые слова: твердофазный синтез, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

Цитирование: Денисова, Л. Т. Термодинамические свойства SrAl₂Si₂O₈ / Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 236–242. DOI: 10.17516/1998-2836-0288

Введение

В последнее время исследователей и практиков привлекают внимание материалы на основе $SrO-Al_2O_3-SiO_2$. Связано это с возможностями их практического применения в качестве люминофоров [1–4], керамики [5–7], фосфоров [8, 9], для бесконтактного определения температуры [10, 11], огнеупоров [12] и матриц для радиоактивных отходов [13, 14]. Система $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ характеризуется наличием нескольких тройных соединений: $SrAl_2Si_2O_8$, $Sr_2Al_2SiO_7$ и $Sr_6Al_{18}Si_2O_{37}$ [15]. Наибольший интерес из них представляет соединение $SrAl_2Si_2O_8$, на основе которого создают высокотемпературные радиопрозрачные керамические материалы, в частности, для обтекателей антенн летательных аппаратов [16, 17]. Учитывая высокую температуру плавления $SrAl_2Si_2O_8$ (1927 K [16]) (получают это соединение либо золь-гель методом [2], либо с использованием твердофазных реакций [1]), авторы работы [16] провели анализ твердофазных реакций в системе $SrO-Al_2O_3-SiO_2$. Для этого были рассчитаны изменения энергий Γ иббса реакций

$$SrO + Al_2O_3 + 2SiO_2 = SrAl_2Si_2O_8$$
 (1)

И

$$SrCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 = SrAl_2Si_2O_8 + CO_2.$$
 (2)

Установлено, что в интервале 773—1973 К значения $\Delta_r G$ обеих реакций находятся в отрицательной области, при этом с увеличением температуры $\Delta_r G$ реакции (1) практически не изменяется, в то время как для реакции (2) $\Delta_r G$ сильно увеличивается, становясь еще более отрицательным. Это позволило заключить, что синтез стронциевого полевого шпата предпочтительно проводить по реакции (2). Следует особо отметить, что ввиду отсутствия исходных термодинамических сведений для $SrAl_2Si_2O_8$ расчеты термодинамических функций в [16] проведены по различным модельным представлениям. В частности, расчет коэффициентов в уравнении температурной зависимости теплоемкости выполнены по методу, предложенному Ландия [18]. При этом получена неклассическая зависимость $C_p = f(T)$ (небольшая выпуклость к оси температур в области 573—1100 K), которая тем не менее обработана известным уравнением Майера-Келли.

Поэтому представлялось необходимым провести оценку термодинамических свойств $SrAl_2Si_2O_8$ по другим моделям (Мостафа и др., Кубашевского и Неймана-Коппа).

Экспериментальная часть

Если определение термодинамических свойств при стандартных условиях не вызывает особых сложностей [18–21], то для расчета температурных зависимостей требуются дополнительные сведения (S_{298}^{0} и $T_{пл}$ – метод Ландия [18]; $C_{p,298}$ и $T_{пл}$ – метод Кубашевского [21]; $C_{p} = f(T)$ исходных оксидов – метод Неймана-Коппа [20]), которые для сложных оксидных соединений часто в литературе отсутствуют.

В настоящей работе расчет теплоемкости $SrAl_2Si_2O_8$ при 298 К проводили инкрементным методом Кумока (ИМК) [19], Неймана-Коппа (НК) [20], Кубашевского (К) [21] и групповых вкладов (ГВ) [22].

Влияние температуры на теплоемкость $SrAl_2Si_2O_8$ рассчитывали различными методами. В основе метода групповых вкладов [22] лежит уравнение

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2, (3)$$

параметры которого a,b,c и d для соответствующих катионов и анионов приведены в таблицах.

В методе Кубашевского [18, 21] проводится расчет коэффициентов a,b и c для известного уравнения Майера-Келли

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \tag{4}$$

по соотношениям

$$c = -4.19 \cdot 10^5 m, (5)$$

$$b = (25.64m + 4.19 \cdot 10^5 \cdot - C_{p,298})/(T_{\pi\pi} - 298), \tag{6}$$

$$a = C_{n,298} - 298b + 4.71m. \tag{7}$$

В соотношениях (5) - (7) m - число атомов в молекуле соединения, $T_{\rm пл}$ - температура плавления. В аддитивном методе Неймана-Коппа используется правило сложения теплоемкостей элементов, составляющих это соединение [18, 20]

$$C_p(\mathbf{A}_a\mathbf{B}_f) = qC_p(\mathbf{A}) + fC_p(\mathbf{B}). \tag{8}$$

Результаты и обсуждение

Результаты расчетов $C_{p,298}$ для $SrAl_2Si_2O_8$ приведены в табл. 1. Видно, что наилучшее согласие с экспериментом [20] дает инкрементный метод Кумока.

Установлено, что расчет $C_{p,298}$ методом групповых вкладов дает большое расхождение с экспериментальными данными. Несмотря на преимущества этого метода (не нужно никакой дополнительной информации), он не является универсальным. Это отметили как сами авторы метода [22], так и в работе [23], где сделан анализ применимости метода групповых вкладов для расчетов теплоемкости твердых неорганических соединений.

Заметим, что для родственных соединений $CaAl_2Si_2O_8$ и $BaAl_2Si_2O_8$ значения $C_{p,298}$ равны 211.31 и 221.71 Дж/(моль K) [20] соответственно.

Для сравнительного расчета термодинамических величин используют метод, заключающийся в установлении линейных зависимостей свойств для одноформульных соединений, пе-

Таблица 1. Сравнение экспериментальных значений $C_{p,298}$ (Дж/(моль K)) с рассчитанными величинами по различным модельным уравнениям

Table 1. Comparison of the experimental values of $C_{p,298}$ (J/(mol K)) with the values calculated using various model equations

C _p [13]	C_p (ИМК)	ΔC_p , %	$C_p(HK)$	ΔC_p , %	$C_p(K)$	ΔC_p , %
221.22	222.3	+0.49	213.0	-3.71	213.0	-3.71

ременные члены которых принадлежат к одной группе (или подгруппе) Периодической системы элементов. Таким способом в [24] выполнен расчет термодинамических свойств апатитов, формула которых была записана в виде $3Ca_3(PO_4)_2$ ·X, где $X = CaF_2$, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$. Установлено, что зависимости стандартных энтальпий образования, энергий Гиббса и энтропий апатитов $3Ca_3(PO_4)_2$ ·X от аналогичных термодинамических функций для структурных составляющих X имеют линейный вид. При этом строение твердой фазы в расчетах не принималось во внимание. Следуя авторам [24], представим наши соединения в виде MO·Al $_2O_3$ ·2SiO $_2$.

Из данных рис. 1 следует, что зависимость $C_{p,298}$ (MAl₂Si₂O₈) = $f(C_{p,298}$ (MO)) близка к линейной (при этом принималось во внимание, что значения теплоемкостей для анализируемых оксидов получены с некоторой ошибкой). Необходимые значения $C_{p,298}$ для построения графика (рис. 1) взяты из работы [20].

Влияние температуры на теплоемкость $SrAl_2Si_2O_8$ показано на рис. 2.

Расчет C_p по методу Кубашевского проводили по уравнениям (4) — (7) (за температуру плавления принята величина 1927 К [16]), а для оценки методом Неймана-Коппа использовали уравнение (8). Обращает на себя внимание близость значений $C_p = f(T)$, рассчитанных методами Кубашевского и Неймана-Коппа (небольшое различие наблюдается при T > 1100 К). Кроме того, согласно данным рис. 2, наибольшие значения теплоемкости $SrAl_2Si_2O_8$ получены авторами работы [16]. Эти результаты отличаются как по абсолютным величинам, так и по виду зависимости $C_p = f(T)$. Поскольку эти данные использованы в [16] для расчета стандартного изменения энергии Гиббса реакций (1) и (2), то можно полагать, что в этом случае была до-

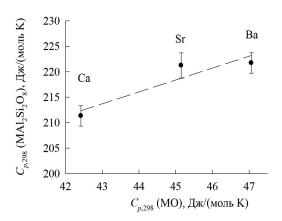


Рис. 1. Зависимость между значениями $C_{p,298}$ ($M_2Al_2Si_2O_8$) и $C_{p,298}$ (MO)

Fig. 1. Relationship between $C_{p,298}(M_2Al_2Si_2O_8)$ and $C_{p,298}(MO)$ values

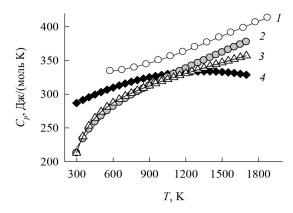


Рис. 2. Влияние температуры на теплоемкость $Sr_2Al_2Si_2O_8$. I-[6], расчет по методам: Кубашевского (2), Неймана – Коппа (3), групповых вкладов (4).

Fig. 2. Effect of temperature on the heat capacity of $Sr_2Al_2Si_2O_8$. I - [6]; calculation by the methods: Kubashevsky (2), Neumann – Kopp (3), group contributions (4).

пущена некоторая ошибка. Учитывая это, мы провели аналогичные расчеты (следуя при этом методическим указаниям 18]), не только для реакций (1) и (2), но и для

$$SrO + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 = SrAl_2Si_2O_8, \tag{9}$$

$$SrCO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2 = SrAl_2Si_2O_8 + CO_2.$$
 (10)

Эти данные показаны на рис. 3.

Можно видеть, что для реакций (1) и (9) увеличение температуры от 273 до 1573 К мало изменяет энергию Гиббса, в то время как для реакций (2) и (10) значения $\Delta_r G$ изменяются достаточно сильно. Исходя из этих результатов, можно сделать вывод, что в плане синтеза $SrAl_2Si_2O_8$ следует отдать предпочтение реакциям (2) и (9), в которых участвует метакаолин. Предположение о целесообразности использования карбоната стронция вместо SrO, высказанное авторами работы [16], является некорректным, т.к. они сравнивают две реакции, в которых отличаются

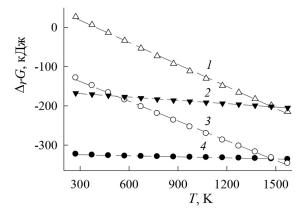


Рис. 3. Зависимость $\Delta_r G^\circ$ реакций (уравнения 10 (*I*), 1 (*2*), 2 (*3*), 9 (*4*)) синтеза SrAl₂Si₂O₈ от температуры. Fig. 3. Dependence of $\Delta_r G^\circ$ reactions (equations 10 (1), 1 (2), 2 (3), 9 (4)) of SrAl₂Si₂O₈ synthesis on temperature.

все исходные вещества, в то время как попарное сопоставление реакций (1) - (9) и (2) - (10) показывает, что при температурах до 1500 К термодинамически выгоднее использовать SrO, а не SrCO₃. Получение этого результата является вполне ожидаемым, т.к. участие карбоната стронция требует дополнительных затрат энергии на его диссоциацию, что отражается в соответствующих значениях $\Delta_r H$ реакций.

Список литературы / References

- 1. Chen J., Liu Y., Liu H. [et al.]. Tunable SrAl₂Si₂O₈: Eu phosphor prepared in air via valence state-controlled means. *Optical Mater*.2015. Vol. 42. 80–86.
- 2. Man X., Yu L., Li S. [et al.]. Synthesis and photoluminescent properties of Eu³⁺/Dy³⁺ doped SrO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. *J. Rare Earths*. 2017. Vol. 35(5). 446–452.
- 3. Li H., Liu L., Tang X. [et al.]. Crystallization and luminescence properties. *J. Wuhan Univ. Rhechnol.-Mater. Sci.* 2017. Vol. 33(5). 1025–1031.
- 4. Li H., Liu L., Tang X. [et al.]. Preparation and luminescent of Tb³⁺-doped SrO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics for white. *Glass Phys. Chem.* 2018. Vol. 44(4). 300–306.
- 5. Jiang Z. H., Yuan Y. Microwave dielectric properties of SrAl₂Si₂O₈ filled polytetrafluoroethylene composites. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 479. 012090(1–7).
- 6. Chen S., Zhu D.-G., Cai X.-S. Low-temperature densification sintering and properties of monoclinic- SrAl₂Si₂O₈ ceramics. *Metall. Mater. Trans. A.* 2014. Vol. 45. 3995–40001.
- 7. Chen S., Zhu D.-G. Low-temperature sintering behavior and properties of monoclinic- SrAl₂Si₂O₈ ceramics prepared via an aqueous suspension process. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016. Vol. 27. 11127–11136.
- 8. Li X., Uang C., Liu Q. [et al.] Enhancement of luminescence properties of SrAl₂Si₂O₈: Eu³⁺ red phosphor. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 48. 17376–17382.
- 9. Yang C., Li X., Liu Q. [et al.]. Tunable white light emission of rare earth ions doped single matrix SrAl₂Si₂O₈ phosphors. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. Vol. 31. 1057–1064.
- 10. Dai W., Hu J., Liu G. [et al.]. Thermometer of stable SrAl₂Si₂O₈: Ce³⁺, Tb³⁺ based on synergistic luminescence. *J. Lumin.* 2020. Vol. 217. 116807(1–7).
- 11. Xue J., Song M., Noh H. M. [et al.]. Achieving non-contact optical thermometer via inherently Eu²⁺/Eu³⁺⁻activated SrAl₂Si₂O₈ phosphors prepared in air. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 843. 155858(1–10).
- 12. Ibarra M.N., Almanza J.M., Cortés D.A. [et al.]. Chemical interaction SrAl₂Si₂O₈ and molten aluminum. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. 4287–4292.
- 13. Luo J., Li X., Chen S. [et al.]. Sintering of monoclinic SrAl₂Si₂O₈ ceramics and their Sr immobilization. *Int. Miner. Metall. Mater.* 2021. Vol. 28. 1057–1062.
- 14. Papynov E. K., Belov A. A., Shichalin O. O. [et al.] SrAl₂Si₂O₈ ceramic matrices for ⁹⁰Sr immobilization obtained via spark plasma sintering-reactive synthesis // *Nucl. Eng. Technol.* 2021. Vol. 53. 2289–2294.
- 15. Ptáček P., Soucal F., Opravil T. [et al.]. The formation of feldspar strontian (SrAl₂Si₂O₈) via ceramic route: Reaction mechanism, kinetics and thermodynamics of the process. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. 8170–8178.
- 16. Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В. Аналіз твердофазових реацій в системе SrO-Al₂O₃-SiO₂. *Керамика: наука и жизнь*. 2015. Т. 1 (26). 49–56.

- 17. Лисачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В. [и др.]. Перспективные радиопрозрачные материалы для ракетной и космической техники. *Вісник НТУ "ХПІ"*. 2014. № 28 (1071). 72–78.
- 18. Морачевский А. Г., Сладков И. Б., Фирсов Е. Г. *Термодинамические расчеты в химии и металлургии*. СПб: Лань, 2018. 208 [Morachevskii A. G., Sladkov I. G., and Firsova E. G. *Thermodynamic Calculations in Chemistry and Metallurgy*. Lan':: St. Petersburg. 2018. 208 (In Russ.)].
- 19. Кумок В. Н. Проблемы согласования методик оценки термодинамических характеристик. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. 108–123. [Kumok V. N. *Pryamye I obratnye zadachi khimicheskoi termodinamiki* (Direct and inverse problems of chemical thermodynamics). Novosiborsk: Nauka, 1987. 108–123. (In Russ.)]
- 20. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. [et al.]. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochim. Acta.* 2003. Vol. 395. 27–46.
- 21. Кубашевский О., Олкокк С.Б. *Металлургическая термохимия*. М.: Металлургия, 1092. 392 [Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press Lid. 1982. 392 (In Russ.)]
- 22. Mostafa A. T.M.G., Eakman J. M., Montoya M. M. [et al.]. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. 343–348.
- 23. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. Prediction of heat capacities of solid binary oxides from group contribution method. *Ceramics-Silikaty*. 2002. Vol. 46 (1). 29–32.
- 24. Богач В. В., Добрыднев С. В., Бесков В. С. Расчет термодинамических свойств апатитов. Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46 (7). 1127–1131. [Bogach V. V., Dobrydnev S. V., Beskov V. S. Calculation of the thermodynamic properties of apatites. Rus. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 46 (7). 1011–1014 (In Russ.)]

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0289

УДК 547.772.1

Synthesis and Features of 3(5)-alkyl(aryl)-5(3)-pyridine-(3(4))-yl-4-amino-1H-pyrazoles

Evgeniy V. Root*a, b,
Polina S. Ribiya, Anastasia V. Bobrovaa,
Alexey A. Kukushkina and Georgy A. Subocha
aReshetnev Siberian State University of Science and Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation
bKrasnoyarsk State Medical University
named after Prof. V. F. Voino-Yasenetsky
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 29.10.2021, received in revised form 21.01.2022, accepted 06.04.2022

Abstract. Previously synthesized 4-nitrosopyrazoles containing β - and γ -pyridine fragments were reduced to amines with hydrazine hydrate. The possibility of acylation of synthesized pyridyl-substituted 4-aminopyrazoles is shown by the example of 3(5)-phenyl-4-amino-5(3)-pyridine-4-il-1H-pyrazole. The identification of new compounds was carried out using ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: 4-aminopyrazole, β-pyridine fragment, γ-pyridine fragment, acylation, mass spectrometry, ¹H NMR-spectroscopy, ¹³C NMR-spectroscopy.

Citation: Root, E. V., Ribiy, P. S., Bobrova, A. V., Kukushkin, A. A. and Suboch, G. A. Synthesis and Features of 3(5)-alkyl(aryl)-5(3)-pyridine-(3(4))-yl-4-amino-1H-pyrazoles. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 243–250. DOI: 10.17516/1998-2836-0289

 $[\]ensuremath{\mathbb{C}}$ 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: rootev@mail.ru

Синтез и свойства 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1Н-пиразолов

Е.В. Роот^{а, б}, П.С. Рибий^а, А.В. Боброва^а, А.А. Кукушкин^а, Г.А. Субоч^а ^аСибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева Российская Федерация, Красноярск ^бКрасноярский государственный медицинский университет

им. проф. В. Ф. Войно-Ясенецкого Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Ранее синтезированные 4-нитрозопиразолы, содержащие β- и γ-пиридиновые фрагменты, восстановлены до аминов гидразин гидратом. Показана возможность ацилирования синтезированных пиридилзамещенных 4-аминопиразолов на примере 3(5)-фенил-4-амино-5(3)-пиридин-4-ил-1H-пиразола. Идентификация новых соединений осуществлена с использованием методов ЯМР¹H- и ¹³C-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: 4-аминопиразол, β -пиридиновый фрагмент, γ -пиридиновый фрагмент, ацилирование, ЯМР¹Н-спектроскопия, ЯМР¹³С-спектроскопия, масс-спектрометрия.

Цитирование: Роот, Е.В. Синтез и свойства 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1Н-пиразолов / Е.В. Роот, П.С. Рибий, А.В. Боброва, А.А. Кукушкин, Г.А. Субоч // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 243–250. DOI: 10.17516/1998-2836-0289

Введение

В связи с бурным развитием химической промышленности производные пиразола вызывают значительный интерес для химиков-синтетиков. Изучение свойств азотфункционализированных пиразолов обусловлено ростом их фармакологической активности. Ряд аминопиразолов успешно используется как лекарственные препараты, которые применяют в качестве анальгетиков, противовоспалительных и жаропонижающих средств. Введение в молекулу аминопиразола пиридинового заместителя позволит существенно увеличить биологическую активность азотфункционализированных пиразолов, придав таким соединениям новые полезные свойства [1–4].

Известно, что наличие незамещенной аминогруппы в соединениях значительно повышает токсичность соединения. В синтезе лекарственных соединений, например производных ароматических аминов, для снижения токсичности и увеличения селективности препарата используют защиту аминогруппы с помощью ацильных радикалов [5–6]. Поэтому получение ранее неизвестных 4-аминопиразолов с гетероциклическими заместителями и исследование реакции ацилирования их – актуальные и важные задачи для органического синтеза.

Ранее циклоконденсацией соответствующих изонитрозо-β-дикарбонильных соединений с гидразином нами были синтезированы 4-нитрозопиразолы, содержащие одновременно β-,

γ-пиридиновые фрагменты и метильный, фенильный [7], п-хлорфенильный заместители [8]. Однако условия и возможность восстановления полученных соединений до соответствующих аминов и дальнейшее их ацилирование ранее не изучали.

Результаты и их обсуждение

Прямое введение аминогруппы в 4-положение пиразолов невозможно [9]. Поэтому основным способом получения 4-аминопиразолов является восстановление соответствующих азотсодержащих групп в пиразольном ядре. Стоит отметить, что большинство используемых классических восстановителей имеют препаративные ограничения. Например, восстановление пиридилсодержащих соединений в кислой среде приводит к протонированию пиридинового цикла, а при каталитическом гидрировании возможно восстановление пиридинового цикла до пиперидинового. Поэтому важно подобрать оптимальные условия синтеза 4-аминопиразолов, содержащих пиридиновый фрагмент. Наиболее перспективным восстанавливающим агентом является гидразин гидрат (рис. 1).

В выбранных условиях были получены 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1Н-пиразолы (IIa-f) с характеристиками (табл. 1).

Анализ полученных данных показал, что замена метильного заместителя на фенильный и п-хлорфенильный фрагменты не оказывает существенного влияния на выход целевого продукта, но скорость протекания реакции восстановления нитрозопиразола с п-хлорфенильным заместителем (IIc, f) гораздо выше, чем у метил- и фенилзамещенных соединений, что объясняется лучшей растворимостью IIc и IIf в этаноле.

Рис. 1. Схема синтеза 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1Н-пиразолов

Fig. 1. Scheme for obtaining of 3(5)-alkyl(aril)-5(3)-pyridine(3(4))-yl-4-amino-1H-pyrazoles

Таблица 1. Выход 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1H-пиразолов Table 1. Yield of 3(5)-alkyl(aril)-5(3)-pyridine-(3(4))-yl-4-amino-1H-pyrazoles

Соединение		R	R 1	Выход, %	Т пл, °С	Время реакции, ч
	a	3-Py	CH ₃	71	119–120	22
	b	3-Py	C 6H5	71	160-162	18
II	С	3-Py	4-ClC ₆ H ₅	72	160–165	4
11	d	4-Py	CH ₃	73	180	20
	e	4-Py	C 6H5	76	210-212	22
	f	4-Py	4-ClC ₆ H ₅	70	162–164	4

Спектральные данные синтезированных 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1H-пиразолов (*IIa-f*) были получены методами масс-спектрометрии, ЯМР ¹H-и ¹³C-спектроскопии.

В масс-спектрах имеются пики молекулярных ионов, соответствующие рассчитанным m/z: IIa, d-174, IIb, e-236, IIc, f-270. Согласно «азотному правилу» четная молекулярная масса подтверждает наличие в молекуле четного количества атомов азота. Изотопные ионы $[M+1]^+$ и $[M+2]^+$ подтверждают наличие в IIa-f атомов углерода и 4 атомов азота, что соответствует предполагаемым брутто-формулам. Аналогично 4-нитрозопиразолам (Ia-f), аминопиразолы (IIa-f) с пиридиновым фрагментом распадаются на молекулярные ионы одинаковым образом $(M^+=105, 77, 64, 50)$. На основе полученных данных можно предположить схему фрагментации 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1H-пиразолов (рис. 2).

В ЯМР ¹Н-спектрах всех 4-аминопиразолов имеются характерные сигналы, присущие всем протонам пиридилсодержащих 4-нитрозопиразолов [8]. Однако в области сильного поля δ 3.92–5.73 м.д. появляются сигналы протонов аминогруппы, что служит косвенным подтверждением успешного восстановления нитрозопиразолов. В области сильного поля δ 2.14–2.16 м.д. наблюдаются сигналы трех протонов водорода метильной группы (IIa, d). В случае 4-аминопиразолов (IIb, c, e, f) сигналы метильной группы в сильном поле отсутствуют, но появляются сигналы фенильного кольца: IIb – 7.47 м.д., 7.71 м.д.; IIc – 7.52 м.д., 7.78 м.д., IIe-7.49 м.д., 7.71 м.д., IIf-7.51 м.д., 7.76 м.д. Необходимо отметить, что в случае пиридилсодержащего 4-аминопиразола с п-хлорфенильным заместителем наблюдается смещение сигналов в область слабого поля. Это объясняется наличием в молекуле электроотрицательного атома хлора, который дезэкранирует протоны фенильного кольца. Во всех спектрах в области δ 7.30–8.99 м.д. присутствуют сигналы протонов пиридинового кольца. В области слабого поля имеется сигнал δ 12.07–13,11 м.д., соответствующий протону водорода, связанного с азотом пиразольного кольца.

В ЯМР 13 С-спектрах присутствуют сигналы углеродов пиридинового кольца (119.71 м.д., 140.3 м.д., 150.01 м.д.). В сильном поле в области δ 9.49–9.8 м.д. наблюдается сигнал атома углерода метильной группы (Ia, d). В случае 4-аминопиразолов (IIb, c, e, f) сигналы в области 0–35 м.д., характерные для метильных заместителей, отсутствуют, но появляются сигналы фе-

Exact Mass: 65,03 Exact Mass: 51,02

Рис. 2. Схема фрагментации 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-4-ил-4-амино-1H-пиразолов Fig. 2. Scheme for fragmentation of 3(5)-alkyl(aril)-5(3)-pyridine-4-yl-4-amino-1H-pyrazoles

нильного заместителя, связанного с пиразольным ядром: IIb-125.13 м.д., 126.37 м.д., 127.52 м.д.; IIc-124.97 м.д., 126.78 м.д., 127.61 м.д., 128.54 м.д., IIe — 120.55 м.д., 125.54 м.д., 126.35 м.д., 127.31 м.д., IIf — 127.75 м.д., 128.56 м.д.. В области 128.9 м.д. зафиксированы сигналы атомов углерода пиразольного кольца.

В реакциях ацилирования 4-амино-1H-пиразолов возможно проявление амбидентных нуклеофильных свойств, это может приводить к N-ацилированию их по свободной аминогруппе и азоту пиразольного кольца. Возможность введения ацильной группы в полученные нами 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1H-пиразолы заключается как во временной защите аминогруппы в реакциях сульфирования, нитрования или галогенирования, так и в образовании соединений, обладающих определенной биологической активностью [9, 10]. Поэтому необходимо изучить возможность и направление реакции ацилирования впервые полученных 4-аминопиразолов на примере 3(5)-фенил-4-амино-5(3)-пиридин-4-ил-1H-пиразола (*IIe*).

Ацилирование исходного 4-аминопиразола (*Пе*) проводили эквимолярным количеством уксусного ангидрида в бензоле при нагревании. Наблюдалось образование продукта диацилирования в виде белых кристаллов с выходом 38 %. При увеличении количества ацилирующего агента до двукратного избытка был получен N-(1-ацетил-5-фенил-3-(пиридин-4-ил)-1H-пиразол-4-ил)-ацетамид с выходом 81 %. Результаты экспериментов указывают на то, что взаимодействие 4-аминопиразола (*Пе*) с уксусным ангидридом проходит не селективно, приводя к образованию продуктов диацилирования (рис. 3).

В ЯМР ¹Н-спектре полученного соединения регистрируются два сигнала протонов метильных групп (δ 2.07–2.21 м.д.) в виде синглета, а также наблюдается отсутствие сигнала протона пиразольного кольца в слабом поле, характерного для аминопиразолов.

В масс-спектрах имеется сигнал молекулярного иона, соответствующий рассчитанному m/z:.320 [M^+]. Аналогично 4-нитрозопиразолам (Ia-f) и 4-аминопиразолам (IIa-f) полученное соединение распадается на молекулярные ионы одинаковым образом (M^+ = 105, 77, 64, 50).

Спектральные характеристики синтезированного соединения свидетельствуют о том, что ацилирование 4-аминопиразола с γ -пиридиновым заместителем (IIe) двукратным избытком уксусного ангидрида приводит к образованию диацетилзамещенного аминопроизводного пиразола (III).

$$\begin{array}{c} N \longrightarrow NH \\ NH_2 \\ II_e \end{array}$$

Рис. 3. Схема получения N-(1-ацетил-5-фенил-3-(пиридин-4-ил)-1H-пиразол-4-ил)-ацетамида Fig. 3. Scheme for obtaining of N-(1-acetyl-5-phenyl-3-(pyridin-4-yl)-1H-pyrazol-4-yl)-acetamide

Таким образом, впервые синтезированы новые, ранее неизвестные 4-аминопиразолы с β-, γ-пиридиновыми фрагментами. Изучена реакция ацилирования данных соединений на примере 3(5)-фенил-4-амино-5(3)-пиридин-4-ил-1H-пиразола (*IIe*). Показано, что независимо от соотношения реагентов образуется продукт диацилирования. Строение впервые выделенных продуктов доказано методами ЯМР ¹H-, ¹³C-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Экспериментальная часть

Регистрация масс-спектра проводилась на приборе Finnigan MAT 8200GC/MS с двойной фокусировкой и разрешающей способностью 50000 [11].

Спектры ЯМР ¹Н, ЯМР ¹³С записывали на приборах BrukerAvance III 600 (Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»», Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН) для растворов соединений в *DMSO-d*₆ с применением ТМС в качестве внутреннего стандарта.

Чистоту и индивидуальность продуктов контролировали методом тонкослойной хроматографии: использовали пластинки марки ПТСХ-П-В-УФ, элюент – гексан: этилацетат в соотношении 1:3, проявление в ультрафиолетовом свете.

Температуры плавления определяли в открытых капиллярах на приборе ПТП (ТУ 25–11–1144–76).

Общий метод синтеза (5)-алкил(арил)-5(3)-пиридин-(3(4))-ил-4-амино-1Н-пиразолов (IIa-f). Пиридилсодержащие 4-нитрозопиразолы (Ia-f) (5 ммоль) растворяли в минимальном количестве этилового спирта, вносили каталитическое количество Pd/C. Далее постепенно, не допуская разогрева, прикапывали гидразин гидрат (10 ммоль). После добавления всего количества гидразин гидрата реакционную массу термостатировали при температуре 25 °C 4-22 ч. Наблюдали изменение цвета раствора с зеленого на желтый. Катализатор из реакционной массы удаляли фильтрованием. Полученный раствор упаривали досуха и затирали с дихлорметаном. Аминопиразолы (IIa-f) получали в виде порошка бежевого (желтого) цвета.

3(5)-метил-4-амино-5(3)-пиридин-3-ил-1H-пиразол (IIa). Выход 71 %, кристаллы бежевого цвета. $T_{пл}$ =119–120 °C (CH₂Cl₂). ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 2.16 с (3H, CH₃), 5,73 с (2H, NH₂), 7.61 т (1H_{аром}), 8.13 д (1H_{аром}), 8.23 д (1H_{аром}), 8.99 с (1H_{аром}), 12.27 с (1H, NH). ЯМР ¹³С (DMSO-d₆), δ , м.д.: 9.49, 123.80, 125.14, 132.68, 146.78, 147.22. Масс-спектр, m/z: 175 [M⁺], 158, 131, 105, 77, 64, 50.

3(5)-фенил-4-амино-5(3)-пиридин-3-ил-1H-пиразол (*III*b). Выход 71 %, кристаллы бежевого цвета. $T_{пл}$ =160–162 °C (EtOH). ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 4.06 с (2H, NH₂), 7.3 т (1H_{аром}), 7.47 т (3H_{аром}), 7.71 д (2H_{аром}), 8.16 д (1H_{аром}), 8.49 д (1H_{аром}), 8.99 с (1H_{аром}), 12.93 с (1H, NH). ЯМР ¹³С (DMSO-d₆), δ , м.д.: 124.20, 125.13, 126.37, 127.52, 129.38, 133.98, 147.60, 148.05. Масссиектр, m/z: 237 [M⁺], 192, 105, 77, 64, 50.

3(5)-(4-хлорфенил)-4-амино-5(3)-пиридин-3-ил-1H-пиразол (Пс). Выход 72 %, кристаллы бежевого цвета. $T_{пл}$ =160–165 °C (CH₂Cl₂). ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ , м.д.: 4.13 с (2H, NH₂), 7.78 т (1H_{аром}), 7.52 д (2H_{аром}), 7.78 д (2H_{аром}), 8.12 д (1H_{аром}), 8.51 д (1H_{аром}), 8.97 с (1H_{аром}), 12.97 с (1H,

NH). ЯМР 13 С (DMSO-d₆): δ, м.д.: 123.53, 124.97, 126.78, 127.61, 128.54, 131.21, 133.05, 146.93, 147.52. Масс-спектр, m/z: 271 [M⁺], 256, 227, 105, 77, 64, 50.

3(5)-метил-4-амино-5(3)-пиридин-4-ил-1H-пиразол (IId). Выход 73 %, кристаллы желтого цвета. $T_{пл}$ = 180 °C (EtOH). ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ , м.д.: 2.14c (3H, CH₃), 3.92c(H, NH₂), 4.09c(H, NH₂), 7.75т (2H_{аром}), 8.53 д (2H_{аром}), 12.38 с (1H, NH). ЯМР ¹³С (DMSO-d₆): δ , м.д.: 9.80, 119.71, 128.9, 140.3, 150.01. Масс-спектр, m/z: 174 [M⁺], 158, 105, 77, 64, 50.

3(5)-фенил-4-амино-5(3)-пиридин-4-ил-1H-пиразол (He). Выход 76 %, кристаллы желтого цвета. Т_{пл}= 210–212 °C (EtOH). ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ , м.д.: 4.23 с (H, NH₂), 4.27 с (H, NH₂), 7.34 т (1H_{аром}), 7.35 д (2H_{аром}), 7.49 д (2H_{аром}), 7.71 д (2H_{аром}), 7.83 д (2H_{аром}), 8.60 с (2H_{аром}), 13.05 с (1H, NH). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆): δ , м.д.: 119.73, 120.55, 125.54, 126.35, 127.31, 129.08, 150.18, 150.49. Масс-спектр, m/z: 236 [M⁺], 220, 196, 181, 105,77, 64, 50.

3(5)-(4-хлорфенил)-4-амино-5(3)-пиридин-3-ил-1H-пиразол (Пf). Выход 70 %, кристаллы желтого цвета. $T_{пл}$ = 162–164 °C (EtOH). ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ , м.д.: 4.30c (2H, NH₂), 7.51 т (2H_{аром}), 7.76 д (4H_{аром}), 8,58 д (2H_{аром}), 13.11 с (1H, NH). ЯМР ¹³C (DMSO-d₆): δ , м.д.: 119,71; 127,75; 128,56; 131,33; 149,80. Масс-спектр, m/z: 267 [M⁺], 256, 227, 105, 77, 64, 50.

N-(1-ацетил-5-фенил-3-(пиридин-4-ил)-1H-пиразол-4-ил)-ацетамид (III).

А. 0,16 г (0,5 ммоль) аминопиразола растворяли в 25 мл бензола. По каплям добавляли 50 мг (0,5 ммоль) уксусного ангидрида. Через 1 ч нейтрализовали смесь 10%-ным раствором Na₂CO₃ (pH 7). Органический слой отделяли и упаривали. Выход 38 %, белые кристаллы.

Б. 0,16 г (0,5 ммоль) аминопиразола растворяли в 25 мл бензола. По каплям добавляли 100 мг (1 ммоль) уксусного ангидрида. Через 1 ч нейтрализовали смесь 10%-ным раствором Na₂CO₃ (pH 7). Органический слой отделяли и упаривали. Выход 81 %, белые кристаллы.

 $T_{пл} = 152-154$ °C (EtOH). ЯМР ¹H (CDCl₃): δ , м.д.: 2,07 c (3H, CH₃), 2,21 c (3H, CH₃), 7,41 c (1H_{аром}), 7,43 д (2H_{аром}), 7,49 д (2H_{аром}), 7,55 д (2H_{аром}), 8,68 д (2H_{аром}), 9,41 c (1H, NH). ЯМР ¹³C (CDCl₃): δ , м.д.: 19,8; 22,4; 119,76; 128,05; 128,18; 128.95; 129.14; 130,92; 141,34; 147,48; 170,31; 171,06. Масс-спектр, m/z: 320 [M⁺], 277, 215, 181, 105, 77, 64, 50.

Заключение

Таким образом, впервые синтезированы новые, ранее неизвестные 4-аминопиразолы с β-, γ-пиридиновыми фрагментами. Замена метильного заместителя на фенильный и п-хлорфенильный фрагменты не оказывает существенного влияния на выход целевого продукта. Однако скорость восстановления 4-нитрозопиразола с п-хлорфенильным заместителем значительно выше. Строение впервые полученных соединений подтверждено методами ЯМР ¹H-, ¹³С-спектроскопии и масс-спектрометрии. Анализируя спектральные данные, можно отметить, что все сигналы полученных 4-аминопиразолов аналогичны соответствующим сигналам 4-нитрозопиразолов, что свидетельствует о прохождении реакции восстановления только по нитрозогруппе, без нарушения ароматичности пиридинового цикла.

Изучена возможность введения ацильной группы в синтезированные пиридилзамещенные 4-аминопиразолы на примере 3(5)-фенил-4-амино-5(3)-пиридин-4-ил-1Н-пиразола. Спектральные характеристики полученного соединения свидетельствуют о том, что ацилирование 4-аминопиразолов с пиридиновыми заместителями двукратным избытком уксусного ангидрида приводит к образованию диацетилзамещенного аминопроизводного пиразола.

Список литературы / References

- 1. B'Bhatt H. Synthesis and antimicrobial activity of pyrazole nucleus containing 2-thioxothiazolidin-4-one derivatives. *Arabian Journal of Chemistry 2017*. Vol. 10, 1590–1596.
- 2. Гаджилы Р.А., Дикусар Е. А., Алиев А. Г., Караева А. Р., Нагиева Ш. Ф., Поткин В. И. Синтез и свойства 3-алкил(арил)-5-(диметиламинометил)пиразолов. *Журнал органической химии 2015*. Т. 51(4), 547–550. [Gadzhily R. A., Dikusar E. A., Aliev A. G., Karaeva A. R., Nagieva Sh.F., Potkin V.I. Synthesis and properties of 3-alkyl(aryl)-5-(dimethylaminomethyl)pyrazoles. *Russian Journal of Organic Chemistry 2015*. Vol. 51(4), 547–550. (In Russ.)]
- 3. Hsiaoa R-H., Tseng C-C., Xied J-J., Tsai S-E., Uramaru N., Lin C-Y., Chern C-Y., Wong F.F. Selective synthesis of functionalized pyrazoles from 5-amino-1H-pyrazole-4-carbaldehydes with sodium nitrite: 5-Amino-4-nitrosopyrazoles and pyrazole-4-carbaldehydes. *Tetrahedron 2019*. Vol. 75(33), 4561–4569.
- 4. Ansari A., Ali A., Asif M. Biologically active pyrazole derivatives. *New Journal of Chemistry* 2017. Vol. 41, 16–41.
- 5. Любяшкин А.В., Ефимов В.В., Бобров П.С., Петерсон И.В., Субоч Г.А., Товбис М.С. Получение 4-амино-3-метил-5-(2-нафтил)-1H-пиразола и его ацильных производных. Вестник технологического университета 2016. Т. 19(15), 15–16. [Lyubyashkin, A. V. Efimov V. V., Bobrov P. S., Peterson I. V., Suboch G. A., Tovbis M. S. Preparation of 4-amino-3-methyl-5-(2-naphthyl)-1H-pyrazole and its acyl derivatives. Bulletin of the Technological University 2016. Т. 19(15), 15–16. (In Russ.)]
- 6. Efimov V.V., Krasnov P.O., Lyubyaskin A.V., Suboch G.A., Tovbis M.S. Experimental and theoretical study of the acylation reaction of aminopyrazoles with aryl and methoxymethyl substituents. *Journal of Molecular Structure* 2018. 370–375.
- 7. Роот Е.В., Гончаров Е.В., Гончарова Л.А., Кукушкин А.А., Субоч Г.А. Циклоконденсация гидразина с β-дикетонами, содержащими пиридиновый фрагмент. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология 2012.* 124–125. [Root E.V., Goncharov E.V., Goncharova L.A., Kukushkin A.A., Suboch G.A. Cyclocondensation of hydrazine with β-diketones containing a pyridine fragment. *Tidings of Universities. Chemistry and Chemical Technology 2012.* 124–125 (In Russ.)]
- 8. Волкова, Д.С., Косицына А.С., Кукушкин А.А., Роот Е.В. Синтез и особенности строения 3(5)-алкил(арил)-5(3)-пиридил-4-нитрозо-1H-пиразолов. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия 2021*, Т. 14(2). 218–225. [Volkova D.S., Kositsyna A.S., Kukushkin A.A., Root E.V. Synthesis and structural features of 3(5)-alkyl(aryl)-5(3)-pyridyl-4-nitroso-1H-pyrazoles. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2021*. Vol. 14(2), 218–225. (In Russ.)]
- 9. Persidskaya D.I., Povarov I.G., Efimov V.V., Lyubyashkin A.V., Suboch G.A., Tovbis M.S. Synthesis and Sulphonylation of 4-amino-3-methoxymethyl-5-(4-chlorophenyl)-1H-pyrazole. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2018. Vol. 11 (3), 369–376.
- 10. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1979. 544 с. [Efros L.S., Gorelik M.V. Chemistry and technology of intermediates. L.: Chemistry, 1979. 544 р. (In Russ.)]
- 11. Karasek F.W., Clement R.E. Basic gas chromatography-mass spectrometry: Principles and techniques. Amsterdam Elsevier Science, 2012. 210.

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0290 УДК 547.1'13: 546.922: 542.06

New Pincer-Type Platinum (II) Complexes with 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Ligand. Synthesis, Structure and Electrochemical Properties

Victor V. Verpekin*a, Oleg S. Chudina,
Galina V. Burmakinaa, Alexander A. Kondrasenkoa,
Dmitry V. Zimonina, b and Ivan V. Petersona

a Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"

Krasnoyarsk, Russian Federation

b Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 11.02.2022, received in revised form 16.02.2022, accepted 11.04.2022

Abstract. The reactions of 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)benzene and $PtCl_2(L)_2$ ($L = SMe_2$, $OSMe_2$, C_5H_5N) gave the new pincer-type 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl platinum (II) complex $[\eta^3-\kappa P:\kappa C:\kappa P-C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]PtCl$ (1). The reaction between compound 1 and 4-ethynyl-2,1,3-benzothiadiazole in the presence of copper iodide lead to the new complex $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$ (2) containing a terminal (4-benzothiadiazol-2,1,3-yl)ethynyl ligand. The compounds were characterized by IR- and NMR-spectroscopy. These spectroscopy data allow us to propose the molecular structures of 1 and 2. The electrochemical properties of the new complexes were studied, the outcomes of their redox-reactions were proposed.

Keywords: platinum, pincer ligands, alkynyl ligands, benzothiadiazole, electrochemistry.

Acknowledgment. Physical-chemical characteristics were obtained in the Krasnoyarsk Regional Centre of Research Equipment, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. This work was conducted within the framework of the budget project 0287–2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

[©] 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: vvv@icct.ru, verpekinvv@gmail.com

Citation: Verpekin, V.V., Chudin, O.S., Burmakina, G.V., Kondrasenko, A.A., Zimonin, D.V. and Peterson, I. V. New pincer-type platinum (II) complexes with 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl ligand. Synthesis, structure and electrochemical properties. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 251–264. DOI: 10.17516/1998-2836-0290

Новые комплексы платины (II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом. Синтез, строение и электрохимические свойства

В.В. Верпекин^а, О.С. Чудин^а, Г.В. Бурмакина^а, А.А. Кондрасенко^а, Д.В. Зимонин^{а, б}, И.В. Петерсон^а
^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск
^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. По реакциям 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензола с $PtCl_2(L)_2$ ($L = SMe_2$, $OSMe_2$, C_5H_5N) получен новый пинцерный1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильный комплекс платины (II) [η^3 -кP:кC:кP- C_6H_3 -1,3-($OPPh_2$) $_2$]PtCl (1). В присутствии иодида меди соединение 1 реагирует с 4-этинил-2,1,3-бензотиадиазолом с образованием нового комплекса [C_6H_3 -1,3-($OPPh_2$) $_2$]Pt-C=C-(4- $C_6H_3N_2S$) (2), содержащего терминальный (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-ацетиленидный лиганд. Полученные соединения изучены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, предложено их строение. Исследованы электрохимические свойства новых комплексов, предложены механизмы их редокс-реакций.

Ключевые слова: платина, пинцерные лиганды, алкинильные лиганды, бензотиадиазол, электрохимия.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012). Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Верпекин, В. В. Новые комплексы платины (II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси) фенильнымлигандом. Синтез, строение и электрохимические свойства / В.В. Верпекин, О.С. Чудин, Г.В. Бурмакина, А. А. Кондрасенко, Д. В. Зимонин, И. В. Петерсон // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 251–264. DOI: 10.17516/1998-2836-0290

Введение

Химия пинцерных лигандов и их комплексов считается одним из актуальных направлений развития металлоорганической химии. Особенностью пинцерных лигандов является то, что при координации с металлами они занимают три соседних положения в координационной сфере атома металла, образуя комплекс общей формулой [M(E1YE2) Lm]Xn, где E1/E2 – это нейтральный двухэлектронный донор (-NR2, -PR2, -AsR2, -SR или -OR), тогда как Y чаще всего представляет собой 2,6-дизамещенное бензольное кольцо с анионным атомом углерода (С_{ірво}) в первом положении, который образует ковалентную σ-связь С-М с атомом металла, L и X – вспомогательные нейтральный или анионный лиганды [1, 2]. В таких комплексах все три координационных центра находятся в одной плоскости с атомом металла, образуя пяти- и шестичленные циклы, что обуславливает высокую термическую стабильность и стерическую жесткость таких соединений. Более того, в таких системах модификация различных стерических и электронных параметров пинцера позволяет точно регулировать свойства металлического центра без значительного изменения схемы связывания металл-лиганд. Например, стерические и электронные свойства комплекса можно варьировать, изменяя тип донорных атомов Е, природу заместителей R или вводя новые группы в ароматическое кольцо, ковалентно связанное с металлом [3].

Таким образом, благодаря своей стабильности и возможности точной «настройки» свойств металлического центра пинцерные комплексы приобрели очень важное значение в гомогенном катализе [4]. Кроме того, в последнее время эти соединения привлекают внимание и как перспективные материалы для создания материалов, особенно циклометаллированные комплексы платины [2, 5]. На их примере было продемонстрировано, что замещение галогенидов (наиболее распространенных в химии этих соединений) на органические лиганды (например, ацетилидные) значительно модифицирует физико-химические и химические свойства пинцерных комплексов [5, 6]. Так, увеличивается растворимость комплексов в органических растворителях, появляется способность к самоорганизации и межмолекулярным взаимодействиям, меняется электронное строение комплексов [7, 8]. Кроме того, возможность введения терминальных этинильных лигандов в пинцеры переходных металлов позволяет дополнительно вводить в молекулы этих комплексов различные координационные центры. Следует отметить, что комплексы переходных металлов, содержащие σ-алкинильные и σ-полииновые лиганды, обычно используют как модельные системы для изучения люминесценции, нелинейно-оптических свойств и процессов переноса электронов на молекулярном уровне. В последнее время их также начали рассматривать как прекурсоры для создания функциональных материалов [8-11] и катализаторов процессов восстановления протонов до водорода [12].

Одними из таких пинцеров являются бис(фосфинит)фенильные (РОСОР или C_6H_4 - $[OPR_2]_2$, где R — алкильный или арильный заместители) лиганды. Этот тип пинцерных лигандов получил свою популярность за счет своей термической и аэробной стабильности [13], а также благодаря легкости синтеза и модификации [14–16]. Кроме того, было показано, что комплексы никеля и палладия РОСОР-типа успешно катализируют множество различных превращений органических веществ, восстановление CO_2 и реакции сочетания углеродгетероатом [15].

Однако по сравнению с комплексами Ni(II) и Pd(II), соответствующие РОСОР-производные платины известны в значительно меньшей степени [1]. Отсутствуют публикации по синте-

зу и изучению свойств комплекса Pt(II), содержащего бис((дифенил)фосфинокси)фенильный лиганд. Кроме того, возможность введения ацетиленидных лигандов в комплексы платины с пинцерными лигандами POCOP-типа показана только в одной работе [17]. В настоящей работе синтезирован ранее неизвестный пинцерный комплекс платины (II) с бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом $[C_6H_3-(OPPh_2)_2]PtCl$ и изучена возможность замещения хлориданиона при атоме платины на (2,1,3-6ензотиадиазол-4-ил)-алкинильный лиганд. Установлено строение полученных соединений, изучены их электрохимические свойства.

Экспериментальная часть

Все операции по синтезу и выделению комплексов проводили в атмосфере аргона. Растворители (этилацетат, петролейный эфир, хлористый метилен) предварительно очищали от примесей, следов воды и кислорода путем перегонки над соответствующими осушителями и хранили в атмосфере аргона. Тетрагидрофуран (ТГФ) и толуол для проведения реакций осущали над дифенилкетилом натрия и перегоняли в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. Мониторинг реакций проводили с использованием тонкослойной хроматографии на пластинках со слоем силикагеля (Alufoils, Sigma-Aldrich) и ИК-спектроскопии. Для хроматографического разделения реакционных смесей использовали нейтральный силикагель (Silica 60, 0,2–0,5 mm) фирмы Macherey-Nagel. В экспериментах использовали 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ, Aldrich), калий *трет*-бутилат (ВиО¹К, Aldrich), 4-диметиламинопиридин (DMAP, Aldrich) и йодид меди (СиІ, ООО «Вектон-М»). Бис(диметилсульфоксид)дихлор платины (II) Pt(OSMe₂)₂Cl₂, Pt(SMe₂)₂Cl₂, Pt(C₅H₅N)₂Cl₂ и 1,3-бис((дифенил)фосфинокси) бензол C₆H₄-1,3-(OPPh₂)₂ были синтезированы по ранее опубликованным методикам [18,19]. 4-Этинил-2,1,3-бензотиадиазол получали десилилированием 4-(триметилсилил)этинил-2,1,3-бензотиадиазола [20].

Физико-химические характеристики получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Спектры ИК записаны на спектрометре Simex ФТ-801 (Новосибирск, РФ). Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С были получены с использованием Фурье-спектрометра ЯМР AVANCEIII 600 (Bruker, Германия). Химические сдвиги в спектрах определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей и приведены в миллионных долях (м.д.). Константы спин-спиновых взаимодействий приведены в герцах (Гц).

Синтез [C₆H₃-1,3-(OPPh₂)₂]PtCl

Комплекс $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ PtCl (1) получали по модифицированным литературным методикам [21–23].

К раствору 156 мг C_6H_4 -1,3- $(OPPh_2)_2$ (0.370 ммоль, 1.25 экв.) в 5 мл толуола при интенсивном перемешивании добавляли 33 мг свежевозогнанного t-ВиОК. Через 5 мин к полученной смеси добавляли 125 мг (0.296 ммоль) $Pt(dmso)_2Cl_2$ суспендированного в 10 мл толуола. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в инертной атмосфере в течение 20 ч. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через стеклянный фильтр, коричневый остаток на фильтре дополнительно промывали CH_2Cl_2 (3×2мл). Остаток кремового цвета, полученного после удаления растворителя из фильтрата при пониженном

давлении, хроматографировали на колонке SiO_2 (10×2 см). Элюированием смесью петролейный эфир- CH_2Cl_2 (1:1) и последующим упариванием в вакууме получили 72 мг (0.102 ммоль, 34 %) комплекса [C_6H_3 -1,3-($OPPh_2$) $_2$ [PtCl (1) в виде мелких кристаллов белого цвета.

Замена бис(диметилсульфоксид)дихлор платины (II) на $Pt(SMe_2)_2Cl_2$ в предложенной методике привела к уменьшению выхода целевого комплекса **1** до 24 %. Реакция $Pt(Pyr)_2Cl_2$ с C_6H_4 -1,3-(OPPh₂)₂ в течение 96 ч в подобных условиях с использованием DMAP в качестве основания позволила увеличить выход $[C_6H_3$ -1,3-(OPPh₂)₂]PtCl (**1**) до 48 %.

$[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]PtCl$

¹H NMR (CDCl₃): 6.77 (d, J_{HH} = 8.09, J_{HPt} = 14.87, 2H, $H^{4,6}$ of C₆H₃); 7.09 (t, J_{HH} = 8.09, 1H, H^5 of C₆H₃); 7.52 (m, 12H, H_{meta} and H_{para} of P-Ph); 8.02 (m, 8H, H_{orto} of P-Ph).

¹³C NMR (CDCl₃): 106.8 (t, ${}^{3}J_{PC} = 6.86$, $C^{4,6}$ of $C_{6}H_{3}$); 121.9 (t, ${}^{3}J_{PC} = 5.36$, C^{2} -Pt); 127.7 (s, C^{5} of $C_{6}H_{3}$); 128.9 (t, ${}^{2}J_{PC} = 5.96$, C_{meta} of P-Ph); 131.9 (t, ${}^{2}J_{PC} = 7.98$, C_{orto} of P-Ph); 132.1 (s, C_{para} of P-Ph); 137.7 (t, ${}^{2}J_{PC} = 31.82$, C_{ipso} of P-Ph); 163.1 (t, ${}^{2}J_{PC} = 7.45$, $C^{1,3}$ of $C_{6}H_{3}$).

³¹P NMR (CDCl₃): 133.64 (s, $J_{PtP} = 3215$).

Синтез $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ Pt-C \equiv C-(4-C₆H₃N₂S)

Комплекс $[C_6H_3$ -1,3-(OPPh₂)₂]Pt-C \equiv C-(4-C₆H₃N₂S) (2) синтезировали по следующему протоколу. К желто-коричневому раствору бис((дифенил)фосфинокси)фенилплатины хлорида (39 мг, 0.055 ммоль) и 4-этинил-2,1,3-бензотаидиазола (13 мг, 0.081 ммоль) в 5 мл тетрагидрофурана при интенсивном перемешивании последовательно добавляли 12 мкл диазобициклоундецена (0,080 ммоль) и навеску йодида меди (3 мг, 0.017 ммоль). После добавления CuI цвет реакционной смеси изменился на желто-зеленый. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин при 24 °C, затем упаривали в вакууме, перерастворяли в 1 мл дихлорметана и наносили на хроматографическую колонку с нейтральным SiO_2 (6×1 см). Смесью петролейный эфирэтилацетат (7:3) элюировали ярко-желтую фракцию, из которой после удаления растворителя было получено 39 мг (0.047 ммоль, 85 %) желтых кристаллов комплекса $[C_6H_3$ -1,3-(OPPh₂)₂] Pt-C \equiv C-(4-C₆H₃N₂S) (2).

$[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt-C \equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$

¹H NMR (CDCl₃): 6.89 (d, ${}^{3}J_{HH} = 8.1$, $J_{PtH} = 6.7$, 2H, $H^{4,6}$ of C₆H₃), 7.13 (t, ${}^{3}J_{HH} = 7.9$, 1H, H^{5} of C₆H₃), 7.49 (m, 12H, H_{meta} and H_{para} of P-Ph), 7.51 (dd, ${}^{3}J_{HH} = 8.8$, ${}^{3}J_{HH} = 6.9$, H_{orto} of btd, 1H, overlaps with 7.49) 7.58 (dd, 1H, ${}^{3}J_{HH} = 6.9$, ${}^{4}J_{HH} = 1.0$, H_{meta} of btd), 7.83 (dd, ${}^{3}J_{HH} = 8.8$, ${}^{4}J_{HH} = 1.0$, 1H, H_{para} of btd), 8.21 (m, 8H, H_{orto} of Ph).

¹³C NMR (CDCl₃): 106.2 (t, ${}^{3}J_{PC} = 6.3$, $C^{4,6}$ of C₆H₃), 114.8 (s, $J_{PtC} = 274.6$, Pt- $C_{\alpha} \equiv$), 118.4 (s, C_{para} of btd), 122.2 (t, ${}^{2}J_{PC} \cong 11.6$, C^{2} -Pt of C₆H₃, overlaps with singlet at 122.2 ppm, $J_{PtC} \cong 25$, $\equiv C_{\beta}$ -(4-btd)), 128.3 (s, C^{5} of C₆H₃), 128.8 (t, ${}^{2}J_{PC} = 6.0$, C_{meta} of P-Ph), 129.7 (s, C_{meta} of btd), 130.2 (s, C_{orto} of btd), 131.7 (s, C_{para} of P-Ph overlaps with triplet at 131.8 ppm, ${}^{2}J_{PC} = 8.3$, C_{orto} of P-Ph), 134.7 (t, ${}^{2}J_{PC} = 31.9$, C_{ipso} of P-Ph), 136.6 (t, ${}^{4}J_{PC} = 6.6$, C_{ipso} of btd), 155.1 (s, N- C_{meta} of btd), 156.3 (s, N- C_{orto} of btd), 164.0 (t, ${}^{2}J_{PC} = 7.5$, $C^{1,3}$ of C₆H₃).

³¹P NMR (CDCl₃): 136.5 (s, $J_{PtP} = 3071$)

ИК-спектр, CH_2Cl_2 , $v_{(C=C)}$, см⁻¹: 2097.

Электрохимические измерения проводили в свежеприготовленных растворах соединений в ацетонитриле с добавлением $0.1~\mathrm{M}~\mathrm{Et_4NBF_4}$ в качестве фонового электролита, в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полярограммы и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве рабочих электродов¹ использовали ртутный капельный электрод (р.к.э.) с принудительным отрывом капель ($m = 3.6~\mathrm{mr/c}$, $\tau = 0.23~\mathrm{c}$) и стационарные: платиновый (Pt) ($d = 1~\mathrm{mm}$) или стеклоуглеродный (СУ) ($d = 5~\mathrm{mm}$) электроды в тефлоновых корпусах ($d = 10~\mathrm{mm}$). Электродом сравнения служил полуэлемент Ag/0.1 M AgNO₃ в MeCN, соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Луггина. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную 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

Один из наиболее общих и удобных методов синтеза пинцерных комплексов типа ($POCOP^R$) PtCl основан на реакциях циклометаллирования и не требует дополнительной обработки исходного лиганда для региоселективного металлирования [1]. Такие реакции протекают через первичную η^2 -P,P-координацию (POCOP)H с атомом платины и образованием промежуточных комплексов мономерного или димерного типа. Последующее металлопромотируемая активация связи C^2 -H приводит к образованию целевых пинцерных комплексов (рис. 1). При этом

Рис. 1 Fig. 1

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 Ag/0.1 M AgNO₃ в MeCN) на р.к.э. находится в пределах от 0.30 до -3.20 В, на Pt- и CУ-электродах – от 2.0 до -2.2 В и от 2.0 до -2.6 В соответственно.

выход конечных продуктов – пинцерных соединений (POCOP^R)PtCl значительно зависит от заместителей как при атоме фосфора, так и в ароматическом кольце резорцинольного фрагмента.

Однако проведенные нами опыты показали, что реакция различных комплексов платины (II) с 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензолом (РОСОРРЬ) Н в условиях, изображенных на рис. 1, приводит к образованию 1 в следовых количествах порядка 5 %. Поэтому было предложено проводить реакции в присутствии эквимолярного количества основания, такого как 'ВиОК, что позволило повысить выход 1 до 30–34 %. Использование в качестве исходного соединения платины комплекса cis-Pt(Pyr)₂Cl₂ (Pyr – пиридин) и увеличение времени реакции до 96 ч привело к повышению выхода комплекса 1 до 48 %. При этом за счет того, что пиридин является основанием, использование *трет*-бутилата калия в этой методике не требуется (рис. 2).

Возможность замены галогенидных лигандов в комплексах платины (II) на различные ацетиленидные фрагменты хорошо изучена [27]. Подобные реакции чаще всего основаны на Си-катализируемых реакциях сочетания галогенидов платины с терминальными ацетиленами в присутствии азотистых оснований [27]. Однако о подобных взаимодействиях комплексов платины, содержащих пинцерные лиганды РОСОР-типа, до настоящей работы не сообщалось. Для комплексов платины (II), содержащих пинцерные лиганды РОСОР-типа, такие ацетиленидные комплексы получены не были. Используя этот подход, мы изучили взаимодействие комплекса 1 с 4-этинил-1,2,3-бензотиадиазолом и установили, что в условиях Сикатализируемой реакции сочетания Рt-С новый σ-алкинильный комплекс 2 образуется с высоким выходом (рис. 3).

Комплекс 1 представляет собой белое мелкокристаллическое вещество, умеренно растворимое в полярных органических растворителях. Комплекс 2 — желтое мелкокристаллическое вещество, хорошо растворимое в полярных органических растворителях. Соединения изучены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (табл. 1 и экспериментальная часть).

Рис. 2

Fig. 2

Рис. 3

Fig. 3

Таблица 1. Основные данные спектров ЯМР 1 H, 13 C и 31 P (δ м.д., J Γ ц) соединений С $_{6}$ H₄-1,3-(OPPh₂) $_{2}$ (L), [С $_{6}$ H₃-1,3-(OPPh₂) $_{2}$]PtX [(X = Cl (1), C≡C(4-btd) (2)]

Table 1. Basic data of ¹ H, ¹³ C and ³¹ P NMR spectra (δ ppm, J Hz) of compounds C ₆ H ₄ -1,3-(OPPh ₂) ₂ (L), [C ₆ H ₃ -	
$1,3-(OPPh_2)_2$]PtX [(X = Cl (1), C=C(4-btd) (2)]	

		¹ H		³¹ P	Лит.			
	C ⁵ H	C ^{4,6} H	C^2	C1,3	C ^{4,6}	C ⁵	OPPh ₂	лит.
L	6.98	7.03	110.2 t, $J_{\rm CP} = 12$	$158.8 \text{ d},$ $^2J_{\text{CP}} = 15$	$^{113.08}$ d, $^{3}J_{CP} = 10$	141.14 s	112 s	[19]
1	$7.09 \text{ t},$ $^{3}J_{\text{HH}} = 8.09$	6.77 d, ${}^{3}J_{HH} = 8.09$, ${}^{4}J_{HPt} = 14.87$	$121.9 \text{ t},$ $^{3}J_{PC} = 5.36$	163.1 t, ${}^2J_{\rm PC} = 7.45$	$106.8 \text{ t},$ ${}^{3}J_{PC} = 6.86$	127.7 s	133.6 s, $J_{\text{PtP}} = 3215$	-
2	7.13 t, $J_{\rm HH} = 7.9$	$6.89 \text{ d},$ ${}^{3}J_{\text{HH}} = 8.1,$ ${}^{4}J_{\text{HPt}} = 6.7$	122.2 t, $J_{PC} = 11.6$	$164.0 \text{ t},$ ${}^{2}J_{PC} = 7.5$	$^{106.2}$ t, $^{3}J_{PC} = 6.3$	128.3 s	$J_{\text{PtP}} = 3071$	-

Присутствие в полученных комплексах **1** и **2** пинцерного бис((дифенил)фосфинокси) фенильного лиганда, κР¹:κС:кР²-координированного с атомом платины, доказывают данные спектров ЯМР ¹Н, ¹³С и ³¹Р комплексов и исходного лиганда. Так, в первую очередь при координации РОСОР лиганда с атомом платины в спектрах ³¹Р ЯМР комплексов **1** и **2** наблюдается смещение сигнала атомов фосфора -OPPh₂ групп в слабое поле на ~ 20 м.д., при этом появляется характерное расщепление сигнала на ядрах платины с константами спин-спинового взаимодействия 3215 (**1**) и 3071 (**2**) Гц (табл. 1). Смещение в слабое поле примерно на 11 м.д., свидетельствующее о координации с атомом платины, также наблюдается в спектрах ¹³С ЯМР комплексов для атома С² бензольного кольца, образующего σ-связь Рt-С. Однако остальные сигналы атомов углерода бис((дифенил)фосфинокси)фенильного лиганда комплексов **1** и **2**, наоборот, смещаются в сильное поле по сравнению с некоординированным лигандом (табл. 1). В целом сигналы атомов углерода в спектрах ЯМР ¹³С и водорода в спектрах ПМР находятся в областях, характерных для комплексов платины, содержащих тридентатные бис(фосфинит) фенильные лиганды [17, 21].

Замещение атома хлора в координационной сфере атома платины комплекса **1** на терминальный (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-ацетиленид не приводит к каким-либо существенным изменениям сигналов пинцерного лиганда, наблюдается только незначительное смещение сигналов атомов углерода и фосфора, координированных с платиной, в слабое поле. Наличие ацетиленидного лиганда в **2** подтверждается присутствием в его ИК-спектрах полосы при 2097 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям тройной связи $v(C \equiv C)$. Сигналы ядер углерода C^{α} и C^{β} , образующих тройную связь, в спектре ¹³С ЯМР комплекса **2** обнаружены при δ 114,9 и 122,2 м.д. и находятся области δ , характерной для терминальных ацетиленидных лигандов, координированных с атомом платины (II) [28]. Сигналы 2,1,3-бензотиадиазол-4-ильного заместителя в спектрах ¹Н и ¹³С также находятся в типичных областях δ этинильных производных бензотиадиазола [29, 30].

Методами циклической вольтамперометрии на Pt- и СУ-электродах, полярографии на р.к.э. в ацетонитриле изучены редокс-свойства новых комплексов [C_6H_3 -1,3-(OPPh₂)₂]PtCl (1) и [C_6H_3 -1,3-(OPPh₂)₂]Pt-С≡С-(4- $C_6H_3N_2$ S) (2), а также прекурсоров ацетиленидного и пинцерного ли-

гандов 4-этинил-2,1,3-бензотиадиазола и 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензола. Полученные электрохимические характеристики соединений приведены в табл. 2, пример ЦВА комплексов 1, 2 и $HC\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$ — на рис. 4(I), их полярограмм — на рис. 4(II).

Комплексы платины (II) $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ PtCl (1) и $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ Pt-C≡C-(4- $C_6H_3N_2S$) (2) окисляются на Pt- и СУ-электродах в одну двухэлектронную стадию. Вос-

Таблица 2. Электрохимические характеристики соединений 1, 2, $HC \equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$, $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$ (MeCN, 0.1 MEt₄NBF₄, 2 мM, V = 25 мB/c, отн. Ag/0.1 M AgNO₃ в MeCN)

Table 2. Electrochemical characteristics of the compounds 1, 2, $HC \equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$, $C_6H_4-1,3-(OPPh_2)_2$ (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, 2 mM, scan rate 25 mV/s, vs Ag/0.1 M AgNO₃ in MeCN)

	E _{1/2} , B (n)								
Соединение	I	Pt .	C	Р.к.э.					
	Окисл.	Восст.	Окисл.	Восст.	Восст.				
[C ₆ H ₃ -1,3-(OPPh ₂) ₂]PtCl* (1)	1.20(2)	_	1.27(2)	-2.42(2)	-2.52(2) -2.90(1)				
$[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt-C \equiv$ $\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)$ (2)	1.09(2)	-1.81(1)	1.15(2)	-1.84(1) a -2.43(2)	-1.81(1) -2.39(2) -2.88(<1)				
HC≡C-(4-C ₆ H ₃ N ₂ S)	1.76(2)	-1.62(2) a	1.82(2)*	-1.70(2) a	-1.77(2) -2.62(2) -2.96(2)				
C ₆ H ₄ -1,3-(OPPh ₂) ₂	0.97(<1)	_	1.02(<1)	-2.51(1)	-2.84(1)				
C ₆ H ₄ N ₂ S	_	-1.86(2) a	_	-1.96(2) a	-1.94(1) -2.22(1) -2.62(1)				

Примечание. n — число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны); a — квазиобратимая стадия. *данные получены в смеси ацетонитрил: бензол (4:1).

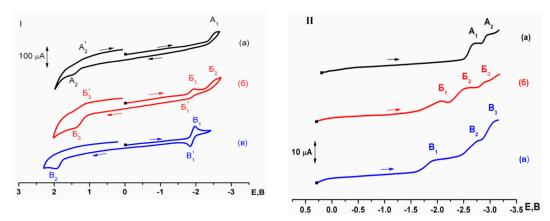


Рис. 4. (I) — ЦВА на СУ и (II) — полярограммы на р.к.э. соединений: (a) — $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ **Pt**·Cl (1), (б) — $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ **Pt**·C=C-(4-C₆H₃N₂S)(2), (в) — HC=C-(4-C₆H₃N₂S) (MeCN, 0.1 MEt₄NBF₄, C = 2 мM, V = 25 мB/c, отн. Ag/0.1 M AgNO₃ в MeCN)

Fig. 4. (I) – Cyclicvoltammograms at GC and (II) – polarograms at DME of compounds: (a) – $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ PtCl (1), (6) – $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ Pt-C=C-(4-C₆H₃N₂S) (2), (B) – HC=C-(4-C₆H₃N₂S) (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 2 mM, scan rate 25 mV/s, vs Ag/0.1 M AgNO₃ in MeCN)

становление соединений 1 и 2 протекает в несколько стадий, их количество зависит от материала рабочего электрода: комплекс 1 восстанавливается на СУ-электроде в одну двухэлектронную стадию, на р.к.э в две с присоединением на первой стадии двух электронов; соединение 2 восстанавливается на Pt в одну, на СУ в две, на р.к.э. в три стадии, первые стадии на СУ и р.к.э. одноэлектронные. Значения $E_{1/2}$ окисления комплекса 2 смещены в катодную область, а первых волн восстановления — в анодную по сравнению с редокспотенциалами 1 (табл. 2).

В работе [31] подробно изучено электрохимическое окисление σ -арильных комплексов платины (II) типа (PEt₃)₂Pt(XC₆H₄)₂ (X = H, CH₃, C₂H₅, Cl, CF₃, F, OCH₃) на Pt- электроде в ацетонитриле. Показано, что соединения (PEt₃)₂Pt(XC₆H₄)₂ окисляются в одну необратимую двухэлектронную стадию до соответствующих комплексов платины (IV):

$$(PEt_3)_2Pt^{II}(XC_6H_4)_2-2e \rightarrow [(PEt_3)_2Pt^{IV}(XC_6H_4)_2]^{2+}$$

 $X = H, CH_3, C_2H_5, CI, CF_3, F, OCH_3.$

Легкость окисления $(PEt_3)_2Pt(XC_6H_4)_2$ возрастает с увеличением электронодонорной способности заместителя X в ароматическом кольце. На основании полученных результатов и литературных данных предложена следующая схема окисления комплексов 1 и 2:

$$\begin{split} &[C_6H_3\text{-}1,3\text{-}(OPPh_2)_2]Pt^{II}X-2e \to \{[C_6H_3\text{-}1,3\text{-}(OPPh_2)_2]Pt^{IV}X\}^{2+}\\ &X=Cl,\,\text{-}C\equiv C\text{-}(4\text{-}C_6H_3N_2S). \end{split}$$

Более легкое окисление комплекса **2** по сравнению с **1**, вероятно, связано с наличием в координационной сфере атома платины терминального лиганда $-C \equiv C - (4 - C_6 H_3 N_2 S)$, что приводит к увеличению энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) комплекса **2**. Ранее на примере серии этинильных комплексов платины (II) с пинцерными 1,3-бис(N-алкилбензимидазол-2'-ил)бензольными лигандами было показано, что энергия ВЗМО определяется π -орбиталями тройной связи $C \equiv C - R$ лиганда и электронодонорной способностью заместителя R [32, 33].

Электрохимическое восстановление хлоридных металлоорганических комплексов платины (II) на р.к.э., Pt-, Au-электродах изучено в работе [34]. Показано, что восстановление таких комплексов протекает с присоединением на первой необратимой стадии одного электрона и элиминированием хлорид-иона. Дальнейшее одноэлектронное восстановление приводит к образованию неустойчивых комплексов нуль-валентной платины Pt⁰, распадающихся с осаждением металлической платины на электроде.

Комплекс 1 восстанавливается на СУ и р.к.э. с присоединением двух электронов на первой необратимой стадии (табл. 2). На основании полученных результатов и известных данных предложена следующая схема восстановления комплекса 1 на СУ:

$$(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2Pt^{II}C1+2e \rightarrow Pt^0+[(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]^2+C1^2$$

На р.к.э. наблюдается вторая одноэлектронная стадия восстановления комплекса $\mathbf{1}$, значение $E_{1/2}$ которой близко к потенциалу восстановления прекурсора — C_6H_4 -1,3-(OPPh₂)₂ (табл. 2), что свидетельствует об образовании фрагмента $[(C_6H_3$ -1,3-(OPPh₂)₂]⁻ в результате двухэлектронного восстановления $\mathbf{1}$ и его дальнейшее восстановление:

$$[(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]^2 + e \rightarrow [(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]^2$$

Замещение хлорида в комплексе **1** на $-C \equiv C - (4 - C_6 H_3 N_2 S)$ лиганд приводит к смещению значения $E_{1/2}$ восстановления комплекса **2** в анодную область по сравнению с **1** и изменению схемы восстановления. Процесс восстановления комплекса **2** на Pt, CУ и р.к.э. протекает в различное количество стадий с присоединением на первой стадии одного электрона (табл. 2). Первая стадия восстановления **2** на СУ квазиобратима: $I_{pa}/I_{pc} = 0.93$, $\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 0.31$ В (табл. 2, рис. 1(I), пики E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_4 , E_5 , E_5 , E_6 , E_6 , E_7 , E_8 ,

$$[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt^{II}-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)+e$$
 $\Longrightarrow \{[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt^{II}-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)\}^{-1}$

Дальнейшее двухэлектронное восстановление комплекса **2** происходит с присоединением электронов к фрагменту $\{[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt^{II}\}$ и сопровождается переходом $Pt(II) \rightarrow Pt(0)$ с элиминированием (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-ацетиленида и разрывом σ -связи $Pt-C^2$ пинцерноголиганда:

$$\{[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt^{II}-C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)\}^2 + 2e + MeCN \rightarrow \{[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt^0(NCMe)\}^2 + [C\equiv C-(4-C_6H_3N_2S)]^2$$

На р.к.э. наблюдается третья одноэлектронная стадия восстановления комплекса $\mathbf{2}$, значение $E_{1/2}$ которой близко к потенциалу восстановления 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензола и второй одноэлектронной волны восстановления комплекса $\mathbf{1}$ (табл. 2), что свидетельствует о распаде образующегося в результате двухэлектронного восстановления соединения платины и образования фрагмента $[(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]^-$, одноэлектронная волна восстановления которого наблюдается на р.к.э. при $E_{1/2} = -2.88$ В (табл. 2):

$$\{[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]Pt^0(NCMe)\}^- \rightarrow Pt^0 + [C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]^- + MeCN$$

 $[(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]^- + e \rightarrow [(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]^2^-$

Таким образом, восстановление комплекса **1** протекает по ЕСЕ-механизму, **2** – по ЕЕ-СЕ-механизму (E – электрохимический, C – химический).

Заключение

Получен новый комплекс платины, содержащий тридентатный 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильный лиганд $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ PtCl (1). Впервые на примере синтеза комплекса $[C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]$ Pt-C \equiv C-(4-C₆H₃N₂S) (2) для бис(фосфинит)фенильных соединений платины (II) показана возможность замены галогенидных лигандов при атоме платины на ацетиленидные. На основании анализа ЯМР 1 H, 31 P, 13 C спектров новых соединений пред-

ложено строение комплексов 1 и 2. Установлено, что замена хлорида при атоме платины на (2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-ацетиленид не приводит к каким-либо изменениям в координации 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильного лиганда с атомом платины. Электрохимическими методами изучены редокс-свойства новых соединений. Показано, что двухэлектронное окисление комплексов платины (II) 1 и 2 протекает с образованием соответствующих соединений платины (IV). Восстановление комплексов 1 и 2 протекает по разным механизмам: присоединение двух электронов к 1 приводит к отрыву анионов Cl^- , $[(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]^-$ и образованию Pt^0 ; в результате одноэлектронного восстановления 2 образуется анион-радикал, дальнейшее двухэлектронное восстановление которого также приводит к элиминированию анионных фрагментов $[C \equiv C-(4-C_6H_3N_2S)]^{2-}$ и $[(C_6H_3-1,3-(OPPh_2)_2]^-$ с образованием Pt^0 .

Список литературы / References

- 1. Albrecht M., Koten G. Platinum group organometallics based on "Pincer" complexes: sensors, switches, and catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40(20), P. 3750–3781.
- 2. van Koten G., Gossage R. A. *The privileged pincer-metal platform: coordination chemistry & applications.* Bazel: Cham: Springer International Publishing, 2016. 381 p.
- 3. van Koten G. Tuning the reactivity of metals held in a rigid ligand environment. *Pure Appl. Chem. 1989.* Vol. 61(10), P. 1681–1694.
- 4. van Koten G., Milstein D. *Organometallic pincer chemistry*: Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. Vol. 40. 1–20 p.
- 5. Haque A., Xu L., Al-Balushi R.A., Al-Suti M.K., Ilmi R., Guo Z., Khan M.S., Wong W.-Y., Raithby P. R. Cyclometallated tridentate platinum(ii) arylacetylide complexes: old wine in new bottles. *Chem. Soc. Rev.* 2019. Vol. 48(23), P. 5547–5563.
- 6. Yam V.W.W. Molecular design of transition metal alkynyl complexes as building blocks for luminescent metal-based materials: structural and photophysical aspects. *Acc. Chem. Res.* 2002. Vol. 35(7), P. 555–563.
- 7. Wong K.M.-C., Yam V.W.-W. Self-assembly of luminescent alkynylplatinum(II) terpyridyl complexes: modulation of photophysical properties through aggregation behavior. *Acc. Chem. Res.* 2011. Vol. 44(6), P. 424–434.
- 8. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S. Y.-L. Light-emitting self-assembled materials based on d⁸ and d¹⁰ transition metal complexes. *Chem. Rev. 2015.* Vol. 115(15), P. 7589–7728.
- 9. Low P.J. Twists and turns: studies of the complexes and properties of bimetallic complexes featuring phenylene ethynylene and related bridging ligands. *Coord. Chem. Rev. 2013*. Vol. 257(9–10), P. 1507–1532.
- 10. Powell C.E., Humphrey M.G. Nonlinear optical properties of transition metal acetylides and their derivatives. *Coord. Chem. Rev.* 2004. Vol. 248(7–8), P. 725–756.
- 11. Al-Owaedi O.A., Bock S., Milan D. C., Oerthel M.-C., Inkpen M. S., Yufit D. S., Sobolev A. N., Long N. J., Albrecht T., Higgins S. J., Bryce M. R., Nichols R. J., Lambert C. J., Low P. J. Insulated molecular wires: inhibiting orthogonal contacts in metal complex based molecular junctions. *Nanoscale*. 2017. Vol. 9(28), P. 9902–9912.
- 12. Kaim V., Kaur-Ghumaan S. Manganese complexes: hydrogen generation and oxidation. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 2019(48), P. 5041–5051.

- 13. Cao B., Ding Y., Fang F., Chang J., Zhang J., Li S., Chen X. The stability of group 10 metal POCOP pincer complexes: decomposition/reconstruction pathways of the pincer backbone. *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48(36), P. 13760–13768.
- 14. Solano-Prado M.A., Estudiante-Negrete F., Morales-Morales D. Group 10 phosphinite POCOP pincer complexes derived from 4-n-dodecylresorcinol: An alternative way to produce non-symmetric pincer compounds. *Polyhedron 2010*. Vol. 29(1), P. 592–600.
- 15. Morales-Morales D. Recent applications of phosphinite POCOP pincer complexes towards organic transformations. *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 2008. Vol. 5(2), P. 141–152.
- 16. Vabre B., Lindeperg F., Zargarian D. Direct, one-pot synthesis of POCOP-type pincer complexes from metallic nickel. *Green Chem.* 2013. Vol. 15(11), P. 3188.
- 17. Zhan L., Zhu M., Liu L., Wang J., Xie C., Zhang J. Synthesis of MAuAg (M = Ni, Pd, or Pt) and NiAuCu heterotrimetallic complexes ligated by a tritopic carbanionic N-heterocyclic carbene. *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60(21), P. 16035–16041.
- 18. Hill G.S., Irwin M.J., Levy C.J., Rendina L.M., Puddephatt R.J. Platinum(II) complexes of dimethyl sulfide. *Inorganic Syntheses* 2007. Vol. 32, P. 149–153.
- 19. Salah A.B., Zargarian D. The impact of P-substituents on the structures, spectroscopic properties, and reactivities of POCOP-type pincer complexes of nickel(ii). *Dalton Trans. 2011.* Vol. 40(35), P. 8977.
- 20. Pop F., Seifert S., Hankache J., Ding J., Hauser A., Avarvari N. Modulation of the charge transfer and photophysical properties in non-fused tetrathiafulvalene-benzothiadiazole derivatives. *Org. Biomol. Chem.* 2015. Vol. 13(4), P. 1040–1047.
- 21. Takaya H., Iwaya T., Ogata K., Isozaki K., Yokoi T., Yoshida R., Yasuda N., Seike H., Takenaka T., Nakamura M. Synthesis, structure, and function of PCP pincer transition-metal-complex-bound norvaline derivatives. *Synlett 2013*. Vol. 24(15), P. 1910–1914.
- 22. Bedford R.B., Draper S.M., Scully P.N., Welch S.L. Palladium bis(phosphinite) 'PCP'-pincer complexes and their application as catalysts in the Suzuki reaction. *New J. Chem.* 2000. Vol. 24(10), P. 745–747.
- 23. Wang Z., Sugiarti S., Morales C. M., Jensen C. M., Morales-Morales D. Catalytic hydroxylation of 1-propanol by platinum NCN and PCP pincer complexes using CuCl₂ as oxidant. *Inorg. Chim. Acta.* 2006. Vol. 359(6), P. 1923–1928.
- 24. Joksch M., Agarwala H., Haak J., Spannenberg A., Beweries T. Synthesis and characterisation of ring-substituted POCOP halide complexes of group 10 metals. *Polyhedron. 2018*. Vol. 143, P. 118–125.
- 25. Joksch M., Haak J., Spannenberg A., BeweriesT. Synthesis, characterisation and hydrogen bonding of isostructural group 10 metal halido complexes bearing a POCOP ligand. *Eur. J. Inorg. Chem. 2017.* Vol. 2017(32), P. 3815–3822.
- 26. Anderson B.G., Spencer J.L. The coordination chemistry of pentafluorophenylphosphino pincer ligands to platinum and palladium. *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20(21), P. 6421–6432.
- 27. Sonogashira K., Yatake T., Tohda Y., Takahashi S., Hagihara N. Novel preparation of σ-alkynyl complexes of transition metals by copper(I) iodide-catalysed dehydrohalogenation. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977. № 9, P. 291–292.
- 28. Kim Y.-J., Osakada K., Yamamoto A. Preparation and properties of alkylpalladium(II) and -platinum(II) alkynyl complexes. *J. Organomet. Chem. 1993*. Vol. 452(1–2), P. 247–250.

- 29. Dai Z., Metta-Magaña A.J., Nuñez J.E. Synthesis and characterization of electron donor–acceptor platinum(II) complexes composed of N, N-diphenylpyridineamine and triphenylamine ligands. *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53(14), P. 7188–7196.
- 30. DaSilveira Neto B. A., Lopes A. S., Ebeling G., Goncalves R. S., Costa V. E.U., Quina F. H., Dupont J. Photophysical and electrochemical properties of π-extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles. *Tetrahedron.* 2005. Vol. 61(46), P. 10975–10982.
- 31. Seeber R., Mazzocchin G. A., Minniti D., Romeo R., Uguagliati P., Belluco U. Voltammetric behaviour of cis-diarylbis(triethylphosphine)platinum(II) complexes. *J. Organomet. Chem. 1978.* Vol. 157(1), P. 69–74.
- 32. Lam E.S.-H., Tsang D.P.-K., Lam W.H., Tam A.Y.-Y., Chan M.-Y., Wong W.-T, Yam V.W.-W. Luminescent platinum(II) complexes of 1,3-bis(N-alkylbenzimidazol-2'-yl)benzene-type ligands with potential applications in efficient organic light-emitting diodes. *Chem. Eur. J. 2013.* Vol. 19(20), P. 6385–6397.
- 33. Leung S.Y.-L,. Lam E.S.-H., Lam W.H., Wong K.M.-C., Wong W.-T, Yam V.W.-W. Luminescent cyclometalated alkynylplatinum(II) complexes with a tridentate pyridine-based N-heterocyclic carbene ligand: synthesis, characterization, electrochemistry, photophysics, and computational studies. *Chem. Eur. J.* 2013. Vol. 19(31), P. 10360–10369.
- 34. Giraudeau A., Lemoine P., Gross M., Braunstein P. Electrochemistry of platinum(II) coordination compounds II. Electroreduction of trimetallic dimetalliobis(isocyanide)platinum(II) complexes. *J. Organomet. Chem.* 1980. Vol. 202(4), P. 455–468.
- 35. Boeré R.T., Roemmele T.L. Electrochemistry of redox-active Group 15/16 heterocyles. *Coord. Chem. Rev.* 2000.Vol. 210(1), P. 369–445.

~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0291

УДК 661.832.2:544.723

Structure and Sorption Properties of Activated Carbons Obtained from Pre-Carbonized Cedar Bark

Ivan P. Ivanov*,
Evgenia V. Veprikova and Nikolai V. Chesnokov
Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS"
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 25.04.2022, received in revised form 26.04.2022, accepted 10.05.2022

Abstract. The results of a study of the effect of temperature and heating rate in the process of preliminary carbonization of cedar bark on the formation of a porous structure and sorption properties of active carbons obtained by subsequent activation of the carbonizats in the presence of potassium hydroxide are presented. It was determined that active carbon (AC) from cedar bark, carbonized at 300 °C with a heating rate of 10 and 80 °C/min, have the most developed porous structure (specific surface is 1557 and 1606 m²/g, pore volume is 0.71 and 0.89 cm³/g, respectively). It was shown that the sorption activity of obtaining AC regarding iodine is determined by the specific surface area and micropore volume, and the sorption activity of methylene blue – by the mesopore volume. The amount of vitamin B $_{12}$ sorption depends with a high approximation accuracy (R 2 = 0.966) on the average pore size of AC. The AC produced from cedar bark, carbonized at 300 °C with a heating rate of 10 °/min, is characterized by the maximum sorption of iodine. The AC produced from cedar bark, carbonized at 300 °C with a heating rate of 80 °/min is highly active in sorption of methylene blue and vitamin B $_{12}$. Sorption properties of AC from cedar bark in relation to the studied marker substances are 1.3–1.9 times higher than commercial active carbon for medical purposes.

Keywords: cedar bark, carbonization, activation, activated carbons, porous structure, sorption, iodine, methylene blue, vitamin B_{12} .

Acknowledgments. The work was carried within the framework of the budget project (No. 0287-2021-0017) for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

 $[\]ensuremath{\mathbb{C}}$ 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: ivanov@icct.ru

Citation: Ivanov, I. P., Veprikova, E. V., Chesnokov N. V. Structure and sorption properties of activated carbons obtained from pre-carbonized cedar bark. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 265–274. DOI: 10.17516/1998-2836-0291

Строение и сорбционные свойства активированных углей, полученных из предварительно карбонизованной коры кедра

И.П. Иванов, Е.В. Веприкова, Н.В. Чесноков

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

Аннотация. Приведены результаты исследования влияния температуры и скорости нагрева в процессе предварительной карбонизации коры кедра на формирование пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей (АУ), полученных при последующей активации карбонизатов в присутствии гидроксида калия. Установлено, что наиболее развитой пористой структурой обладают АУ из коры кедра, карбонизованной при 300 °C со скоростью нагрева 10 и 80 °С/мин (удельная поверхность 1557 и $1606 \, \text{m}^2/\text{г}$, объем пор 0,71 и 0,89 см³/г соответственно). Показано, что сорбционная активность получаемых АУ в отношении йода определяется величиной их удельной поверхности и объема микропор, а в отношении метиленового синего – объемом мезопор. Величина сорбции витамина B_{12} с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0.966$) зависит от среднего размера пор АУ. Максимальной сорбцией йода характеризуется АУ из коры кедра, карбонизованной при 300 °C со скоростью нагрева 10 °/мин, а сорбция метиленового синего и витамина B_{12} — АУ из коры кедра, карбонизованной при 300 °C со скоростью нагрева 80 °/мин. Сорбционная способность АУ из коры кедра в отношении изученных маркерных веществ в 1,3, 1,9 и 1,5 раза выше, чем коммерческого активного угля медицинского назначения.

Ключевые слова: кора кедра, карбонизация, активация, активированный уголь, пористая структура, сорбция, йод, метиленовый синий, витамин B_{12} .

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН (проект 0287-2021-0017).

Цитирование: Иванов, И.П. Строение и сорбционные свойства активированных углей, полученных из предварительно карбонизованной коры кедра / И.П. Иванов, Е.В. Веприкова, Н.В. Чесноков // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 265–274. DOI: 10.17516/1998-2836-0291

Введение

Отходы древесной коры, в частности кора кедра, которые образуются в значительных количествах при промышленной переработке древесины, не находят квалифицированного применения. Одним из перспективных направлений переработки древесной коры является разработка и внедрение технологий получения нанопористых сорбентов [1, 2]. Перспективными направлениями применения таких материалов служат адсорбционные технологии, например, в медицине и ветеринарии, где их применяют в качестве энтеросорбентов для удаления эндо- и зкзотоксинов [3, 4]. Важными факторами, определяющими области применения пористых материалов, являются количество, тип и характер распределения пор по размерам в их структуре. На основании этих данных можно научно обоснованно синтезировать структуру сорбентов в соответствии с требованиями выбранной задачи сорбции токсинов определенного класса [5–7].

Известно, что структура пористых углеродных материалов и их сорбционные свойства во многом зависят от природы исходного сырья [8–12]. Поэтому привлечение новых видов сырья, в частности коры кедра, и изучение влияния условий синтеза углеродных энтеросорбентов на их пористую структуру и сорбционные свойства представляет значительный научный и практический интерес.

Цель данной работы состояла в изучении влияния температуры и скорости нагрева при карбонизации коры кедра на структуру и сорбционные свойства активированных углей, получаемых термощелочной активацией карбонизатов коры кедра в присутствии гидроксида калия.

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для получения активированных углей (АУ) служила воздушно—сухая кора кедра. Кору измельчали на роторно-ножевой мельнице РМ-120 и отбирали фракцию менее 2,5 мм. Процесс получения АУ включал две стадии: 1) карбонизация измельченной коры кедра; 2) активация карбонизатов с применением гидроксида калия. Кору карбонизовали в токе аргона при следующих условиях: скорость подачи аргона 100 мл/мин; температура карбонизации варьировалась от 300 до 800 °С; скорость нагрева до заданной температуры — 10 или 80 °С/мин; продолжительность изотермической выдержки при заданной температуре 30 мин. Полученные карбонизаты охлаждали до комнатной температуры в токе аргона. Для проведения процесса активации карбонизаты предварительно смешивали с КОН при весовом соотношении 1:3. Активацию проводили со скоростью нагрева 10 °С/мин до 800 °С в токе аргона. Методика проведения активации и промывки полученных образцов АУ приведена в работе [13]. Образцы АУ, полученные на основе карбонизатов коры кедра при различных температурах, обозначены как АУ300, АУ400, АУ500, АУ600, АУ700 и АУ800. Для исследования пористой структуры и сорбционных свойств образцы АУ измельчали до размера частиц менее 0,25 мм.

Пористую структуру образцов АУ изучали методом низкотемпературной адсорбции азота (чистотой 99,999 %) при 77 К в интервале относительных давлений $P/P_o = 5 \cdot 10^{-6} \div 0,98$ с использованием сорбционного анализатора ASAP 2020MP–С (Micromeritics, США). Площадь удельной поверхности (S_{BET}), общий объем пор (V_{tot}) и размер пор рассчитывали по методу ВЕТ [14]. Объем микропор (V_{mi}) рассчитывали по t-plot-методу. Объем пор шириной 0,84–4,0 нм и 1,48–6,0 нм определяли с применением метода DFT (density functional theory) [15].

Сорбционные свойства АУ, полученных из коры кедра, определяли по поглощению веществ, моделирующих низко- и среднемолекулярные токсины: йода (из 0,1 N раствора), метиленового синего (МС) (из 0,15 %-ного раствора) и витамина B_{12} (из 0,03 %-ного раствора) по аналогии с работой [8]. Образцом сравнения служил промышленный активированный уголь медицинского назначения УА–Н (ЗАО «Производственная фармацевтическая компания Обновление», г. Новосибирск, ЛП-000178). Графический анализ зависимостей сорбции витамина B_{12} на образцах АУ проводили с использованием программы Origin Pro 9.

Результаты и обсуждение

Известно, что условия карбонизации растительных материалов оказывают существенное влияние на характер термической деструкции исходного сырья и определяют особенности формирования первичной пористой структуры карбонизованных продуктов. Наиболее существенную роль при этом играют скорость нагрева и конечная температура процесса. В свою очередь, пористая структура получаемых карбонизатов влияет на текстурные характеристики и сорбционные свойства активированных углей [16, 17].

Изучение методом низкотемпературной адсорбции азота пористой структуры АУ, полученных на основе карбонизатов коры кедра, показало, что повышение скорости нагрева при приготовлении карбонизатов от 10 до 80 °С/мин приводит к увеличению удельной поверхности и суммарного объема пор образцов АУ. Повышение температуры карбонизации коры при скорости нагрева 10 °С/мин сопровождается более значительным снижением удельной поверхности получаемых АУ по сравнению с карбонизацией при скорости нагрева 80 °С/мин (на 46 и 24 отн.%), а изменение суммарного объема пор носит обратный характер – на 38 и 41 отн.%, соответственно (табл. 1). Очевидно, повышение скорости нагрева образцов коры кедра от 10 до 80 °С/мин способствует формированию более пористой структуры карбонизатов за счет эвакуации смол пиролиза, благоприятствующей проникновению активатора (КОН) в структуру карбонизата в процессе последующей активации [16]. Данный факт подтверждается большими средними размерами пор для образцов АУ, полученных активацией образцов коры кедра, карбонизованной со скоростью нагрева 80 °С/мин.

Увеличение скорости нагрева при карбонизации коры до 80 °С/мин приводит к росту удельной поверхности и суммарного объема АУ пор по сравнению с образцами, полученными при скорости нагрева 10 °С/мин. При этом, как и в случае низкоскоростной карбонизации коры кедра, пористая структура АУ характеризуется максимумом доли микропор при температуре карбонизации 400 °С, тогда как минимум среднего размера пор наблюдался для температуры карбонизации 500 °С (табл. 1).

Следует отметить, что карбонизация коры кедра при температуре 300 °C со скоростью нагрева 10 и 80 °C/мин приводит к получению АУ, обладающих наиболее высокими значениями удельной поверхности и суммарного объема пор. При повышении температуры карбонизации наблюдались сравнимые величины объема мезопор для АУ400 и АУ500. Также установлено, что вариация скорости нагрева при температуре карбонизации коры 500 °C не оказывает существенного влияния на формирование пористой структуры получаемых АУ (табл. 1).

На рис. 1 приведены результаты определения сорбционных свойств активированных углей, полученных на основе карбонизатов коры кедра. В качестве сорбатов использовали

Таблица 1. Параметры пористой структуры активированных углей (АУ), полученных из карбонизатов коры кедра

Table 1. Parameters of porous structure of nonporous activated carbons (AC), obtained from cedar bark carbonates

	$S_{BET, M^2/\Gamma}$		Объем	пор, см ³ /г	Доля	Спанций порман поп		
Образец		общий	микро t-plot	мезо	0,73- 4,00 нм	микропор, %	Средний размер пор 4V/A by BET, нм	
Скорость нагрева при карбонизации 10 °С/мин								
АУ300	1557	0,71	0,32	0,39	0,33	45,1	1,81	
АУ400	1297	0,56	0,42	0,14	0,22	75,0	1,72	
АУ500	1178	0,52	0,38	0,14	0,23	73,1	1,76	
АУ600	1084	0,52	0,30	0,22	0,22	57,7	1,88	
АУ700	1079	0,52	0,29	0,23	0,23	55,7	1,91	
АУ800	852	0,44	0,19	0,25	0,19	43,2	2,07	
Скорость нагрева при карбонизации 80 °С/мин								
АУ300	1606	0,89	0,67	0,22	0,43	75,3	2,22	
АУ400	1388	0,69	0,55	0,14	0,26	79,7	1,99	
АУ500	1291	0,62	0,38	0,14	0,19	61,3	1,74	
АУ600	1261	0,60	0,36	0,24	0,20	51,7	1,86	
АУ700	1247	0,60	0,26	0,34	0,30	49,1	1,96	
АУ800	1219	0,59	0,29	0,30	0,30	48,3	1,97	

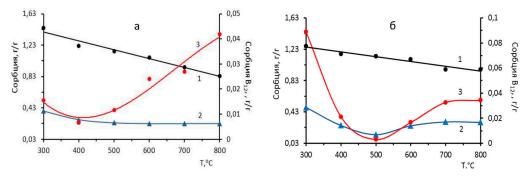


Рис. 1. Влияние условий карбонизации коры кедра на сорбционные свойства активированных углей: а — скорость нагрева 10 °C/мин; 6 — скорость нагрева 80 °C/мин 1 — сорбция йода; 2 — сорбция метиленового синего; 3 — сорбция витамина B_{12}

Fig. 1. The effects of carbonization conditions of a cedar bark on the sorption properties of activated carbons: a – heating rate 10 °C/min, b – heating rate 80 °C/min 1 – iodine sorption; 2 – methylene blue sorption; 3 – vitamin B_{12} sorption

йод, метиленовый синий (МГ) и витамин B_{12} . Выбранные маркерные вещества моделируют органические токсины с молекулярной массой до 500 Д (йод и МС) и массой 500–1500 Д (витамин B_{12}). Такие маркеры используются для оценки эффективности АУ в области энтеросорбции [18].

Полученные данные показывают, что повышение температуры карбонизации от 300 до 800 °C при скорости нагрева 10 °C/мин приводит к уменьшению сорбционной активно-

сти получаемых АУ в отношении йода и МС, что согласуется с уменьшением значений S_{вет} и суммарного объема пор для них (рис. 1а, кривая 1, 2, и табл. 1). Очевидно, к этому приводит уменьшение объема сорбирующих пор и их поверхности в структуре АУ. Максимальными значениями сорбции йода и МС характеризуется образец АУ300 (1451,4 и 390,1 мг/г), а минимальными — АУ800 (834,7 и 230,3 мг/г). Характер изменения сорбции йода активированными углями, полученными при повышении скорости нагрева до 80 °С/мин, сохраняется (рис. 16, кривая 1). Но наблюдаемое уменьшение сорбции йода в этом случае согласуется с уменьшением объема микропор в структуре АУ.

Повышение скорости нагрева до 80 °С/мин при карбонизации усложняет характер зависимости сорбции МС активированными углями от конечной температуры получения карбонизатов. Так, отмечено более резкое уменьшение сорбции МС в интервале температур 300–500 °С по сравнению с АУ, полученными при скорости нагрева 10 °С/мин. Следует отметить, что наблюдаемый характер сорбции данного маркерного вещества согласуется с изменениями объема мезопор в структуре АУ. Минимальная сорбция МС отмечена для образца АУ500 (140 мг/г), хотя по своей структуре он аналогичен образцу АУ500, полученному при скорости нагрева 10 °С/мин (табл. 1). Для последнего сорбция МС составляет 240 мг/г. Изучение пористой структуры этих активированных углей DFT-методом показало, что повышение скорости нагрева при карбонизации коры кедра от 10 до 80 °С/мин оказывает существенное влияние на объем пор шириной 0,84—4,0 нм (микропоры, доступные по своим размерам молекулам МС [19], и мезопоры, необходимые для их транспорта) — объем таких пор уменьшается от 0,17 до 0,15 см³/г. Это, очевидно, и приводит к снижению сорбции данного маркерного вещества.

Вариация условий получения карбонизатов коры кедра также оказывает существенное влияние на сорбционную активность получаемых на их основе активированных углей в отношении витамина B_{12} . При скорости нагрева $10\,^{\circ}$ С/мин максимальной сорбционной емкостью по B_{12} (41,9 мг/г) обладает AУ800, тогда как при скорости нагрева $80\,^{\circ}$ С/мин максимальную сорбцию демонстрирует образец AУ300–88,7 мг/г. К наблюдаемым изменениям сорбционной активности AУ может приводить отмеченное различие величины среднего размера пор в их структуре – 2,07 и 2,22 нм соответственно (табл. 1).

Анализ результатов изучения пористой структуры АУ, полученных при различных условиях, показал отсутствие взаимосвязи их сорбционной активности в отношении витамина B_{12} от величины S_{BET} , объемов микро- и мезопор. Однако установлено, что сорбция витамина B_{12} с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0.966$) зависит от среднего размера пор АУ (рис. 2).

Известно, что сорбция витамина B_{12} зависит от содержания в структуре сорбентов пор, доступных по своим размерам его молекулам (микропор шириной ≥1,48 нм [20]), и мезопор шириной 2,00–5,88 нм [7]. С использованием DFT-метода был определен объем пор шириной 1,48–6,0 нм в структуре сорбентов на основе карбонизатов коры кедра и установлено их влияние на сорбцию витамина B_{12} (рис. 3). Представленные на рис. 3 данные показывают, что сорбция витамина B_{12} АУ из коры кедра характеризуется полиномиальной зависимостью от объема пор указанного размером. Но для сорбентов, полученных со скоростью нагрева при карбонизации 10 °С/мин, эта зависимость имеет более сложный характер со значением коэффициента аппроксимации (R^2) 0,828. Очевидно, сорбционная активность таких АУ может зависеть и от объема

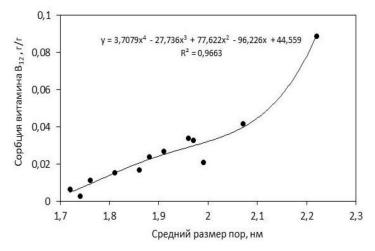


Рис. 2. Влияние среднего размера пор на сорбцию витамина B_{12} активированными углями на основе карбонизатов коры кедра

Fig. 2. The effects of mean pore size on vitamin B_{12} sorption by activated carbons, based on cedar bark carbonates

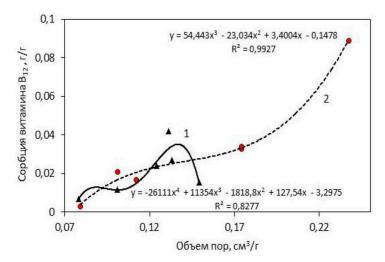


Рис. 3. Зависимость сорбции витамина B_{12} активированными углями на основе карбонизатов коры кедра от объема пор размером 1.48-6.0 нм: 1 – скорость нагрева 10 °C/мин; 2 – скорость нагрева 80 °C/мин

Fig. 3. The dependency vitamin B_{12} sorption by activated carbons, based on cedar bark carbonates from volume of pores size 1.48–6.0 nm: 1 – heating rate 10 °C/min; 2 – heating rate 80 °C/min

пор размером ≥ 6 нм в их структуре. Высокое значение коэффициента аппроксимации (R 2) 0,993 для сорбентов на основе карбонизатов, полученных при скорости нагрева 80 °С/мин, подтверждает, что сорбция исследованного вещества определяется содержанием в их структуре пор размером 1,48-6,0 нм (рис. 3).

Поскольку сорбенты на основе карбонизатов коры кедра, полученных при 300 °C независимо от скорости нагрева, характеризуются наиболее развитой пористой структурой, они сочетают высокую сорбционную активность в отношении исследованных веществ с различной молекулярной массой. Карбонизация коры кедра и последующая активация в присутствии

Таблица 2. Параметры пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей, полученных щелочной активацией карбонизатов коры кедра

Table 2. Parameters of porous structure and sorption properties of activated carbons (AC), obtained by alkaline activation of cedar bark carbonates

Образец	$S_{BET, M^2/\Gamma}$	06	бъем пор, см	$^3/_{\Gamma}$	Сорбция, мг/г		
		общий	микро	мезо	Йод	MC	Витамин В ₁₂
АУ300/10*	1557	0,71	0,32	0,39	1451,4	390,1	15,5
АУ300/80*	1606	0,89	0,67	0,22	1270,0	487,0	88,7
УА-Н**	638	0,38	0,24	0,14	1128,5	261,3	60,6

Примечание. MC — метиленовый синий, * — активированные угли получены со скоростью нагрева при карбонизации 10 и 80 °C/мин, ** — образец сравнения.

КОН позволяют получать сорбенты с более развитой структурой по сравнению с промышленным активированным углем медицинского назначения УА-Н из древесины березы (табл. 2).

По сорбции йода и МС сорбенты из коры кедра превосходят образец сравнения (табл. 2). Это свидетельствует об их большей эффективности для удаления низкомолекулярных токсинов – креатинина, мочевой кислоты, барбитуратов и др. [18].

Сорбент АУ300/80 также проявляет большую сорбционную активность в отношении витамина B_{12} по сравнению с УА-H — в 1,5 раза (табл. 2). Высокая сорбция витамина B_{12} , моделирующего среднемолекулярные вещества (олигопептиды, липополисахариды), в сочетании с сорбцией йода и МС делает этот сорбент более перспективным для медицинского применения по сравнению с промышленным образцом сравнения.

Заключение

Изучено влияние температуры и скорости нагрева при карбонизации коры кедра на развитие пористой структуры и сорбционных свойств активированных углей, синтезированных методом термощелочной активации в присутствии КОН.

Установлено, что увеличение скорости нагрева от 10 до 80 °С/мин способствует более высокому развитию пористой структуры АУ, получаемых из карбонизатов коры кедра. Сравнение АУ показало, что сорбционные свойства в отношении йода определяются значениями удельной поверхности и объемом микропор, а метиленового синего — объемом мезопор в их структуре. Сорбция витамина B_{12} с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0.966$) зависит от среднего размера пор АУ.

Показано, что карбонизация коры кедра при скорости нагрева 80 °С/мин до 300 °С позволяет получать АУ, сорбционные свойства которого превышают показатели промышленного активного угля медицинского назначения – по йоду в 1,12, метиленовому синему в 1,86 и витамину В₁₂ в 1,46 раза.

Список литературы / References

1. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Веприкова Е.В., Иванченко Н.М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор). *Журнал Сибирского федерального университета*. *Химия*. 2015. Т. 8(2), С 232–255. [Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V.,

- Ivanov I. P., Veprikova E. V., Ivanchenko N. M. Methods of porous materials obtaining from lignin and wood bark (Review). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2015*. Vol. 8(2), P. 232–255 (in Russ.)]
- 2. Zoltan Pasztory, Ildiko Ronyecz Mohacsine, Galina Gorbacheva, Zoltan Borcsok. The utilization of tree bark. *BioResources 2016*. Vol.11(3), P. 7859–7888.
- 3. Морозов А.С., Бессонов И.В., Нуждина А.И., Писарев В.М. Сорбенты для экстракор-порального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор). *Общая реаниматология 2016*. Т. 12(6), С. 82–107. [Morozov A.S., Bessonov I.V., Nuzhdina A.V., Pisarev V.M. Sorbents for extracorporal removal of toxic substances and molecules with adverse biological activity (Review). *General Reanimatologya 2016*. Vol. 12(6), P. 82–107 (in Russ.)]
- 4. Zellner T., Prasa D., Farber E., Hoffmann-Walbeck P., Genser D., Eyer F. The use of activated charcoal to treat intoxication. *Deutsches Arzteblatt Int.* 2019. Vol. 116(18), P. 311–317.
- 5. Raposo F., De La Rubia M. A., Borjia R. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *J. of Hazardous Materials* 2009. Vol. 165(1–3), P. 291–299.
- 6. Yan Luo, Jason Street, Philip Steele, Edward Entsminger, Vamshi Guda. Activated carbon derived from pyrolyzed pinewood char using elevated temperature, KOH, H₃PO₄ and H₂O₂. *BioResources 2016.* Vol.11(4), P. 10433–10447.
- 7. Иванов И.П., Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. Влияние условий получения углеродных сорбентов из коры пихты на их структуру и сорбционные свойства. Журнал Сибирского федерального университета. Химия 2019. Т. 12(3), С. 423–433. [Ivanov I.P., Veprikova E.V., Chesnokov N.V. Effect of conditions of carbon sorbents producing from abies bark ontheir structure and sorption properties. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2019. 12(3), 423–433 (in Russ.)].
- 8. Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Структура и сорбционные свойства пористых углеродных сорбентов из коры осины. *Химия растительного сырья* 2019. № 3, С. 325–333. [Veprikova E. V., Ivanov I. P., Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N. Structure and sorption properties of porous carbon sorbents from aspen bark. *Khimiya Rastitelnogo Syrya 2019*. No 3, P. 325–333 (in Russ.)].
- 9. Miyahara M., Vinu A. Adsorption study of heme proteins on SBA-15 mesoporous silica with pore-filling models. *Thin Solid Films 2006*. Vol. 499(1–2), P. 13–18.
- 10. Miyahara M., Vinu A., Ariga K. Adsorption myoglobin over meso porous silica molecular sieves: pore size effect and pore-filling model. *Materials science and Engineering: C. 2007.* Vol. 27(2), P. 232–236.
- 11. Burchacka E., Lukaszewicz M., Kulazynski M. Determination of mechanisms of action of active carbons as a feed additive. *J. Bioorganic Chemistry 2019*. Vol. 93, P. 1–7.
- 12. Virpi Siipola, TarjaTamminen, Anssi Kalli, Riikka Lahti, Henrik Romar, Kimmo Rasa, Riikka Keskinen, Jari Hyvaluoma, Markus Hannuba, Hanne Wikberg. Effects of biomass type. Carbonization process, and activation method on the properties of bio-based activated carbons. *BioResources 2018*. Vol.13(3), P. 5976–6002.
- 13. Иванов И.П., Микова Н.М., Лутошкин М.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Изучение строения и свойств нанопористых углеродных материалов, полученных термощелочной

активацией лигнинов древесины пихты. Журнал Сибирского федерального университета. Химия 2017. Т. 10(3), С. 390–400. [Ivanov I.P., Mikova N.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. The study of structure and properties of nanoporous carbon materials obtained by alkaline thermal activation of lignin of Fir wood. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2017. Vol. 10(3), P. 390–400 (in Russ.)]

- 14. ISO 9277:2010–09 (E). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption BET method.
- 15. Landers J., Gor G. Yu., Neimark A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects 2013.* Vol. 437, P. 3–32.
- 16. Кислицын А.Н. *Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы.* М., Лесная пром-сть, 1990. 312 с. [Kislitsyn A. N. *Pyrolytic of wood: chemism, kinetic, products, new processes.* Moscow., Lesnay pom-st. 1990. 312 p. (in Russ.)]
- 17. Иванов И.П., Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б. Н. Изучение свойств активных углей из зерненой коры лиственницы. *Химия растительного сырья 2011*. № 1, с. 81–86. [Ivanov I.P., Sydakova I.G., Ivanchenko N.M, Kuznetsov B.N. Investigation of properties of active carbons from grained larch bark. *Khimiya Rastitelnogo Syrya 2011*. No 1, P. 81–86 (in Russ.)]
- 18. Markelov D.A., Nitsak O. V., Gerashenko T. T. Comparative study of the adsorption activity of medicinal sorbents. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 2008. Vol. 42(7), P. 405–408.
- 19. Морозова А.А., Лыга Л.К., Ермоленко И.Н. О роли микро- и мезопор волокнистых активных углей в сорбции веществ маркеров из водных сред. Журнал прикладной химии 1989. № 12, С. 2777–2781. [Morozova A. A., Lyga L. K., Ermolenko I. N. About rule of micro- and mezopores fiber active carbon in sorption of marker substances from water medium. Journal of Applied Chemistry 1989. No. 12, P. 2777–2781 (in Russ.)]
- 20. Yao Chen. Synthesis, characterization and mechanistic studies of Biomolecules @ mesoMOFs. URL: Http://scholarcommons.ust.edu/etd/5199 (22.05.2018).

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0292

УДК 676.0114.361:633.877.1:531.31

Kinetic Regularities and Optimization of the Process of Abies Wood Peroxide Delignification As a Key Stage of the Nanofibrillated Cellulose Production

Natalya V. Garyntseva*a, Sergey A. Vorobyeva, Evgeny V. Elsuf'eva, Yong Xub and Boris N. Kuznetsova

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC Krasnoyarsk Science Center SB Krasnoyarsk, Russian Federation ^bCollege of Chemical Engineering Nanjing Forestry University Nanjing, China

Received 20.04.2022, received in revised form 26.04.2022, accepted 10.05.2022

Abstract. The kinetic regularities of the process of abies wood delignification in the "formic acid-hydrogen peroxide-water" medium at the presence of the MnSO₄ catalyst at the temperature range 70–100 °C were established. It was determined that the delignification process is satisfactorily described by the first order equation. The reaction rate constants vary from 1.8 to $10.2 \cdot 10^{-4}$ min⁻¹, the activation energy is 85 kJ/mol. Mathematical optimization of the process of abies wood delignification, as a key stage of nanofibrillated cellulose production, was carried out by Box-Behnken statistical method. Under the optimal conditions: HCOOH 30 wt.%, H₂O₂–9 wt.%, LWR 15, temperature 100 °C, 4 h, the cellulose product with a lignin content of 1.2 wt.%, hemicelluloses 5.2 wt.%, cellulose 93, 1 wt% was obtained. The average hydrodynamic diameter of particles of nanofibrillated cellulose produced from abies wood by acid hydrolysis followed by ultrasonic treatment is 82 nm.

Keywords: abies wood, peroxide delignification, kinetic, optimization, formic acid, MnSO₄ catalyst, nanofibrillated cellulose.

Acknowledgments. This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 21–13–00250), https://rscf.ru/project/21–13–00250, using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

[©] 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: garyntseva@icct.ru

Citation: Garyntseva, N. V., Vorobyev, S. A., Elsuf'ev, E.y V. Yong Xu, Kuznetsov B. N. Kinetic regularities and optimization of the process of abies wood peroxide delignification as a key stage of the nanofibrillated cellulose production. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 275–288. DOI: 10.17516/1998-2836-0292

Кинетические закономерности и оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты как ключевой стадии получения нанофибриллированной целлюлозы

Н.В. Гарынцева^а, С.А. Воробьев^а, Е.В. Елсуфьев^а, Ян Сюй^б, Б.Н. Кузнецов^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск ⁶Колледж химической технологии Нанкинского университета лесного хозяйства Китай, Нанкин

Аннотация. Установлены кинетические закономерности процесса делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии катализатора MnSO₄ в интервале температур 70–100 °C. Процесс делигнификации удовлетворительно описывается уравнением первого порядка, найденные константы скорости реакции варьируются от 1,8 до 10,2·10⁻⁴ мин⁻¹, энергия активации процесса составляет 85 кДж/моль. С использованием статистического метода Бокса-Бенкина проведена математическая оптимизация условий процесса делигнификации древесины пихты как ключевой стадии получения нанофибриллированной целлюлозы. В найденных оптимальных условиях: НСООН 30 мас.%, H₂O₂–9 мас.%, ГМ 15, 100 °C, 4 ч получен целлюлозный продукт с содержанием лигнина 1,2 мас.%, гемицеллюлоз 5,2 мас.%, целлюлозы 93, 1 мас.%. Средний гидродинамический диаметр частиц нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты, полученной методом кислотного гидролиза с последующей ультразвуковой обработкой, составляет 82 нм.

Ключевые слова: древесина пихты, пероксидная делигнификация, кинетика, оптимизация, муравьиная кислота, катализатор MnSO₄, нанофибриллированная целлюлоза.

Благодарности. Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 21–13–00250, https://rscf.ru/project/21–13–00250 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Гарынцева, Н. В. Кинетические закономерности и оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты как ключевой стадии получения нанофибриллированной целлюлозы / Н. В. Гарынцева, С. А. Воробьев, Е. В. Елсуфьев, Ян Сюй, Б. Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 275–288. DOI: 10.17516/1998-2836-0292

Введение

Возросший в последнее время интерес к переработке растительных биополимеров, таких как целлюлоза, лигнин, полисахариды, полифенолы и т.п., обусловлен возможностью получения новых ценных соединений с уникальными физическими и химическими свойствами. Такие факторы, как доступность сырья (отходы при переработке древесины и травянистых растений: опилки, стружка, щепа, солома, костра и др.), его низкая цена, возобновляемость и экологичность, повышают ценность использования растительной биомассы с экономической точки зрения [1,2].

Целлюлоза является самым распространенным растительным биополимером [3]. Древесина хвойных и лиственных пород содержит от 40 до 60 % целлюлозы, солома приблизительно 30 %, хлопчатник – 92 %. В последнее время возрос интерес к разработке способов получения из целлюлозы наноцеллюлозы и других наноматериалов, обладающих комплексом уникальных свойств: легкость, большая площадь удельной поверхности, высокая пористость, нетоксичность, биосовместимость и биоразлагаемость [4–6].

Процессы получения наноцеллюлозы включают два основных этапа, каждый из которых состоит из нескольких стадий. Первый этап — это получение химически чистой целлюлозы из древесины. Второй — получение наноцеллюлозы из целлюлозы. Самым распространенным способом получения наноцелллозы является контролируемый гидролиз целлюлозы серной кислотой [7]. В зависимости от условий кислотной обработки и сырвевого источника размер частиц получаемой целлюлозы составляет от 50 до 160 нм в длину и 3...50 нм в диаметре [8, 9]. Также активно разрабатываются методы получения наноцеллюлозных материалов с использованием механического воздействия, к которым относятся кавитационно-гидродинамический, вибрационный способы, способ ударной волны, измельчение ультразвуком, детонационный синтез [9].

Производство целлюлозы из древесины в промышленности осуществляется с использованием энергоемких и загрязняющих окружающую среду процессов (сульфатная и сульфитная варки).

Разработка новых более эффективных процессов производства целлюлозы, ориентированных на дальнейшее получение наноцеллюлозы с максимальным выходом, является актуальной задачей. Ранее нами была показана возможность получения наноцеллюлозы из целлюлозы с использованием экологически безопасного одностадийного процесса пероксидной делигнификации различных пород древесины в среде уксусной и муравьиной кислот. Из целлюлозы древесины лиственницы, полученной пероксидной делигнификацией в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора (NH₄)₆Mo₇O₂₄, синтезирована микрофибриллированная целлюлоза со средним гидродинамическим диаметром частиц 54 нм и нанокристаллическая целлюлоза с диаметром частиц 42 нм [10]. Из целлюлозы древесины ели, полученной пероксидной делигнификацией в среде уксусной кислоты в присутствии катализатора H₂SO₄, синтезирована микрофибриллированная целлюлоза с диаметром частиц 80

нм [11]. С использованием процесса пероксидной делигнификации древесины осины в среде муравьиной кислоты в присутствии катализатора TiO₂ получена нанофибриллированная целлюлоза с диаметром частиц 29 нм [12].

Древесина пихты, наряду с другими породами, заготавливается в значительных масштабах на территории России. Отходы лесопиления — опилки и стружка — представляют собой неисчерпаемый ресурс для производства целлюлозы и наноцеллюлозы. В настоящей работе в качестве катализатора процесса пероксидной делигнификации древесины пихты предложено использовать MnSO₄. Ранее была показана высокая эффективность этого катализатора в процессах получения химически чистой целлюлозы из древесины лиственницы в среде «пероксид водорода — уксусная кислота — вода». Преимущества его использования обусловлены возможностью легкой регенерации, а также его доступностью и низкой стоимостью [13].

Целью работы являлось изучение кинетических закономерностей и оптимизация процесса получения целлюлозы из древесины пихты в среде «муравьиная кислота – пероксид водорода – вода» в присутствии катализатора MnSO₄, ориентированного на максимальный выход наноцеллюлозы. Для получения нанофибриллированной целлюлозы использовали методы контролируемого кислотного гидролиза пихтовой целлюлозы и обработки ультразвуком. Характеристики нанофибриллированной целлюлозы были определены методами ИКС, РФА, динамического рассеяния света.

Материалы и методы

Исходное сырье

В качестве исходного сырья использовали воздушно-сухие опилки (фракция < 0.5 мм) древесины пихты (*Abies Sibirica L.*), заготовленной в лесной зоне города Красноярска. Химический состав древесины пихты, мас.%: целлюлоза -48.8; лигнин -26.8; гемицеллюлозы -17.7; экстрактивные вещества -6.2; зола -0.5.

Делигнификация древесины пихты

Делигнификацию древесины пихты осуществляли в стеклянном реакторе объемом 250 см³, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Навеску древесины массой 5 г помещали в реактор и приливали ранее приготовленную реакционную смесь. Раствор заданной концентрации готовили из смеси концентрированной муравьиной кислоты (92 мас.%), пероксида водорода (32 мас.%) и дистиллированной воды, затем добавляли катализатор MnSO₄.

Делигнификацию проводили в интервале температур 70–100 °C при продолжительности 1–4 ч. В составе реакционной смеси начальную концентрацию пероксида водорода варьировали от 4 до 10 мас.%, концентрацию муравьиной кислоты – от 20 до 40 мас.%, гидромодуль – от 10 до 20. Концентрация катализатора MnSO₄ составляла 1 % от массы абсолютно сухой древесины.

После делигнификации целлюлозный продукт отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод. Целлюлозный продукт высушивали при 103 °C в случае экспериментов по изучению кине-

тических закономерностей и оптимизации процесса, затем проводили химический и инструментальный анализ. В процессах получения нанофибриллированной целлюлозы целлюлозный продукт не высушивали, а после промывки до нейтральной рН сразу проводили кислотный гидролиз.

Получение нанофибриллированной целлюлозы

Нанофибриллированную целлюлозу получали по методу, описанному в [14]. Особенностью данного способа является использование для гидролиза не сухой целлюлозы, а влажной (из-под сцежи), взятой сразу после делигнификации и промывки до нейтральной рН. К 15,09 г влажного целлюлозного продукта (3,88 г абс. сух.) добавляли 7 мл дистиллированной воды, затем при перемешивании по каплям добавляли 18 мл H₂SO₄ (98 %). Смешивание проводили в течение 5 мин в колбе, находящейся в водяной бане со льдом. После добавления серной кислоты колбу переносили на магнитную мешалку и осуществляли процесс гидролиза при температуре 45 °C в течение 30 мин. После этого для остановки гидролиза к раствору добавляли 10-кратный избыток холодной дистиллированной воды. Продукт гидролиза целлюлозы отделяли от раствора и отмывали до нейтральной рН на центрифуге (6000 об/мин).

Суспензию после гидролиза целлюлозы подвергали воздействию ультразвуком на аппарате «Волна-М» (Россия), модель УЗТА-1/22-ОМ, частота колебаний 22 кГЦ, на выходной мощности 75 % в течение 9 мин. Полученный гель замораживали при минус 18 °C, затем высушивали с использованием лиофильной сушки марки «Иней 5» (Россия) в течение 72 ч.

Химический анализ

Содержание остаточного лигнина в целлюлозных продуктах определяли по методу Классона с использованием 72 %-ного раствора H_2SO_4 . Определение содержания целлюлозы проводили по методу Кюршнера при помощи азотно-спиртовой смеси [15].

ИК-спектроскопия

Регистрация ИК-спектров выполнена на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27. Съемку осуществляли в области 4000–400 см⁻¹. Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 5 мг образца в матрице бромистого калия.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы образцов получали с применением дифрактометра ДРОН-3 с излучением Cu-K α (λ =0.154 нм). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2 θ от 10 до 60° с шагом 0.02° и временем накопления импульсов в точке 4 с. Индекс кристалличности (ИК) образцов рассчитывали по формуле [16]:

$$VIK = \frac{I(002) - I(AM)}{I(002)}$$

где I_{002} — максимальная интенсивность дифракции от плоскости (002) при $2\theta \approx 22^\circ$; I_{AM} — высота минимума между пиками (002) и (101) при $2\theta \approx 18-19^\circ$.

Метод динамического рассеяния света

Гидродинамический диаметр частиц нанофибриллированной целлюлозы измеряли методом динамического рассеяния света с использованием спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Предел допускаемой относительной погрешности измерений размеров частиц составляет 10 %. Объемные доли частицы рассчитывали на основании частотного распределения, предполагающего сферическую форму частиц, применяя программное обеспечение, установленное в анализаторах. ζ-потенциалы взвешенных частиц измеряли также на приборе Zetasizer Nano ZS по электрофоретической подвижности в поликарбонатных кюветах с Pd электродами при 20 °C без добавления фонового электролита или корректировки рН.

Результаты и обсуждение

Промышленные процессы делигнификации древесины осуществляются при высоких температурах (120–170 °C) и давлении. Возможность проводить процессы получения целлюлозы при температурах ≤ 100 °C и атмосферном давлении значительно удешевляет процесс и уменьшает сложность технологического оборудования. Влияние температуры и продолжительности процесса делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – пероксид водорода – вода, катализатор MnSO₄» на содержание остаточного лигнина в полученных целлюлозных продуктах представлено в виде кинетических зависимостей на рис. 1.

Наблюдается значительное влияние температуры на скорость удаления лигнина из древесины пихты в процессе пероксидной делигнификации. Установлено, что температуры процесса 70 и 80 °C и продолжительности 4 ч не достаточно для получения целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина. Целлюлозные продукты содержат 18,3 и 13,8

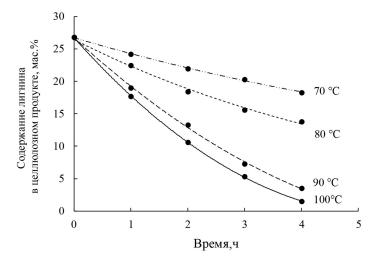


Рис. 1. Зависимость содержания остаточного лигнина в целлюлозных продуктах от температуры и продолжительности проведения процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде « $HCOOH-H_2O$ » в присутствии катализатора $MnSO_4$ (HCOOH-30 мас.%, H_2O_2-10 мас.%, гидромодуль 15)

Fig. 1. Dependence of the residual lignin content in cellulose products on the temperature and time of the abies wood delignification process in the medium "HCOOH - H₂O» at the presence of MnSO₄ catalyst (HCOOH - 30 wt.%, H₂O₂-10 wt.%, LWR 15)

мас.% остаточного лигнина, что соответствует удалению лишь 32 и 49 % лигнина от его исходного содержания в древесине. Максимальная скорость делигнификации древесины пихты и степень удаления лигнина наблюдаются при температуре 100 °C.

Ранее было установлено, что кинетика процесса делигнификации различных пород древесины в среде органических кислот удовлетворительно описывается уравнением первого порядка [17]:

$$C = C_0 e^{-kt}$$
,

где C – концентрация лигнина в целлюлозном продукте; C_0 – исходная концентрация лигнина в древесине; k – константа скорости реакции; t – время делигнификации.

Рассчитанные согласно данному уравнению константы скорости пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «HCOOH – H_2O » в присутствии катализатора MnSO₄ приведены в табл. 1.

Сравнение рассчитанных констант скоростей с ранее полученными результатами кинетических исследований делигнификации древесины пихты в среде муравьиной кислоты в присутствии катализатора TiO_2 [18] показывает, что в данных условиях скорость делигнификации в присутствии катализатора $MnSO_4$ выше в среднем в 3 раза. Это может являться следствием того, что в присутствии растворенного катализатора $MnSO_4$ реализуется более эффективный контакт катализатора и сырья, чем в случае использования твердого катализатора TiO_2 .

Энергию активации процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота — вода» в присутствии катализатора MnSO₄ определяли по аррениусовской зависимости констант скорости от температуры процесса (рис. 2). Достаточно большая энергия активации, 85 кДж/моль, указывает на отсутствие в выбранных условиях значительных внешнедиффузионных ограничений.

Для определения оптимального состава реакционной смеси (концентрации пероксида водорода и муравьиной кислоты, гидромодуля процесса) была проведена математическая оптимизация в пределах варьирования значений переменных факторов, учитывающая компромисс между качеством целлюлозного продукта и невысоким расходом реагентов. Максимальные и минимальные значения переменных факторов выбирали на основе ранее полученных результатов [18].

Таблица 1. Константы скорости пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота – вода» в присутствии катализатора $MnSO_4(HCOOH-30\ mac.\%, H_2O_2-10\ mac.\%,$ гидромодуль 15)

Table 1. Rate constants of abies wood peroxide delignification in "formic acid-water" medium at the presence of MnSO₄ catalyst (HCOOH – 30 wt.%, H₂O₂–10 wt.%, LWR 15)

Температура, °С	k•10 ⁻⁴ , мин ⁻¹		
70	1,8		
80	4,2		
90	7,9		
100	10,2		

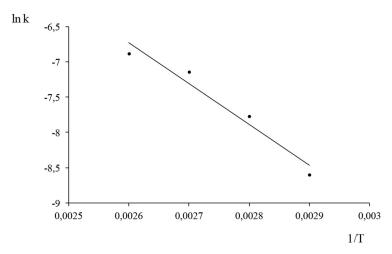


Рис. 2. Аррениусовская зависимость констант скоростей процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде « $HCOOH - H_2O$ » в присутствии катализатора $MnSO_4$ от температуры

Fig. 2. Arrhenius dependence of the rate constants of the process of abies wood peroxide delignification in the medium " $HCOOH - H_2O$ " at the presence of MnSO₄ catalyst on temperature

Дизайн эксперимента осуществляли по статистическому трехуровневому трехфакторному плану Бокса-Бенкина с использованием программного обеспечения SigmaPlot 14.0. Бокс-Бенкин-дизайн относится к группе методов, основанных на расчете поверхностей отклика и позволяющих проводить исследования по оптимизации условий с наименьшим количеством экспериментов по сравнению с другими статистическими подходами [19].

В качестве независимых переменных использовали три фактора: X_1 – гидромодуль процесса (10–20), X_2 – концентрация пероксида водорода (4–10) мас.%, X_3 – концентрация уксусной кислоты (20–40) мас.%. Результат процесса делигнификации древесины пихты характеризовали двумя выходными параметрами: Y_1 – содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, мас.%; Y_2 – содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, мас.%. Значение каждого параметра варьировалось на трех уровнях: минимальном, среднем и максимальном, закодированных как -1, 0, +1 соответственно.

Оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины пихты сводится к поиску в пределах изученного факторного пространства условий, обеспечивающих минимальное содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте $Y_1 \rightarrow \min$ и максимальное содержание целлюлозы в целлюлозном продукте $Y_2 \rightarrow \max$. Ограничения области поиска решения в факторном пространстве составляют $10 \le X_1 \le 20$; $4 \le X_2 \le 10$; $20 \le X_3 \le 40$.

Дисперсионный анализ показал, что влияние всех трех параметров X_1 , X_2 и X_3 на выходные параметры Y_1 и Y_2 статистически значимо (их уровень значимости меньше 0,05). На хорошие прогностические свойства математической модели (уравнения регрессии) указывают также высокие значения коэффициентов детерминации 99,6 и 98,6.

Некоторые члены второго порядка (квадратичные члены и парное взаимодействие) оказались статистически незначимы для выходных факторов Y_1 и Y_2 от переменных факторов каталитической пероксидной делигнификации. В соответствии с этим в уравнениях регрессии оставлены только главные эффекты. Зависимости Y_1 и Y_2 от переменных факторов X_1 , X_2 ,

 X_3 процесса пероксидной делигнификации древесины пихты аппроксимируются следующими уравнениями регрессии:

$$Y_1 = 4,2-1,2\cdot X_1 - 9,9\cdot X_2 - 0,8\cdot X_3 + 4,22X_1^2 + 6,6\cdot X_2^2$$
 (1)

$$Y_2 = 90.9 + 1.2 \cdot X_1 + 11.3 \cdot X_2 + 0.9 \cdot X_3 - 1.8 \cdot X_1^2 - 6.8 \cdot X_2^2 - 1.3 \cdot X_2 X_3.$$
 (2)

Уравнения наглядно демонстрируют превалирующее влияние концентрации пероксида водорода на оба выходных параметра, коэффициенты при X_2 (концентрация пероксида водорода) превышают коэффициенты при факторах X_1 (гидромодуль) и X_3 (концентрация муравьиной кислоты) в 10 раз.

Графическое отображение в виде поверхности отклика зависимости содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте от переменных факторов процесса делигнификации древесины пихты представлено на рис. 3.

Полученные графические зависимости являются плоскостями с перегибом в интервале концентрации пероксида водорода 6-8 мас.% и наклоном в сторону увеличения значения гидромодуля. Оптимальное прогнозируемое значение содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте ≤ 1 мас.% достигается в точке, которая соответствует концентрации $H_2O_2-8.7$ мас.%, HCOOH-35 мас.%, $\Gamma M-16$.

Поверхности отклика, соответствующие уравнению 2, изображены на рис. 4.

При увеличении концентрации пероксида водорода наблюдается резкий рост содержания целлюлозы в целлюлозном продукте, влияние параметров концентрации муравьиной кислоты и гидромодуля в исследуемых интервалах незначительно. Прогнозируемое максимальное содержание целлюлозы в целлюлозном продукте составляет 95,8 мас.% и достигается в точке, со-

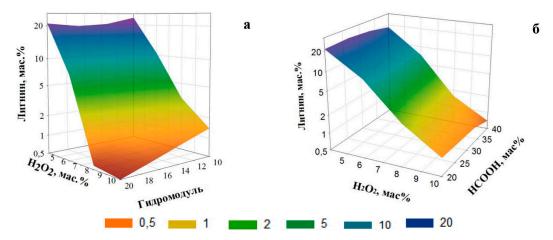


Рис. 3. Поверхности отклика выходного параметра Y_1 (содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, мас.%) от концентрации H_2O_2 и гидромодуля (а) и концентрации H_2O_2 и HCOOH (б) процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «HCOOH — H_2O » в присутствии катализатора $MnSO_4$

Fig. 3. Response surface of output parameter Y_1 (content of residual lignin in cellulosic product,% wt.) on concentration of H_2O_2 and LWR (a) and on concentration of H_2O_2 and HCOOH (6) of the abies wood peroxide delignification process in the medium "HCOOH – H_2O " at the presence of MnSO₄ catalyst

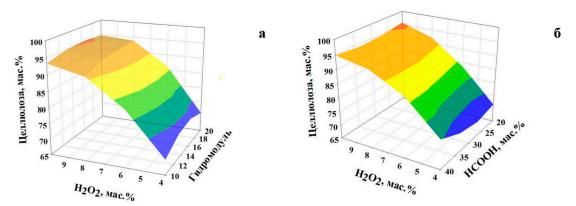


Рис. 4. Поверхности отклика выходного параметра Y_2 (содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, мас.%) от концентрации H_2O_2 и гидромодуля (а) и концентрации H_2O_2 и НСООН (б) процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «НСООН — H_2O » в присутствии катализатора MnSO₄

Fig. 4. Response surface of output parameter Y₂ (content of cellulose in cellulosic product, % wt.) on concentration of H₂O₂ and LWR (a) and on concentration of H₂O₂ and HCOOH (6) of the abies wood peroxide delignification process in the medium "HCOOH – H₂O» at the presence of MnSO₄ catalyst

ответствующей следующим значениям переменных факторов: концентрация $H_2O_2-8,2$ мас.%, HCOOH-30 мас.%, гидромодуль 15.

С учетом полученных расчетных данных была проведена пероксидная делигнификация древесины пихты в оптимальных условиях: H_2O_2 –9,0 мас.%, HCOOH – 30 мас.%, ГМ – 15, при которых выделен целлюлозный продукт с выходом 43,1 мас.% и содержанием в нем целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина 93,1, 5,2 и 1,2 мас.% соответственно. Данный целлюлозный продукт по своему составу является высококачественной целлюлозой, поэтому он был использован для получения нанофибриллированной целлюлозы (НФЦ). Целлюлоза и НФЦ были изучены методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и динамического рассеяния света.

На рис. 5 представлены ИК-спектры исходной древесины пихты, целлюлозного продукта, полученного в оптимальных условиях пероксидной делигнификации древесины пихты и нанофибриллированной целлюлозы древесины пихты. ИК-спектр древесины пихты содержит полосы поглощения, соответствующие функциональным группам и связям основных структурных полимеров древесины: целлюлозы (1426, 1163, 1055, 1374, 897 см⁻¹), лигнина (1595, 1506, 1464 см⁻¹) и гемицеллюлоз (1331, 1241, 1743 см⁻¹) [20, 21]. ИК-спектр целлюлозного продукта — это классический спектр целлюлозы, содержащий основные полосы поглощения, характерные для данного вещества. В спектре отсутствуют полосы поглощения функциональных групп и связей лигнина, но присутствует полоса поглощения при 1738 см⁻¹, соответствующая С=О-валентным колебаниям в карбонильных группах гемицеллюлоз, что согласуется с данными химического анализа. В ИК-спектре НФЦ интенсивность полосы поглощения при 1738 см⁻¹ резко снижается, что указывает на удаление практически всех гемицеллюлоз в процессе гидролиза целлюлозы.

Наличие кристаллических областей в полученных образцах целлюлозного продукта и нанофибриллированной целлюлозы установлено методом рентгенофазового анализа (рис. 6). Оба образца имеют рефлексы в области углов 20: 15,5°; 16,0°; 22,6°, 34,5° относящихся к отражению

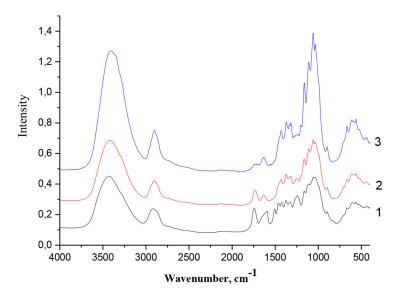


Рис. 5. ИК-спектры древесины пихты (1), целлюлозного продукта (2) и нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты (3)

Fig. 5. IR spectra of abies wood (1), cellulosic product (2) and nanofibrillated cellulose from abies wood (3)

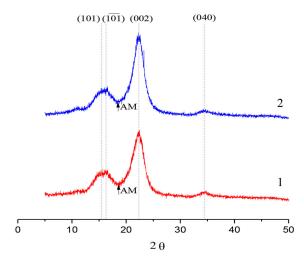


Рис. 6. Рис. 6. Дифрактограммы целлюлозного продукта (1) и нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты (2)

Fig. 6. X-ray diffraction patens cellulosic product (1) and nanofibrillated cellulose from abies wood (2)

от плоскостей 101, 101; 002; 040 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I, а также аморфное гало при 19,2° [16, 22].

Природная целлюлоза состоит из аморфных и кристаллических областей. На стадии кислотного гидролиза при получении наноцеллюлозы происходит растворение аморфной области и высвобождение отдельных кристаллитов, что приводит к увеличению кристалличности. Однако, с другой стороны, высокая концентрация кислоты способна разрушать структуру самих

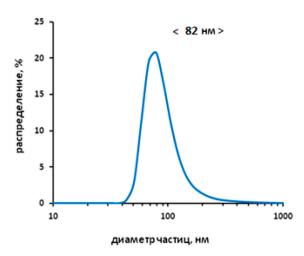


Рис. 7. Гидродинамический диаметр частиц нанофибриллированной целлюлозы, выделенной из древесины пихты

Fig. 7. Hydrodynamic particle diameter of nanofibrillated cellulose isolated from abies wood

кристаллитов, при этом будет наблюдаться некоторое снижение кристалличности наноцеллюлозы [23].

Рассчитанные индексы кристалличности целлюлозного продукта и нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты равны, соответственно, 0,70 и 0,76.

Данные исследования динамического рассеяния света продемонстрировали, что средний гидродинамический диаметр частиц нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты составляет 82 нм (рис. 7). Водная суспензия нанофибриллированной целлюлозы (0,1 мг/мл) по-казала высокую коллоидную устойчивость в течение длительного времени, что обусловлено достаточно высоким поверхностным зарядом частиц нанофибриллированной целлюлозы [24]. По результатам измерений значение ζ-потенциала водной суспензии нанофибриллированной целлюлозы из древесины пихты равно –23,2 мВ.

Выводы

Установлены кинетические закономерности процесса пероксидной делигнификации древесины пихты в среде «муравьиная кислота — вода» в присутствии катализатора MnSO₄ в интервале температур 70−100 °C. Найденные константы скорости процесса варьируются от 1,8 до 10,2·10^{−4} мин⁻¹. Энергия активации процесса составляет 85 кДж/моль.

С использованием статистического метода Бокса-Бенкина и программного обеспечения SigmaPlot 14.0 определены оптимальные условия проведения процесса пероксидной делигнификации древесины пихты, обеспечивающие получение целлюлозного продукта, пригодного для дальнейшего использования в получении нанофибриллированной целлюлозы (минимальное содержание остаточного лигнина и максимальное содержание целлюлозы). В найденных оптимальных условиях: H_2O_2 –9,0 мас.%, HCOOH – 30 мас.%, ГМ – 15 получен целлюлозный продукт с выходом 43,1 мас.% и содержанием в нем целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина 93,1, 5,2 и 1,2 мас.% соответственно.

Химический состав и кристаллическое строение выделенной нанофибриллированной целлюлозы установлены методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что частицы нанофибриллированной целлюлозы характеризуются достаточно высоким поверхностным зарядом (–23,2 мВ) и средним гидродинамическим диаметром частиц 82 нм.

Список литературы / References

- 1. Dussan K., Girisuta B., Haverty D., Leahy J. J., Hayes M. H.B. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading onthe fractionation of biomass in formic acid. *Carbohydrate Polymers* 2014. Vol.111, P. 374–384. DOI 10.1016/j.carbpol.2014.04.039
- 2. Su Y., Du R., Guo H., Cao M., Wu Q., Su R., Qi W., He Z. Fractional pretreatment of lignocellulose byalkaline hydrogen peroxide: Characterization of its major components. *Food and Bioproducts Processing 2015*. Vol. 9 4, P. 322–330. DOI 10.1016/j.fbp.2014.04.001
- 3. Bemiller J. N. Cellulose and cellulose-based hydrocolloids. Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition). Amsterdam: AACCI. Published by Elsevier Inc., 2019, pp. 223–240.
- 4.Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., Bras J. Microfibrillated cellulose its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydrate Polymers 2012*. Vol. 90(3), P. 735–764.
- 5. Wang H., Xie H., Du H. et al. Highly Efficient Preparation of Functional and Thermostable Cellulose Nanocrystals via H₂SO₄ Intensified Acetic Acid Hydrolysis. *Carbohydrate Polymers 2020*. Vol. 239, 116233. DOI 10.1016/j.carbpol.2020.116233.
- 6. Du H., Liu W., Zhang M., Si Ch., Zhang X., Li B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers 2019*. Vol. 209. P. 130–144. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.01.020.
- 7. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose* 2006, V. 13, No. 4, P. 171–180.
- 8. Espinosa S.C., Kuhnt T., Foster E.J., Weder C. Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis. *Biomacromolecules* 2013, v. 14, no 4, pp. 1223–1230.
- 9. Зарубина А. Н., Иванкин А. Н., Кулезнев А. С., Кочетков В. А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор. *Лесной вестник 2019*. Т. 23(5), С. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125 [Zarubina A. N., Ivankin A. N., Kuleznev A. S., Kochetkov V. A. Cellulose and nanocellulose. Review. *Forest Bulletin 2019*. Vol. 23(5), pp. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125 [In Russian]
- 10. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Yatsenkova O.V., Djakovitch L., Rataboul F. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass. *Catalysis Today 2021*. Vol. 375, P. 132–144. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.05.044
- 11. Яценкова О. В., Скрипников А. М., Карачаров А. А., Мазурова Е. В., Воробьев С. А., Кузнецов Б. Н. Новый метод получения микрофибриллированной целлюлозы из древесины ели. *Химия растительного сырья 2020.* № 1, С. 303–314. DOI: 10.14258/jcprm.2020016105. [Yatsenkova O. V., Skripnikov A. M., Karacharov A. A., Mazurova E. V., Vorobyov S. A., Kuznetsov B. N. A new method for obtaining microfibrillated cellulose from spruce wood. *Chemistry of plant raw materials 2020.* No. 1, P. 303–314. DOI: 10.14258/jcprm.2020016105. (In Russian)]
- 12. Гарынцева Н.В., Воробьев С.А., Карачаров А.А. Использование процесса пероксидной делигнификации древесины осины в среде «муравьиная кислота вода» для получения нанофибриллированной целлюлозы. Вестник Томского государственного университе-

- *та. Химия 2021.* № 23, С. 40–53. DOI 10.17223/24135542/23/4. [Garyntseva N. V., Vorob'yev S.A., Karacharov A. A. The process of peroxide delignification of aspen wood in the medium "formic acid—water" for nanofibrillated cellulose obtaining. *Tomsk State University Journal of Chemistry 2021.* № 23, P. 40–53 (In Russ.)]
- 13. Судакова И. Г., Гарынцева Н. В., Чудина А. И., Кузнецов Б. Н. Экспериментальная и математическая оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины лиственницы в присутствии катализатора MnSO₄. *Катализ в промышленности 2020*. Т. 20(1), С. 67–75. DOI: 10.18412/1816-0387-2020-1-67-75. Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Chudina A. I., Kuznetsov B. N. Experimental and mathematical optimization of larch wood peroxide delignification in the presence of MnSO₄ catalyst. *Catalysis in industry 2020*. T. 20(1), P. 67–75. (In Russian)] DOI: 10.18412/1816-0387-2020-1-67-75
- 14. Xie H., Zou Z., Du H., Zhang X., Wang X., Yang X., Wang H., Li G., Li L., Si Ch. Preparation of thermally stable and surface-functionalized cellulose nanocrystals via mixed H₂SO₄/Oxalic acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers 2019*. Vol. 223, 115116.
- 15. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М., Экология, 1991. 320 с. [Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. М., Ecology, 1991. 320 р. (In Russian)]
- 16. Park S, Baker JO, Himmel ME, Parilla PA, Jonson DK. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance. *Biotechnol Biofuels* 2010. 3:10.
- 17. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic studies and optimization of abies wood fractionation by hydrogen peroxide under mild conditions with TiO₂ catalyst. *Reac Kinet Mech Cat 2017*. Vol. 120, P. 81–94.
- 18. Garyntseva N. V., Sudakova I. G., Chudina A. I., Malyar Yu. N., Kuznetsov B. N. Optimization of the process of abies wood peroxide delignification in the medium "formic acid-water" in the presence of TiO2 catalyst, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2019, 12(4), 522–535. DOI: 10.17516/1998-2836-0148.
- 19. Gupta C., Verma R. Visual estimation and spectrophotometric determination of tannin content and antioxidant activity of three common vegetable. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research 2011.* Vol. 2(1), P. 175.
- 20. Adel AM, Abd El-Wahab ZH, Ibrahim AA, Al-Shemy MT (2011) Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers* 83 (2):676–687
- 21. Fan M, Dai, D., Huang, B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibres. In: Salih S (ed) International Conference on Innovative Technologies (IN-TECH 2012), Rejeka, Croatia, 2012. pp 45–68
- 22. Urena-Benavides E.E., Kitchens C.L. Wide-angle X-ray diffraction of cellulose nanocrystalalginate nanocomposite fibers. *Macromolecules* 2011. Vol 44, P. 3478–3484. DOI 10.1021/ma102731m
- 23. Marakana P.G., Dey A., Saini B. Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: Synthesis, characterization, modification, and potential applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021. Vol. 9, 106606. DOI 10.1016/j.jece.2021.106606.
- 24. Niu F., Li M., Huang Q., Zhang X., Pan W., Yang J., Li J. The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance. *Carbohydrate Polymers 2017*. Vol. 165, P. 197–204.

~ ~ ~

DOI: 10.17516/1998-2836-0293

УДК 544.77.052.5

Effect of the Biosorbent "Unisorb-Bio" with Immobilized Microflora of the Genera *Bacillus* and *Trichoderma* on Soil Restoration Under Conditions of Oil Pollution

Olga S. Fedorova, Polina N. Bondar and Tat`iana V. Riazanova*

Siberian State University of Science and Technology named after Academician M. F. Reshetnev Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 19.10.2021, received in revised form 18.04.2022, accepted 21.04.2022

Abstract. The article uses the example of artificially polluted soil to consider the effect of a urea sorbent – biological product "Unisorb-Bio" with an immobilized mixed culture of *Bacillus* bacteria and *Trichoderma* micromycetes on the biodegradation of oil, followed by phyto-control of the soil with a test culture of cress-salad.

It was shown that during 9 weeks of exposure of "Unisorb-Bio" with immobilized oil-oxidizing strains, the oil content in the soil decreased by 10 times, which is 5 times higher compared to the control. The low level of soil toxicity after processing it with "Unisorb-Bio" is indicated by the results of the test control, which showed that the sowing quality (germination energy, seed germination) of cress-salad is 72.5 %. The observed sowing qualities and morphophysiological indicators give grounds to conclude that the biological product "Unisorb-Bio" with immobilized microflora is able to restore the soil even with a high level of initial contamination.

Keywords: oil, soil, oil pollution, biological product "Unisorb-Bio", bioremediation, phytocontrol, cress-salad (Lepidium sativum).

Citation: Fedorova, O.S., Bondar, P.N. and Riazanova, T.V. Effect of the biosorbent "Unisorb-Bio" with immobilized microflora of the genera Bacillus and Trichoderma on soil restoration under conditions of oil pollution. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2022, 15(2), 289–297. DOI: 10.17516/1998-2836-0293

[©] 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: tatyana-htd09@mail.ru

Влияние биосорбента «Унисорб-Био» с иммобилизованной микрофлорой родов *Bacillus* и *Trichoderma* на восстановление почвы в условиях нефтяного загрязнения

О.С. Федорова, П.Н. Бондарь, Т.В. Рязанова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В статье на примере искусственно загрязненной почвы рассмотрено влияние карбамидного сорбента – биопрепарата «Унисорб-Био» с иммобилизованной смешанной культурой бактерий рода *Bacillus* и микромицетов рода *Trichoderma* на биодеструкцию нефти с последующим фитоконтролем почвы тест-культурой кресс-салата.

Показано, что за девять недель экспонирования «Унисорб-Био» с иммобилизованными нефтеокисляющими штаммами содержание нефти в почве снизилось в 10 раз, что в 5 раз выше по сравнению с контролем. О низком уровне токсичности почвы после обработки ее «Унисорб-Био» свидетельствуют результаты тест-контроля, которые показали, что посевные качества (энергия прорастания, всхожесть семян) у кресс-салата составляют 72,5 %.

Наблюдаемые посевные качества и морфофизиологические показатели дают основание сделать вывод о том, что биопрепарат «Унисорб-Био» с иммобилизованной микрофлорой способен восстановить почву даже с высоким уровнем начального загрязнения.

Ключевые слова: нефть, почва, загрязнение нефтью, биопрепарат «Унисорб-Био», биоремедиация, фитоконтроль, кресс-салат.

Цитирование: Федорова, О. С. Влияние биосорбента «Унисорб-Био» с иммобилизованной микрофлорой родов Bacillus и Trichoderma на восстановление почвы в условиях нефтяного загрязнения / О. С. Федорова, П. Н. Бондарь, Т. В. Рязанова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(2). С. 289–297. DOI: 10.17516/1998-2836-0293

В настоящее время нефть — основной источник получения энергии человеком, но добыча и переработка нефти приводят к загрязнению окружающей среды. Для решения проблемы загрязнения природной среды, особенно почвы, нефтепродуктами могут применяться различные физические, физико-химические, химические и биотехнологические методы. Наиболее перспективным и безопасным принципом ликвидации нефтезагрязнений является как биодеградация с использованием интродуцированной нефтеокисляющей микрофлоры, так и интенсификация процессов естественного очищения почв и воды. Использование аборигенных, адаптированных или отобранных консорциумов микроорганизмов для биоремедиации может быть эффективным подходом, поскольку большинство химических соединений нефти и нефтепродуктов биодеградируемы, а микроорганизмы-деструкторы весьма разнообразны и широко распространены [1–4].

Происходящее в результате загрязнения почвы нарушение в ней воздушного режима, усиление деятельности анаэробных микроорганизмов, а также изменение водного баланса в системе «почва – растение» и образование токсичных продуктов окисления углеводородов приводят к подавлению роста растений, появлению у них морфологических и физиологических изменений, которые служат индикаторными признаками нефтяного загрязнения [5–7].

Для устранения последствий негативного влияния нефтегенных веществ на почву разработан широкий спектр методов, которые отличаются по способу деструкции нефтепродуктов, аппаратурному оформлению, длительности и эффективности процесса и экономическим затратам. Одной из распространенных технологий, которая практически применяется при всех способах очистки нефтезагрязненных почв, является биоремедиация, эффективность и длительность которой зависят от уровня начального загрязнения, применяемых методов сбора и ликвидации загрязнений, климатических условий и других факторов, вследствие чего интенсификация данного процесса представляет важную экологическую и технологическую задачу [8–11].

Установлено, что для биологической очистки нефтезагрязненных почв значительному ускорению разложения нефтепродуктов способствует применение штаммов нефтеразрушающих микроорганизмов, которые всегда есть в микробиоценозе. Однако их рост при избытке содержания углерода лимитируется недостатком кислорода, азота и фосфора, что требует первоначального анализа состава почв и загрязнителя, периодического внесения из вне недостающих источников биогенных элементов, а также стимуляторов роста микроорганизмов, обеспечение доступности кислорода и воды, что усложняет технологию очистки от нефтяного загрязнения и значительно удорожает данный процесс.

Одни из главных и приоритетных направлений в области охраны окружающей среды и рационального природопользования — разработка и внедрение инновационных технологий восстановления почв методом биоремедиации.

Экспериментально установлено, что в почве, загрязненной нефтепродуктами в концентрации менее 1 %, накапливается разнообразное сообщество углеводородокисляющей микрофлоры, которое обеспечивает ее самоочищение. В этом случае экономически преимущественны биотехнологические разработки на основе стимуляции процессов жизнедеятельности аборитенной микрофлоры, внесение лимитирующих компонентов среды и создание условий для интенсификации процессов биоокисления в условиях *in situ*. Но при интенсивном загрязнении почвы (свыше 5 %) нефтепродукты ингибируют ферментативные активности практически всех микроорганизмов. В этом случае перспективным может быть применение сорбентов и биопрепаратов, в частности «Унисорб-Био» — карбамидного сорбента типа «Унисорб» с иммобилизованной аборигенной микрофлорой, обладающего комбинированным действием: сбор, сорбция нефти, перевод ее из объемного в пленочное состояние, наличие в составе биогенных компонентов (углерод, азот, фосфор, микроэлементы) и биоокисление углеводородов *in situ* с участием привнесенной микрофлоры и активированной аборигенной.

Иммобилизация микрофлоры на пористом материале, помимо закрепления микроорганизмов в загрязненной экосистеме, способствует повышению ферментативной активности и устойчивости их к неблагоприятному воздействию факторов окружающей среды и ускоряет процессы биодеградации нефтяных углеводородов [12–14]. Следует отметить еще одно важное

свойство, которое придает микрофлоре иммобилизация, — она предотвращает ее вымывание из зоны загрязнения, что значительно увеличивает эффективность биодеструкции.

Истощение ресурсов экосистемы, связанное с нефтяным загрязнением, определенным образом влияет на видовой состав растительного сообщества. Наиболее нефтетолерантными видами растений являются (по степени уменьшения): ежа сборная, полевица белая, тимофеевка луговая, овсяница луговая, костер безостый, бекмания восточная, а из бобовых – люпин многолетний, лядвенец рогатый, клевер шведский, клевер луговой, ползучий [15–17].

Кроме того, эти растения, в особенности бобовые, могут создавать в прикорневой зоне особую микрофлору, которая способна к деградации самых разнообразных загрязнителей, причем процессы разрушения токсичных веществ протекают здесь гораздо быстрее, чем в почве без растений. Для осуществления мониторинга экологического состояния почв в первую очередь оценивают изменения интегральных показателей состояния почв, к которым относится биологическая активность, в частности оценка фитотоксичности. Основными параметрами, изучаемыми в процессе биотестирования на фитотоксичность, являются всхожесть и энергия прорастания семян. Прорастание семян – наиболее уязвимый этап индивидуального развития высших растений. Эта фаза развития растения представляет собой наиболее привлекательный объект тестирования [18–19].

Экспериментальная часть

Объектами исследования были карбамидный сорбент «Унисорб-Био» — биопрепарат, полученный методом капельного орошения сорбента типа «Унисорб» («Сорбенты полимерные» по ТУ 2223—001—02067907—1996, с изменениями № 1 2006 г., производство ООО «НПФ» ЭКОСОРБ») суспензией аборигенных штаммов Bacillus cereus «12М», Bacillus subtilis «2сп», Trichoderma koningii «ТСЛ-06», Trichoderma asperellum «ТН-11». Условия получения модифицированных сорбентов приведены в [14]. Молекулярно-генетическая идентификация выделенных штаммов выполнена на основании ПЦР-амплификации и секвенирования гена 16S рРНК с использованием стандартных методов молекулярной биологии (полимеразная цепная реакция, выделение фрагментов ДНК из агарозного геля, определение и анализ нуклеотидных последовательностей). Для уточнения видовой принадлежности чистых культур проводили анализ нуклеотидной последовательности гена 16S рРНК. Секвенирование проводили в институте Микробиологии РАН (г. Москва).

Для получения биомассы жидкофазное культивирование производили на минеральных средах, содержащих разный набор солей и одинаковый процент нефти (1 % от объема среды). Культивирования производились на среде для бактерий рода *Bacillus*, г/л: $NH_4NO_3 - 1.0$; $KH_2PO_4 - 1.0$; $K_2HPO_4 - 1.0$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O - 0.2$; CaCl - 0.02; $FeCl_3 - Be$ капли.

Состав среды для грибов рода Trichoderma г/л: $K_2HPO_4 - 1.0$; $MgSO_4 - 0.5$; $NaNO_3 - 2.0$; $FeSO_4 - 0.01$; KCl - 0.5. Полученную активную биомассу, находящуюся в экспоненциальной фазе роста, использовали для иммобилизации.

Испытания проводили в нестерильных условиях, моделирующих естественные, в двух повторностях, в контейнерах с искусственно внесенной нефтью. Навеску загрязненной нефтью почвы 200 г помещали в пластиковый контейнер объемом 500 см³, затем вносили в количе-

стве, % от а.с.м. почвы, нефть -5 и 10 и «Унисорб-Био» -1, содержащий разные комбинации исследуемых штаммов в количестве 10^8 кл/г сорбента.

Почву увлажняли до относительной влажности 60–65 %. После внесения всех компонентов все тщательно перемешивали. Полив и рыхление почвы осуществляли через каждые три дня. В качестве контроля использовали почву, загрязненную нефтью, без внесения биопрепарата.

Эксперимент проводили в течение девяти недель при 30-33 °C.

По завершении процесса экспонирования определяли степень деструкции нефти гравиметрически, после экстракции УВ хлороформом [20].

По истечении девяти недель применения иммобилизованного биопрепарата в контейнеры с незагрязненной и загрязненной почвой производили посев воздушно-сухих семян кресс-салата (по 10 штук), увлажняли до 60 % от полной влагоемкости почвы. Увлажнение осуществляли каждые 2 дня. Эксперимент проводился в условиях естественной освещенности при комнатной температуре в двух повторностях. Энергию прорастания и всхожесть семян учитывали на 7-й и 14-й день соответственно. Морфологическую оценку состояния растений проводили на 21-е сутки.

По окончании опыта растения осторожно отделяли от земли, просушивали, стряхивали остатки почвы и определяли морфометрические показатели растений: длину наземной части и длину корней [21].

Обсуждение результатов

О том, насколько эффективно прошла биодеструкция нефти в условиях модельных опытов с использованием разных штаммов иммобилизованной микрофлоры, можно судить по результатам изменения содержания остаточной нефти в почве после обработки ее «Унисорб-Био» с иммобилизованными смешанными и монокультурами рода *Bacillus* и грибов рода *Trichoderma*.

Максимальное снижение содержания нефти в почве, при ее начальной концентрации 5 %, за 9 недель инкубирования наблюдалось при использовании монокультуры *Bacillus subtilis* «2cn» u смешанной культуры *Bacillus subtilis* «2cn» + *Bacillus cereus* «12M», оно составило 87,5 %, что выше по сравнению с контрольным вариантом в 1,5 раза (рис. 1).

Подобный характер имеет динамика изменения содержания нефти в почве и при более высоком уровне начального загрязнения. Так, при ее начальной концентрации 10 % максимальное снижение содержания нефти за 9 недель инкубирования наблюдалось при использовании смешанной культуры *Bacillus subtilis* «2cп» + *Bacillus cereus* «12М», и эффективность очистки почвы с применением бактериальных штаммов по сравнению с контролем была выше в 1,4 раза.

В случае применения монокультур штаммов *Trichoderma asperellum* «TH-11» и *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06» количество остаточной нефти после 9 недель культивирования при ее начальном содержании 5 % снизилось на 80,7 и 85,7 % соответственно, а при концентрации нефти в почве 10 % — на 78 и 84 % соответственно. По сравнению с контрольными вариантами биодеструкция с применением микромицетов была выше в 1,4 и 1,2 раза при начальной концентрации 5 и 10 % соответственно.

Применение консорциума бактерий рода *Bacillus* и грибов рода *Trichoderma* показало, что максимальная степень биодеструкции составила 88,8 % при внесении биосорбента с им-

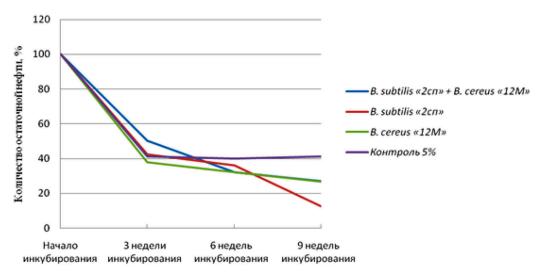


Рис. 1. Изменение содержания нефти в почве в результате воздействия штаммов рода Bacillus при начальном загрязнении почвы 5 %

Fig. 1. Changes in the oil content in the soil as a result of exposure to strains of the genus *Bacillus* during initial soil contamination 5 %

мобилизованными смешанными культурами *Bacillus subtilis* «2cп» + *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06» при любой степени начального загрязнения. По сравнению с контрольным вариантом эффективность очистки почвы с использованием консорциума микроорганизмов была выше в 1,5.

Следует отметить, что за счет проведения опыта при повышенных температурах и выравнивания соотношения биогенных элементов С: N: P в почве в результате внесения полимерного сорбента, вероятно, активизировалась собственная мезофильная микрофлора и степень биодеструкции в контрольных вариантах была достаточно высока. С 166: N 20: P1 в молярном эквиваленте (в весовом – C 62: N 9: P1).

По результатам видно, что бактерии рода *Bacillus* и грибы рода *Trichoderma* способны подвергать деструкции нефть, содержащуюся в почве. Максимальное снижение содержания нефти при ее начальной концентрации 5 % наблюдалось при использовании монокультуры *Bacillus subtilis* «2cп», при начальной концентрации 10 % – у смешанной культуры *Bacillus subtilis* «2cп» + *Bacillus cereus* «12М». Эти результаты хорошо согласуются с морфометрической оценкой состояния растений, выросших на почве после биоремедиации.

При оценке действия биоремедиации загрязненной почвы на морфометрические показатели растений в условиях естественной освещенности установлено достоверное увеличение таких параметров, как длина наземной части и длина главного корня растения.

По совокупности морфометрических показателей лучшие результаты имели следующие штаммы: консорциумы Bacillus cereus «12М» + Trichoderma koningii «ТСЛ-06», Bacillus cereus «12М» + Trichoderma asperellum «ТН-11», Bacillus subtilis «2сп» + Trichoderma koningii «ТСЛ-06» и смешанную культуру Bacillus subtilis «2сп» + Bacillus cereus «12М», их показатели превышали показатели растений на нативной почве по длине надземной части примерно в 2 раза, в то же время по длине главного корня различия были менее существенны.

Таким образом, результаты моделирования почвенного загрязнения и обработки почвы иммобилизованной микрофлорой показали, что содержание нефти в почве в концентрциях выше 5 % оказывает фитотоксическое действие на растения, так, энергия прорастания кресссалата составила 50 %, всхожесть — 72,5 %. После проведения биоремедиации нефтезагрязненной почвы с применением «Унисорб-Био» с иммобилизованными бактериальными культурами рода *Bacillus* и грибов рода *Trichoderma* наблюдалось повышение жизнеспособности и выживаемости растений на 50 и 28 % соответственно. Применение микроорганизмов для биоремедиации оказало положительное влияние на морфометрические показатели растений (максимальный эффект составил в среднем в 2,5 раза).

Результаты позволяют оценить степень снижения токсичности и перспективы использования смешанных микробных ассоциаций для решения экологических задач методами биотехнологии.

По совокупности параметров, таких как степень деградации углеводородов и фитотоксичность, для создания биопрепаратов в целях рекультивации почвы от нефтезагрязнений с последующим выращиванием растений можно рекомендовать следующие штаммы: консорциумы Bacillus cereus «12М» + Trichoderma koningii «ТСЛ-06», Bacillus cereus «12М» + Trichoderma asperellum «ТН-11», Bacillus subtilis «2сп» + Trichoderma koningii «ТСЛ-06» и смешанную культуру Bacillus subtilis «2сп» + Bacillus cereus «12М».

Список литературы / References

- 1. Деградация и охрана почв. Под общей ред. акад РАН Г.В. Добровольского. М.: Изд-во МГУ, 2002. 654 [Soil degradation and protection. Under the general ed. akad RAS G. V. Dobrovolskogo. M.: MSU Publishing House, 2002. 654 (In Russ.)]
- 2. Васильева, Г.К. Стрижакова Е.Р., Барышникова Е.А. Использование сорбентов для повышения эффективности биоремедиации загрязненных почв. Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья. Матер. *IV-й межд. конф. Белгород 2012.* 194–200 [Vasilyeva, G.K. Strizhakova E.R., Baryshnikova E.A. The use of sorbents to increase the efficiency of bioremediation of contaminated soils. Sorbents as a factor of quality of life and health. Mater. ivth international conf. Belgorod 2012. 194–200]
- 3. Салахова Г.М. Изменение эколого-физиологических параметров растений и ризоферной микробиоты в условиях нефтяного загрязнения и рекультивации почвы / Салахова, Гульнара Мирзалифовна: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16, 03.00.12. Уфа, 2007. 194 [Salakhova G.M. Changes in the ecological and physiological parameters of plants and rhizosphere microbiota in the conditions of oil pollution and soil recultivation / Salakhova, Gulnara Mirzalifovna: dis. ... cand. biol. nauk: 03.00.16, 03.00.12. Ufa, 2007. 194 (In Russ.)]
- 4. Зволинский В. П., Батовская Е.К., Черных Н.А. Влияние нефти и нефтепродуктов на свойства почв и почвенные микроорганизмы. *Агрохимический вестник 2005*. № 2, 22–25. [Zvolinsky V.P., Batovskaya E.K., Chernykh N.A. Influence of oil and petroleum products on soil properties and soil microorganisms. *Agrochemical Bulletin 2005*, no. 2, 22–25. (In Russ.)]
- 5. Коршунова Т.Ю. Четвериков С.П., Бакаева М.Д., Кухина Е.В., Рафикова Г.Ф., Четверикова Д.В., Логинов О.Н. Микроорганизмы в ликвидации последствий нефтяного загрязнения (обзор). *Прикладная биохимия и микробиология 2019*. Т. 55, № 4, 338–349. [Ког

- shunova T. Yu. Chetverikov S. P., Bakaeva M. D., Kuzina E. V., Rafikova G. F., Chetverikova D. V., Loginov O. N. Microorganisms in the elimination of the consequences of oil pollution (review). *Applied Biochemistry and Microbiology 2019*. Vol. 55, no. 4, 338–349. (In Russ.)
- 6. Яковлев А. Л., Савенок О. В. Нарушения экологической безопасности при интенсификации добычи нефти на месторождениях Краснодарского края. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе 2017. № 1, 50–54. [Yakovlev A. L., Savenok O. V. Violations of environmental safety in the intensification of oil production in the fields of the Krasnodar Territory. Environmental protection in the oil and gas complex 2017. No. 1, 50–54. (In Russ.)]
- 7. Замотаев И. В., Иванов И.В., Михеев П.В., Никонова А.Н. Химическое загрязнение и трансформация почв в районах добычи углеводородного сырья (обзор литературы). *Почвоведение 2015*. № 11, 1505–1518. [Zamotaev I.V., Ivanov I.V., Mikheev P.V., Nikonova A.N. Chemical pollution and soil transformation in areas of hydrocarbon production (literature review). *Soil Science 2015*. No. 11, 1505–1518. (In Russ.)]
- 8. Кузнецов А. Е. [и др.]. *Прикладная экобиотехнология*. Учебное пособие: в 2 т. Т. 2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. 485 [Kuznetsov A. E. [et al.]. *Applied ecobiotechnology*. Textbook: in 2 t. T. 2. M.: BINOM. Laboratory of Knowledge, 2017. 485 (In Russ.)]
- 9. Зиннатшина Л.В. Экологическая оценка влияния натуральных сорбентов на эффективность биоремедиации нефтезагрязненной серой лесной почвы / Зиннатшина, Лидия Викторовна: дис. ...канд. биол.наук: 03.02.08, 03.02.13. Пущино, 2019. 161 [Zinnatshina L.V. Ecological assessment of the effect of natural sorbents on the efficiency of bioremediation of oil-contaminated gray forest soil / Zinnatshina, Lidiya Viktorovna: dis. ...cand. biol.Sciences: 03.02.08, 03.02.13. Pushchino, 2019. 161]
- 10. Коновалова Е.А., Лазыкин А.Г., Гаврилов К.Е. Сравнительная характеристика сорбентов, используемых в составе биопрепаратов для очистки почвы от нефтезагрязнений. *Наука вчера, сегодня, завтра: сб. ст. по матер. XXXIV междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: СибАК 2016.* № 5(27), Часть I, 6–17. [Konovalova E. A., Lazykin A. G., Gavrilov K. E. Comparative characteristics of sorbents used in the composition of biological products for soil purification from oil pollution. *Science yesterday, today, tomorrow: sat. st. on mater. XXXIV International scientific and practical conference. Novosibirsk: SibAK 2016.* No. 5 (27), Part I, 6–17. (In Russ.)]
- 11. Зиннатшина Л.В., Стрижакова Е.Р., Даньшина А.В., Васильева Г.К. Влияние сорбентов на скорость биоремедиации и свойства почвы, загрязненной смесью нефтепродуков. *Естественные и технические науки 2018.* № 9, 24–30 [Zinnatshina L. V., Strizhakova E. R., Danshina A. V., Vasilyeva G.K. The effect of sorbents on the rate of bioremediation and properties of soil contaminated with a mixture of petroleum products. *Natural and Technical Sciences 2018.* No. 9, 24–30]
- 12. Рязанова Т.В., Федорова О.С. Динамика микробиоценоза гетеротрофов в модельных опытах с применением биосорбента на основе смешанной бактериальной культуры. *Системы. Методы. Технологии 2017.* № 1(3), 157–164. [Ryazanova T.V., Fedorova O.S. Dynamics of the microbiocenosis of heterotrophs in model experiments using a biosorbent based on a mixed bacterial culture. *The system. Methods. Technologies 2017.* No. 1(3), 157–164. (In Russ.)]
- 13. Рязанова Т.В. Федорова О.С. Получение биосорбента на основе аборигенной микрофлоры для очистки нефтезагрязненных территорий. Всероссийская научно-практическая конференция «Новые экологобезопасные технологии для устойчивого развития регионов Сиби-

- pu» 2005. 65–70. [Ryazanova T.V. Fedorova O.S. Obtaining a biosorbent based on native microflora for cleaning oil-contaminated territories. *All-Russian Scientific and Practical Conference "New environmentally safe technologies for sustainable development of the Siberian regions"* 2005. 65–70. (In Russ.)]
- 14. Рязанова Т. В. Федорова О. С., Марченко Р. А., Шуркина В. И. Модификация нефтесорбентов материалами растительного происхождения. *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья 2017.* 327–329. [Ryazanova T. V. Fedorova O. S., Marchenko R. A., Shurkina V. I. Modification of oil sorbents with plant-based materials. *New achievements in chemistry and chemical technology of plant raw materials 2017.* 327–329. (In Russ.)]
- 15. Зволинский В.П., Батовская Е.К., Черных Н.А. Влияние нефти и нефтепродуктов на свойства почв и почвенные микроорганизмы. *Агрохимический вестник 2005.* № 2, 22–25. [Zvolinsky V.P., Batovskaya E.K., Chernykh N.A. Influence of oil and petroleum products on soil properties and soil microorganisms. *Agrochemical Bulletin 2005*, No. 2, 22–25. (In Russ.)]
- 16. Зволинский В.П., Батовская Е.К., Бондаренко А.Н. Экология нефтезагрязненных почв европейской части России. *Земледелие 2007.* № 4, 13–14. [Zvolinsky V.P., Batovskaya E.K., Bondarenko A.N. Ecology of oil-contaminated soils of the European part of Russia. *Agriculture 2007.* No. 4, 13–14. (In Russ.)]
- 17. Зильберман М. В., Порошина Е. А., Зырянова Е. В. Биотестирование почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Пермь: ФГУ УралНИИ «Экология», 2005. 111 [Zilberman M. V., Poroshina E. A., Zyryanova E. V. Biotesting of soils contaminated with oil and petroleum products. Perm: FSU UralNII "Ecology", 2005. 111 (In Russ.)]
- 18. Казеев К. Ш., Колесников С. И., Акименко Ю. В., Даденко Е. В. Методы биодиагностики наземных экосистем: монография. Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016. 356 [Kazeev K. Sh., Kolesnikov S. I., Akimenko Yu. V., Dadenko E. V. Methods of bio-diagnostics of terrestrial ecosystems: monograph. Rostov-on-Don: Southern Federal University Press, 2016. 356 (In Russ.)]
- 19. Назаров А. В. Влияние нефтяного загрязнения почвы на растения. *Вестник Пермского государственного университета. Биология 2007.* Т. 5 (10). 134–141. [Nazarov A. V. Influence of oil pollution of the soil on plants. *Bulletin of the Perm State University. Biology 2007.* Vol. 5 (10). 134–141. (In Russ.)]
- 20. ПНД Ф 16.1.41–04 «Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом». [HDPE F 16.1.41–04 " Quantitative chemical analysis of soils. Methods for measuring the mass concentration of petroleum products in soil samples by the gravimetric method". (In Russ.)]
- 21. Рекомендации по использованию органических, минеральных макро- и микроудобрений, мелиорантов для выполнения обязательных мероприятий по улучшению земель сельско-хозяйственного назначения в ростовской области. ФГУ ГЦАС «Ростовский» п. Рассвет, 2011 г. 35 [Recommendations on the use of organic, mineral macro-and micro-fertilizers, ameliorants for the implementation of mandatory measures to improve agricultural land in the Rostov region. FSU GTSAS "Rostov" P. Rassvet, 2011 35 (In Russ.)]