

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

**Журнал Сибирского
федерального университета
Химия**

**Journal of Siberian
Federal University
Chemistry**

2025 18 (2)

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

2025 18(2)

Издание индексируется Scopus (Elsevier), Emerging Sources Citation Index (WoS, Clarivate Analytics), Российским индексом научного цитирования (НЭБ), представлено в международных и российских информационных базах: Chemical Abstracts, Ulrich's periodicals directory, ProQuest, EBSCO (США), Google Scholar, КиберЛенинка. Включено в список Высшей аттестационной комиссии «Рецензируемые научные издания, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования».

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

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

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

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

№ 2. 25.06.2025. Индекс: 42329. Тираж: 1000 экз.

Свободная цена

Адрес редакции и издательства:
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82, стр. 24, ауд. 117.

Отпечатано в типографии Издательства БИК СФУ
660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82а.

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

<http://journal.sfu-kras.ru>

Подписано в печать 20.06.2025. Формат 60х90/8. Усл. печ. л. 13,7.
Уч.-изд. л. 13,2. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 23379.

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.Yu. Adonin, Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia
- V.E. Agabekov, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
- L.K. Altunina, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia;
- N.G. Bazarnova, Altai State University, Barnaul, Russia;
- E.A. Buluchevsky, Dostoevsky Omsk State University, Omsk, Russia
- V.L. Cebolla, Instituto de Carboquímica, Spain;
- A. Celzard, University of Lorraine, Institut Jean Lamour Nancy, Lorraine, France.
- T.G. Cherkasova, T. F. Gorbachev State Technical University, Kemerovo, Russia
- N.V. Chesnokov, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- V.M. Denisov, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 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;
- K.M. Neyman, Universitat de Barcelona, Spain;
- V.A. Reznikov, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia
- V.A. Sobyenin, Federal Research Center “Boreskov Institute of Catalysis” SB RAS, Novosibirsk, Russia;
- O.P. Taran, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- O.V. Vodyankina, Tomsk State University, Tomsk, Russia

CONTENTS

Natalya S. Kobotaeva, Yury V. Savinykh and Tatyana S. Skorohodova Ionic Liquids as Extractants of Dibenzothiophene Compounds	163
Vyacheslav L. Baklagin, Vladimir V. Bukhalin, Elena S. Makarova, Igor G. Abramov and Sergey. A. Ivanovsky Application of 3,4-Dihydropyrimidine-2(1 <i>H</i>)-thiones as Bifunctional <i>S</i> , <i>N</i> -Nucleophiles in the Reaction with 4,5-Dichlorophthalonitrile	173
Kristina N. Parshukova, Roman I. Korolev, Boris A. Makeev and Nadezhda A. Zhuk Synthesis of Nanocrystalline Complex Oxide $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ with a Pyrochlore Structure	183
Vadim V. Boltenev, Oxana P. Taran, Nikolay V. Gromov and Valentin N. Parmon Kinetic Modeling of Methane Peroxide Oxidation Process in the Presence of Fe- and Cu-Containing Zeolites with ZSM-5 Structure	193
Anton A. Vosmerikov, Andrey A. Stepanov, Ludmila N. Vosmerikova and Alexander V. Vosmerikov Modification of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with Boron: Effect on Texture, Acidity and Catalyst Activity in Propane Dehydrogenation Process	205
Evgenia S. Skurydina, Svetlana A. Kuznetsova, Vladimir A. Levdansky, Irina I. Morgulis, Natalya V. Garyntseva and Boris N. Kuznetsov Improved Method of Preparation of Betulonic Acid from Birch Bark and its Antitumor Activity	217
Anna A. Tsyganova Comparative Characteristics of Composite Materials Based on Mixed Polymer Systems and Calcium Phosphates	229
Konstantin K. Bosov, Irina A. Krupnova, Ekaterina V. Pivovarova, Gennady T. Sukhanov, Yulia V. Filippova and Anna G. Sukhanova Interaction Between Aromatic Dinitrile Oxide and Methyltriazole Containing a Substituent with a Different Type of Unsaturated Bond	241
Aleksandr S. Kazachenko, Yaroslava D. Berezhnaya and Svetlana A. Novikova Sulfation of Pectin with Inorganic Salts in Dimethyl Sulfoxide	251
Daniil Yu. Karachevsky and Akhat G. Mustafin The Mechanism of Interaction of Ketoximes with the Metal Surface. Beckman Rearrangement on the Surface of Iron Sulfide	262
Alexander V. Levdansky, Natalia Y. Vasilyeva, Olga Y. Fetisova, Anton A. Karacharov, Elena V. Mazurova, Galina N. Bondarenko, Vladimir A. Levdansky and Boris N. Kuznetsov Study of Structure and Thermochemical Properties of Product's Obtained by Sulfation of Arabinogalactan with Sulfamic Acid in DMSO in the Presence of Urea	275
Evgeniy V. Root, Alexey A. Kukushkin, Darya S. Volkova, Diana A. Masharova, Yana Yu. Pushnina and Timur Yu. Ivanenko Synthesis and Features of 4-aminopyrazoles with Perfluoroalkyl Substituent	287
Maxim I. Pryazhnikov, Hedi Ben Ahmed, Elizaveta N. Volchenko and Andrey V. Minakov Synthesis and Study of Viscoelastic Properties of Aminosilane and Glyoxal Crosslinked Polyacrylamide Gels	294
Lyubov T. Denisova, Natalia V. Belousova, Daria V. Belokopytova and Victor M. Denisov Thermodynamic Properties of Oxide Compounds in the $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System	305
Anatolii G. Bobu, Mensura V. Muradova, Mariia S. Mokrina, Aleksandr V. Kulik, Vera E. Sitnikova, Sergei N. Mokrin and Alina A. Ponomareva Features of Thermal Transformation of Fuel Composites Based on Bio-Organic Materials	315

СОДЕРЖАНИЕ

Н. С. Коботаева, Ю. В. Савиных, Т. С. Скороходова Ионные жидкости как экстрагенты дибензтиофеновых соединений	163
В. Л. Баклагин, В. В. Бухалин, Е. С. Макарова, И. Г. Абрамов, С. А. Ивановский Применение 3,4-дигидропиримидин-2(1 <i>H</i>)-тионов в качестве бифункциональных S, N-нуклеофилов в реакции с 4,5-дихлорфталонитрилом	173
К. Н. Паршукова, Р. И. Королев, Б. А. Макеев, Н. А. Жук Синтез нанокристаллического сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ со структурой пироклора	183
В. В. Болтенков, О. П. Таран, Н. В. Громов, В. Н. Пармон Кинетическое моделирование процесса пероксидного окисления метана в присутствии Fe- и Cu-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5	193
А. А. Восмериков, А. А. Степанов, Л. Н. Восмерикова, А. В. Восмериков Модифицирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бором: влияние на текстуру, кислотность и активность катализатора в процессе дегидрирования пропана	205
Е. С. Скурыдина, С. А. Кузнецова, В. А. Левданский, И. И. Моргулис, Н. В. Гарынцева, Б. Н. Кузнецов Усовершенствованный способ получения бетулоновой кислоты из бересты березы и её противоопухолевая активность	217
А. А. Цыганова Сравнительная характеристика композиционных материалов на основе смешанных полимерных систем и фосфатов кальция	229
К. К. Босов, И. А. Крупнова, Е. В. Пивоварова, Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова Взаимодействие ароматического динитрилоксида с метилтриазолом, содержащим заместитель с различным типом неопредельной связи	241
А. С. Казаченко, Я. Д. Бережная, С. А. Новикова Сульфатирование пектина неорганическими солями в диметилсульфоксиде	251
Д. Ю. Карачевский, А. Г. Мустафин Механизм взаимодействия кетоксимов с поверхностью металла. Перегруппировка Бекмана на поверхности сульфида железа	262
А. В. Левданский, Н. Ю. Васильева, О. Ю. Фетисова, А. А. Карачаров, Е. В. Мазурова, Г. Н. Бондаренко, В. А. Левданский, Б. Н. Кузнецов Изучение строения и термохимических свойств продуктов сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в ДМСО в присутствии мочевины	275
Е. В. Роот, А. А. Кукушкин, Д. С. Волкова, Д. А. Машарова, Я. Ю. Пушнина, Т. Ю. Иваненко Синтез и свойства 4-аминопиразолов с перфторалкильным заместителем	287
М. И. Пряхников, Х. Бен Ахмед, Е. Н. Волченко, А. В. Минаков Синтез и изучение вязкоупругих свойств сшитых аminosиланом и глиоксалем гелей на основе полиакриламида	294
Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, Д. В. Белокопытова, В. М. Денисов Термодинамические свойства оксидных соединений системы $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	305
А. Г. Бобу, М. В. Мурадова, М. С. Мокрина, А. В. Кулик, В. Е. Ситникова, С. Н. Мокрин, А. А. Пономарева Особенности термического преобразования топливных композитов на основе биоорганического сырья	315

EDN: YGQLRI

УДК 66.061

Ionic Liquids as Extractants of Dibenzothiophene Compounds

Natalya S. Kobotaeva*,
Yury V. Savinykh and Tatyana S. Skorohodova
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
Tomsk, Russian Federation*

Received 27.03.2025, received in revised form 16.04.2025, accepted 06.05.2025

Abstract. In this work, a number of ionic liquids (ILs) based on imidazole with different lengths of alkyl substituents in the molecule of 1-(butyl, octyl, nonyl, dodecyl, and cetyl)-3-methylimidazolium bromide were synthesized and the process of extraction desulfurization of model diesel fuel (MDF) containing dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (DMDBT) with ionic liquids was carried out. The optimal parameters of the extraction process were determined as follows: temperature 25–30 °C, extraction time 60 minutes, and MDT: IL ratio = 3:1. It is noted that a monotonic decrease of sulfur in MDF was observed during the extraction of IL in the series 1-butyl > 1-octyl > 1-nonyl-3-methylimidazolium bromide. A further increase in the length of the alkyl substituent in the imidazole ring has led to an increase in the residual sulfur content, which is probably due to the resulted steric hindrances. Using the method of gas chromatography/mass spectrometry it was found out that the rate of DBT removal during extraction was 93.8 %, while that of 4,6DMDBT was 96.2 %. It is assumed that the increase in the degree of extraction of 4,6-DMDBT is probably associated with an increase in the electron density on the sulfur atom due to the electron-donating properties of methyl groups.

Keywords: ionic liquids, imidazole derivatives, extraction, sulfur compounds.

Acknowledgements. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031200182–5).

Citation: Kobotaeva N. S., Savinykh Yu. V., Skorohodova T. S. Ionic Liquids as Extractants of Dibenzothiophene Compounds. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 163–172. EDN: YGQLRI



Ионные жидкости как экстрагенты дибензтиофеновых соединений

Н. С. Коботаева, Ю. В. Савиных, Т. С. Скороходова

Институт химии нефти СО РАН

Российская Федерация, Томск

Аннотация. В работе синтезирован ряд ионных жидкостей (ИЖ) на основе имидазола с различной длиной алкильных заместителей в молекуле – 1 (бутил, октил, нонил, додецил, цетил)- 3-метилимидазолий бромид и проведен процесс экстракционной десульфуризации модельного дизельного топлива (МДТ), содержащего дибензтиофен (ДБТ) и 4,6-диметилдибензтиофен (4,6 ДМДБТ), ионными жидкостями. Определены оптимальные параметры процесса экстракции: – температура (25–30 °C), время экстракции (60 минут), отношение МДТ: ИЖ=3:1. Отмечено, что монотонное уменьшение серы в МДТ наблюдается при экстракции ИЖ в ряду 1-бутил > 1-октил > 1-нонил-3- метилимидазолий бромида. Дальнейшее увеличение длины алкильного заместителя в имидазольном кольце приводит к увеличению остаточного содержания серы, что, вероятно, связано с возникающими пространственными затруднениями. Методом хромато-масс-спектрометрии показано, что степень удаления ДБТ при экстракции – (93,8 %), а 4,6ДМДБТ – (96,2 %). Предполагается, что увеличение степени экстракции 4,6-DMDBT, вероятно, связано с увеличением электронной плотности на атоме серы за счет электронодонорных свойств метильных групп.

Ключевые слова: ионные жидкости, производные имидазола, экстракция, сернистые соединения.

Благодарности. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 121031200182–5).

Цитирование: Коботаева Н. С., Савиных Ю. В., Скороходова Т. С. Ионные жидкости как экстрагенты дибензтиофеновых соединений. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 163–172. EDN: YGQLRI

Introduction

Aliphatic and aromatic sulfur compounds are among the most common impurities in crude oil and refined oil products (gasoline, diesel fuel, fuel oil). Their presence has both economic and environmental consequences. Negative effects, such as air pollution, acid rains and engine corrosion are caused by sulfur oxide (SO_x) formed during the combustion of organosulfur compounds in transport fuels. At present, the production of fuel fractions with ultra-low sulfur content has become the main task of refineries around the world. The European Fuel Quality Directive lays down the maximum permitted sulfur content in both diesel (DF) and gasoline fuel (GF) of less ten parts per million [1–2].

To obtain fuel with a low sulfur content, the processes of hydrocracking or hydrotreating on solid-phase catalysts are most widely used. These processes allow removal of mainly aliphatic and alicyclic sulfur compounds. Neither under the severe operating conditions of the hydrocatalytic process (high

temperature and pressure) nor by increasing the amount of catalyst used, it is possible to achieve complete removal of such sulfur-containing compounds (SCCs) as, for example, dibenzothiophene (DBT) and its alkyl-substituted derivatives. This is due to their sterically hindered adsorption on the catalyst surface. Moreover, the consumption of hydrogen increases in the processes of deep hydrodesulfurization, which leads to undesirable side reactions, such as the saturation of olefins [3, 4]. Thus, the attention of many researchers is attracted by alternative or combined methods for removing sulfur-containing compounds without hydrogen consumption, such as oxidative desulfurization, biodesulfurization, extraction (EDS) and adsorption desulfurization. For example, the method of extractive upgrading of diesel fraction can provide pre-treatment of feedstock in combination with the main process of SCCs removal (hydrodesulfurization) or it can be used as an independent method of DF upgrading without hydrodesulfurization.

The efficiency of extractive desulfurization (EDS) depends on the choice of solvent, the reactivity of the components to be removed, and other factors including environmental aspects and toxicological limitations. *Proper solvent* selection is perhaps the most *important* aspect of EDS. This solvent should preferably have a high affinity and capacitance to sulfur and to be environmentally friendly. Most studies of EDS refer to the use of highly polar organic solvents such as acetonitrile (AN), N, N-dimethylformamide (DMFA) [5], N-methylpyrrolidone (N-MP) [6], and ethylene glycol (EG) [7]. Extraction systems based on aprotic and proton-donor polar solvents are also widely used [8]. Noteworthy is the GT-DeSulfSM process, which can serve as an example of extractive desulfurization technique. This process allows separation of organosulfur compounds and aromatic hydrocarbons out of cracking distillates using a mixture of solvents [9]. Along with the technologies of extraction processes associated with the use of traditional solvents, onrush of technologies and scientific studies is observed in the field of “green chemistry”. One of the important trends of “green chemistry” is the substitution of conventional solvents. In this sense, *ionic liquids* (IL) seem to be a *promising* alternative [10]. Interest in ILs is mainly due to their environmental characteristics (non-flammability, thermal stability, low toxicity, and reusability), due to which they are considered as an alternative to conventional volatile organic solvents [11, 12].

The ILs based on imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium and tetraalkylammonium cations are the most commonly used. ILs are actively used in the petrochemical industry as extraction systems to remove SCCs from motor fuels of various types. The use of imidazole-based Lewis- and Brønsted-acidic ILs for the selective extraction of sulfur compounds from model diesel fuel (MDF) was first described by Bösmann A *et al.* [13]. The researchers have shown that the chemical nature of the anion practically does not affect desulfurization but the cation size is very important for the process of extraction.

The comparison of extraction efficiency of a number of imidazole- and toluene-based ILs in removing SCCs from a model transport fuel was reported in [14, 15]. According to the authors, the higher degree of extraction of thiophene (Ts) and methylthiophene (MTs) from a gasoline fuel is explained by a higher density of aromatic π -electrons in C 5 rings resulted from π - π interaction of thiophene and alkylimidazole.

The method of *NMR spectroscopy* was employed to investigate the mechanism of interaction of a number of ionic liquids based on imidazole (1-B 3-MIMPF₆, 1-E.B 3MIMBF₄) and Ts in the work of Su B. M. *et al.* [16]. It has been shown that a solution of Ts and BMIMPF₆ contains a relatively ordered and extended stacking structure of 4/1-Ts/BMIMPF₆ repeating units. Similar stacks of “ILs-thiophene” repeating units have been also found in other ILs (1-E.B 3MIMBF₄). In addition, it was shown that the chain length or the size of the alkyl group of the imidazolium cation, as well as the property and size of

the anion determine the ability of ILs to absorb Ts. Earlier, Wan Mokhtar W. *et al.* have also made the same conclusions that molecules with a highly polarizable π -electron density (benzene, toluene, xylene) are incorporated into the molecular structure (liquid clathrate) via π - π interaction [17]. According to the data of ^1H NMR spectroscopy, a similar interaction mechanism involving π - π bonds and occurring with the participation of a number of imidazole and pyridine-based **dicationic** ionic liquids (DILs) in the EDS process was also assumed in [18].

The effect of cation of the ILs was investigated for 36 *N*-polyethylene glycol functionalized imidazolium and benzimidazolium based ILs [19]. The ^1H NMR method has confirmed that the stronger π - π interactions between the planar aromatic electron system of benzimidazolium ILs compared to imidazolium ILs and aromatic dibenzothiophenes play a major role in the high efficiency of extractive desulfurization. The effect of the length of alkyl substituents and the size of cation in the molecule of IL was also considered using the example of pyridine-containing ILs [20]. Compounds with a longer alkyl substituent have exhibited the best extraction ability, while the sulfur removal selectivity corresponded to the order thiophene (TS) < benzothiophene (BT) < dibenzothiophene (DBT). The electron-donating ability of alkyl substitution gives a higher polarizable aromatic π -density to cations of *N*-alkylpyridinium compared to pyridine.

According to Otsuki *et al.*, the electron density on sulfur atoms is 5.696 for Ts, 5.739 for BT, and 5.758 for DBT [21]. These results suggest that extraction is more preferable for those aromatic heterocyclic sulfur compounds which have a higher aromatic π electron density. Comparison of extraction efficiency of 18 imidazole-based ILs and quaternary ammonium-based ILs showed that the extraction efficiency of quaternary ammonium-based ILs is similar to that of imidazolium-based ILs [22]. This suggests that the π - π interaction may not be dominant. It may be assumed that in the case of ILs based on quaternary ammonium, the following interactions occur: either the inclusion of DBT into ILs because of the bulkiness/high molarity of the ILs or the use of the “like dissolves like” principle [23].

Thus, it can be noted that imidazole and pyridine based ionic liquids with different lengths of the alkyl substituent in the molecule have been most thoroughly investigated. These ILs showed good extractability for aromatic sulfur compounds extracted from model motor fuels. In addition, it was noted that ILs with a substitution of a longer alkyl group have better extractive properties. However, only imidazole-containing ILs with an alkyl substituent length of no more than octyl, have been investigated.

In this work, a number of imidazole-based ionic liquids, whose molecule contains alkyl substituents of different lengths 1-butyl, octyl, nonyl, dodecyl, and cetyl – has been synthesized. The process of removing dibenzothiophene homologues from model diesel fuel has also been studied.

Methods and materials

The synthesis of 3-methylimidazole was carried out from imidazole and methyl bromide in an alkaline medium according to the procedure [24]. The 1-butyl(octyl) derivatives of methylimidazole were synthesized according to the procedure used for the synthesis of 1-alkyl-3-methylimidazole with a short alkyl chain length [25].

The synthesis of 1-nonyl (dodecyl, cetyl) – 3-methylimidazolium bromide (1N 3MImBr, 1D 3MImBr, 1C 3MImBr) was carried out as follows:

A 250 ml three-necked flask equipped with a stirrer, a condenser and an addition funnel was charged with 3-methylimidazole (0.3 mol) and heated to a temperature of 50 °C. Alkyl bromide

in an amount 0.33 mol was added dropwise under vigorous stirring. In the process of adding alkyl bromide, the temperature rose to 70 °C and the mixture turns brown. After stirring for 4 hours at 70 °C, the mixture was washed 3 times with benzene (25 cm³ of benzene each time) to remove the remaining alkyl bromide. The yield of 1N 3MImBr was 70 %, 1D 3MImBr – 66 %, 1C 3MImBr – 75 %.

The structures of the obtained compounds were confirmed by the results of elemental analysis and infrared spectroscopy, which were performed using a Nicolet 5700 IR Fourier spectrometer in a KBr matrix in the frequency range 400–4000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. The main bands in the IR spectrum of IL were as follows: vibration bands of the aromatic system in the range 3217–3064 cm⁻¹, vibration bands of aliphatic groups within 3021–2801 cm⁻¹ and 1,3 substitution in the imidazole ring at 1022 cm⁻¹ and 754 cm⁻¹.

Gas chromatography-mass spectrometric (GS-MS) analysis of the content of dibenzothiophene and its homologues in the model diesel fuel before and after extraction was performed on a Hewlett Packard 6890/5973 instrument equipped with a column (30 m x 0.25 mm DB 5MS, phase thickness of 0.25 µm). The carrier gas was helium at a constant flow rate of 0.8 ml/min. Thermostat program was as follows: initial temperature 80 °C (3 min), rise up to 300 °C (4 °C/min), and 30 min holding at the final temperature. The reconstruction of the molecular-mass distribution of dibenzothiophenes was carried out using the characteristic ions at m/z = 184. 198. 212. 226.

A model diesel fuel (MDF) with sulfur compounds was prepared by dissolving dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) in n-hexane.

Results and discussion

To study the process of EDS of MDF with ionic liquids, the effect of temperature, extraction time, and the structure of the alkylimidazole molecule on the residual content of DBT homologues in MDF was investigated.

The effect of extraction temperature and process time on the residual sulfur content in the MDF is shown in Figs 1, 2.

The course of the curves is approximately the same for all ILs (Fig. 1). With an increase in the extraction temperature from 25 to 35 °C, a gradual decrease in the residual sulfur content in MDF is observed. This is probably due to a decrease in viscosity involving the formation of a more mobile viscous layer of IL and favoring transition of SSCs into the IL layer. With a further increase in temperature, the viscosity changes slightly and the value of the residual content of SCCs in MDF also changes slightly.

Based on the obtained experimental data, the extraction of SCCs from MDF was carried out at a temperature of 30–35 °C.

The dependence of the residual sulfur content in MDF on the extraction time (Fig. 2) shows that of sulfur in MDF remains in the minimum amount when the extraction process is carried out for 20–30 minutes. A further increase in the extraction time does not lead to positive results. The time chosen for extraction of SCCs with ILs was 30 minutes.

Fig. 3 shows a histogram of the dependence of the residual sulfur content in MDF on the type of ionic liquid after a single treatment with this liquid. According to the data presented in the histogram, extraction of SCCs from MDF with ionic liquids (single extraction) reduces the content of total sulfur from 0.34 wt% up to 0.085 wt%, respectively. There is a certain dependence of

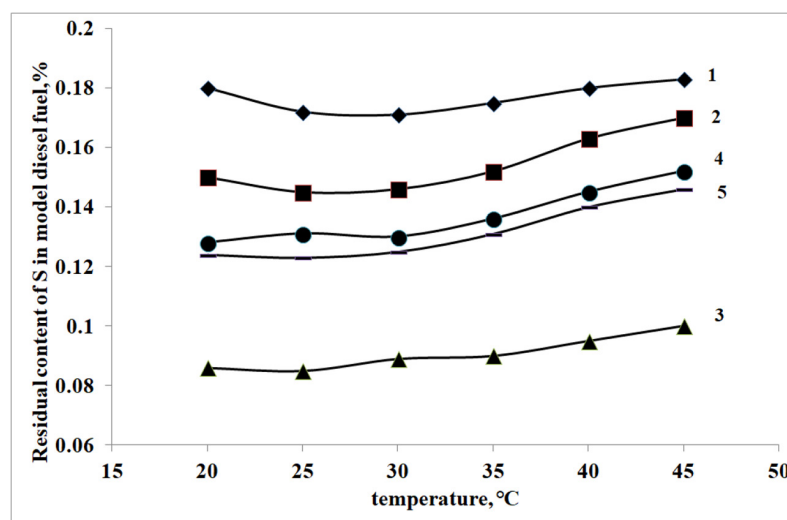


Fig. 1. Temperature-dependent content of residual sulfur in diesel fuel: 1 – 3B 1MIm, 2 – 1O3MIm, 3 – 1H3MIm, 4 – 1D 3MIm, 5 – 1C 3MIm

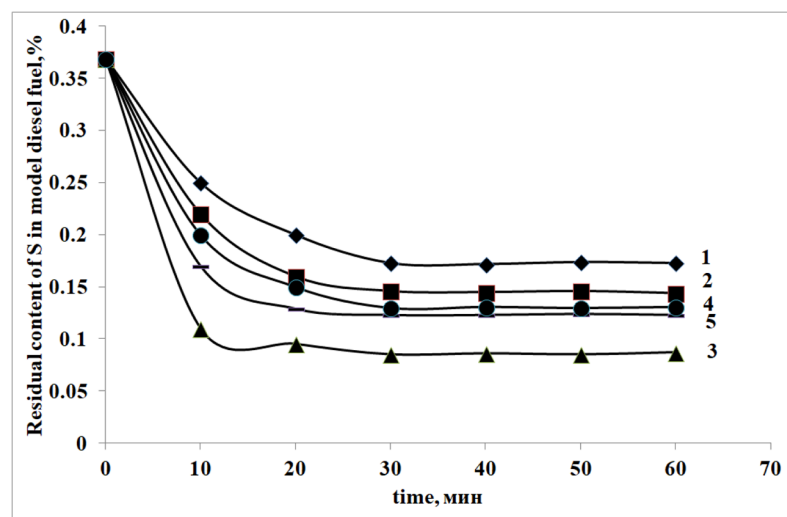


Fig. 2. Residual content of S in DF vs the extraction time: 1 – 3B 1MIm, 2 – 1O3MIm, 3 – 1H3MIm, 4 – 1D 3MIm, 5 – 1C 3MIm

the residual sulfur content on the length of the alkyl radical in 1-position of the imidazole ring of the ionic liquid. A monotonic decrease in the residual sulfur content in MDF is observed during extraction with ionic liquids in the series 1B 3MImBr > 1O3MImBr > 1N 3BImBr. A further increase in the length of the alkyl substituent leads to an increase in the residual sulfur content. This can be explained by the structural features of ionic liquids with different lengths of the alkyl radical, which were theoretically computed using empirical and semi-empirical methods.

The varieties of properties and applications of the dialkylimidazolium cation are explained by its electronic structure: the N 1-C 2-N 3 atoms form a 3-center 4-electron π system, while the C 4 and C 5

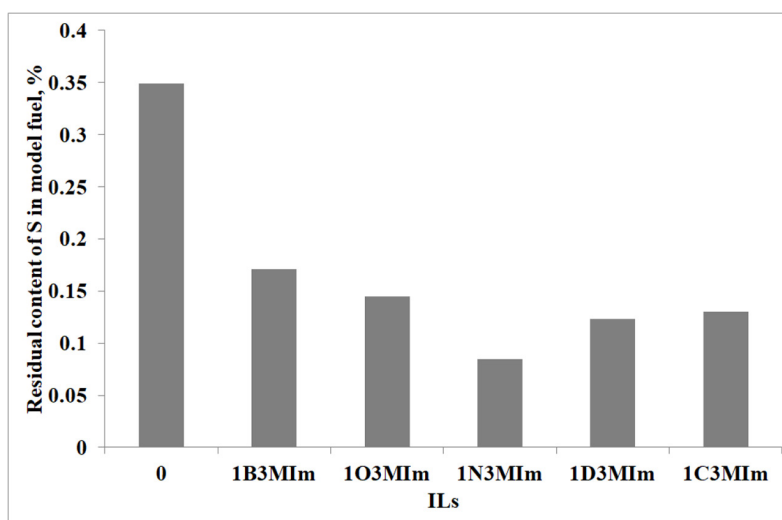


Fig. 3. Dependence of the residual sulfur content in diesel fuel on the type of ionic liquid after extraction with this liquid

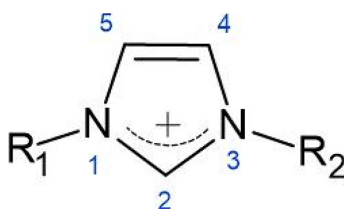


Fig. 4. Electronic structure of the 1,3-dialkylimidazolium cation [27]

atoms form a double bond [26] (Fig. 4). In this case, the C 2 hydrogen atom has a significant acidity, therefore it may act as a hydrogen bond donor when interacting with counter ions.

The data obtained on the distribution of charges on the IL atoms show that the charge on the H2 atom is one and a half times higher than that on the H4 or H5 atoms. The non-equivalence of the H2, H4, and H5 atoms suggests that the anion will most likely be located near the H2 atom.

Imidazolium ILs are structured nanosegregated liquids [28]. Electrostatic interactions between polar imidazole rings and anions, as well as Van der Waals interactions between nonpolar alkyl chains of ILs lead to the formation of nanoscale mid-range domains. As a result, a polar framework containing non-polar sites is formed. The growth of side alkyl chains leads to the formation of a second non-polar continuous domain. The possible structures obtained by the interaction of IL with organic SCCs of DF (TS and LBT) were shown using computational methods in [29]. For example, the polar domain of IL and five carbon atoms of the non-polar domain are involved into the process of interaction of IL with TS. In our particular case, the polar ring planes of imidazole and DBT are engaged into the interaction with DBT, i.e. π - π interaction in conjugated system of bonds. Probably, in our case, the electron-donating ability of the alkyl substitution gives to the alkylimidazolium cations a high polarizable aromatic π -density compared to imidazole in the series IL – 1B 3MImBr > 1O3MImBr > 1N 3BImBr. A further increase in the length of the alkyl radical in the IL molecule

Table 1. Results of the extraction of dibenzothiophenes from a model mixture

Sample	Content, mg/L		
	Original	After extraction	Extraction, %
DBT	1587.3	98.5	93.8
4,6-DMDBT	49.4	1.9	96.2

probably causes steric hindrances for the interaction of the ionic liquid with DBT (4,6DMDBT) in MDF.

Extraction of sulfur with 1N 3MImBr from MDF showed a high degree of DBT extraction (Table 1). The increase in the degree of extraction of 4,6-DMDBT is probably associated with an increase in the electron density on the sulfur atom due to the electron-donating properties of methyl groups.

Conclusions

In this work, a number of ionic liquids based on imidazole with different lengths of alkyl substituents in the molecule – 1 butyl, octyl, nonyl, dodecyl, and cetyl have been synthesized. Their structure has been confirmed by data of elemental analysis and infrared spectroscopy. The process of extractive desulfurization of model DF containing DBT and 4,6-DMDBT with ionic liquids has been carried out and the effect of temperature, extraction time, and the structure of the alkylimidazole molecule on the residual content of DBT homologues in model diesel fuel has been shown. The following optimal parameters of the extraction process have been found: temperature 25–30 °C and extraction time 60 minutes.

The dependence of the residual sulfur content in model diesel fuel on the length of the alkyl radical in 1-position of the imidazole ring of the ionic liquid is shown. A monotonic decrease in sulfur in MDF is observed during extraction with IL in the series 1B 3MImBr > 1O3MImBr > 1N 3BImBr. A further increase in the length of the alkyl substituent leads to an increase in the residual sulfur content, which is probably due to the resulting steric hindrances.

The data of gas chromatography-mass spectrometry have shown that the degree of DBT extraction was 93.8 %, while the degree of 4,6-DMDBT extraction was 96.2 %. It is assumed that the increase in the degree of extraction of 4,6-DMDBT is probably associated with an increase in the electron density on the sulfur atom due to the electron-donating properties of methyl groups.

References

- [1] Chen T-M, Kuschner W. G., Gokhale J. and Shofer S. Outdoor air pollution: nitrogen dioxide, sulfurdioxide, and carbon monoxide health effects. *Am. J. Med. Sci.* 2007. Vol. 333, P. 249–256.
- [2] Kulkarni P.S., Afonso C. A.M. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. *Green Chem.* 2010. Vol. 12, P. 1139–1149.
- [3] Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. 669 с. [Akhmetov S. A. Technology of deep processing of oil and gas. – Ufa: Gilem, 2002. 669 p. (In Russ.)]
- [4] Ma X, Sakanishi K, Mochida I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Ind Eng Chem Res.* 1994. Vol. 34(2), P. 218–222.

- [5] Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N, N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014. Vol. 35, P. 314–319.
- [6] Kolbin V. A., Dezortsev S. V., Telyashev E. G., Kreimer M. L., Akhmetov A. F. Extraction ennoblement of heavy component of diesel fuel dy N-methylpirrolidone. *Bashkir chemical* 2016. Vol. 23, P. 3–6.
- [7] Kianpour E., Azizian S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions. *Fuel* 2014. Vol. 137. P. 36–40.
- [8] Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. Учебное пособие. Санкт-Петербург: Химиздат. 2012. 396 с. [Gaile A. A., Somov V. E. Processes of separation and purification of products of oil and gas processing. Tutorial. St. Petersburg: Himizdat. 2012. 396 p. (In Russ.)]
- [9] Gentry J., Khanmamedov T., Wytcherley R. W. GT-DesulfSM takes a profitable look at desulfurization. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2002. Vol. 38, P. 150–153.
- [10] Aslanov L. A., Anisimov A. V. Selective removal of sulfur compounds from petroleum products using ionic liquids (review). *Petroleum Chemistry*. 2004. 44 (2). 65–69.
- [11] Francisco M., Arce A., Soto A. Ionic liquids on desulfurization of fuel oils. *Fluid Phase Equilibria* 2010. Vol. 294. N. 1–2, P. 39–48.
- [12] Raj J. J., Magaret S., Pranesh M., Lethesh K. C., Devi W. C., Mutalib M. A. Dual functionalized imidazolium ionic liquids as a green solvent for extractive desulfurization of fuel oil: Toxicology and mechanistic studies. *J. Cleaner Prod.* 2019. Vol. 989–998.
- [13] Bösmann A, Datsevich L, Jess A, Lauter A, Schmitz C, Wasserscheid P. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chemical Communications (Cambridge)* 2001. Vol. 23, P. 2494–2495).
- [14] Zhang S G, Zhang Z C. Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature. *Green Chemistry* 2002. Vol. 4, P. 376–379.
- [15] Zhang S G, Zhang Q L, Zhang Z C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2004. Vol. 43(2), P. 614–622.
- [16] Su B. M., Zhang S. G., Zhang, Z. C. Structural Elucidation of Thiophene Interaction with Ionic Liquids by Multinuclear NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 2004. Vol. 108, P. 19510–19517.
- [17] Holbrey J. D., Reichert W. M., Nieuwenhuyzen M., Sheppard O., Hardacre C., Rogers R. D. Liquid Clathrate Formation in Ionic Liquid- Aromatic Mixtures. *Chem. Commun.* 2003. Vol. 4, P. 476–477.
- [18] Li J., Lei X.-J., Tang X.-D., Zhang X.-P., Wang Z.-Y. and Jiao S. Acid Dicationic Ionic Liquids as Extractants for Extractive Desulfurization. *Energy Fuels* 2019. Vol. 33, P. 4079–4088.
- [19] Butt H. S., Lethesh K. C., Fiksdahl A. Fuel oil desulfurization with dual functionalized imidazolium based ionic liquids. *Separation and Purification Technology* 248 2020, P. 116959
- [20] Gao H S, Li Y G, Liu Q F, Li W L, Liu H Z. Desulfurization of fuel by extraction with pyridinium-based ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008. Vol. 47(21), P. 8384–8388
- [21] Otsuki S.; Nonaka T.; Taksshima N.; Qian W.; Ishihara A.; Imai T.; Kabe T. Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction. *Energy Fuels* 2000, Vol. 14, P. 1232–1239.

- [22] Wilfred C.D., Kiat C.F., Man Z., Bustam M.A., Mutalib M.I.M., Phak C.Z. Extraction of ddibenzothiophene from dodecane using ionic liquids. *Fuel Process. Technol* 2012. Vol. 93, P. 85–89.
- [23] Mjalli F.S., Ahmed O.U., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., Al-Nashef I.M.: Deep oxidative desulfurization of liquid fuels. *Rev. Chem. Eng.* 2014. Vol. 30, P. 337–430.
- [24] [Handbook of a Chemist. L.: Chemistry. 1971. Vol.21. P. 95–96. (Russ.)]. Practical work on the chemistry of heterocycles / A.F. Pozharsky, V.A. Anisimova, E.B. Tsupak; Rostov University, 1988.– 158 p. (In Russ.)
- [25] Patent 8821716 US. Likhanova N.V., Palor R.M., Santiago E.P. Desulfurization of hydrocarbons by ionic liquids and preparation of ionic liquids. Publ. Date 02.09.2014
- [26] Hunt P. A., Kirchner B., Welton T. Characterizing the electronic structure of ionic liquids: An examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair. *Chemistry A European Journal* 2006. Vol. 12, P. 6762–6775.
- [27] Gonfa G., Bustam M. A., Man Z., Abdul Mutalib M. I. Unique structure and solute–solvent interaction in imidazolium based ionic liquids: A review. *Asian Transactions on Engineering* 2011.Vol. 1. P. 24–34.
- [28] Shimizu K., Costa Gomes M.F., Padua A.H., Luís P.N. Rebelo, José N. Canongia Lopes Three commentaries on the nano-segregated structure of ionic liquids. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 2010. Vol. 946. P. 70–76.
- [29] Lu R., Lin J., Qu Z. Theoretical study on interactions between thiophene (dibenzothiophene/ cyclohexane) toluene and 1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate. *Structural Chemistry* 2013. Vol. 24, P. 507–515.

EDN: YVOHHR

УДК 547.789.1

Application of 3,4-Dihydropyrimidine-2(1*H*)-thiones as Bifunctional *S*, *N*-Nucleophiles in the Reaction with 4,5-Dichlorophthalonitrile

Vyacheslav L. Baklagin^{a*},
Vladimir V. Bukhalin^a, Elena S. Makarova^a,
Igor G. Abramov^a and Sergey. A. Ivanovsky^b

^a*Yaroslavl State Technical University*

Yaroslavl, Russian Federation

^b*Yaroslavl State Pedagogical University*

named after K. D. Ushinsky

Center for Transfer of Pharmaceutical Technologies

Yaroslavl, Russian Federation

Received 10.01.2025, received in revised form 22.04.2025, accepted 06.05.2025

Abstract. By activated aromatic substitution reaction between 4,5-dichlorophthalonitrile and 3,4-dihydropyrimidine-2(1*H*)-thiones the corresponding benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines were synthesized. Carrying out the reaction in DMF in the presence of K₂CO₃ or triethylamine allowed to obtain the target products in yields up to 52 %. The use of triethylamine as a base made it possible to chemoselectively obtain the thiazole ring in a reaction with dihydropyrimidine-2-thione containing hydroxyl groups in the aryl substituent.

Keywords: aromatic nucleophilic substitution, benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines, 4,5-dichlorophthalonitrile, 3,4-dihydropyrimidine-2(1*H*)-thiones.

Citation: Baklagin V. L., Bukhalin V. V., Makarova E. S., Abramov I. G., Ivanovsky S. A. Application of 3,4-Dihydropyrimidine-2(1*H*)-thiones as Bifunctional *S*, *N*-Nucleophiles in the Reaction with 4,5-Dichlorophthalonitrile. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 173–182. EDN: YVOHHR



Применение 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тионов в качестве бифункциональных S, N-нуклеофилов в реакции с 4,5-дихлорфталонитрилом

В. Л. Баклагин^а, В. В. Бухалин^а,

Е. С. Макарова^а, И. Г. Абрамов^а, С. А. Ивановский^б

^аЯрославский государственный технический университет

Российская Федерация, Ярославль

^бЯрославский государственный педагогический университет

им. К. Д. Ушинского

Центр трансфера фармацевтических технологий

Российская Федерация, Ярославль

Аннотация. С помощью реакции активированного ароматического нуклеофильного замещения, протекавшей между 4,5-дихлорфталонитрилом и 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тионами, были синтезированы соответствующие бензо[4,5]тиазоло[3,2-*a*]пиримидины. Проведение реакции в ДМФА в присутствии K₂CO₃ или триэтиламина позволило получить целевые продукты с выходами до 52 %. Использование триэтиламина в качестве основания дало возможность хемоселективно получить тиазольный цикл в реакции с дигидропиримидин-2-тионом, содержащим гидроксильные группы в арильном заместителе.

Ключевые слова: ароматическое нуклеофильное замещение, бензо[4,5]тиазоло[3,2-*a*]пиримидины, 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тионы, 4,5-дихлорфталонитрил.

Цитирование: Баклагин В. Л., Бухалин В. В., Макарова Е. С., Абрамов И. Г., Ивановский С. А. Применение 3,4-дигидропиримидин-2(1H)-тионов в качестве бифункциональных S, N-нуклеофилов в реакции с 4,5-дихлорфталонитрилом. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 173–182. EDN: YVOHNR

Introduction

In recent years, the number of studies in the field of synthesis of benzothiazoles condensed with various biologically active heterocyclic systems has increased significantly, since these compounds exhibit greater biological activity compared to the activity of individual heterocycles. It has been established that heteroannulated benzothiazole derivatives have a wide range of biodynamic properties. Many of them have anti-inflammatory, antitumor, antiparkinsonian, antimicrobial and anticonvulsant effects [1–3].

In the study [4], compounds containing benzothiazole and pyrimidine fragments were synthesized, and most of the resulting condensed heterocyclic systems showed positive activity against *M. tuberculosis*.

Authors [5] used 2-(benzo[d]thiazol-2-yl)acetonitrile to obtain pyrido[2,1-*b*]benzothiazole, which shows promising results against *Canadida albicans fungus*. It was noted that in addition to biological activity, these compounds fluoresce, which necessitated the identification of photophysical properties. One of the structures showed antibacterial activity against *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Streptococcus mutans* and *Canadida albicans fungus*.

Condensed benzothiazole-containing systems are often obtained by a multicomponent reaction, which utilizes 2-aminobenzothiazole as one of the components [6–8]. These reactions usually require special approaches, such as the presence of a catalyst or the use of auxiliary microwave radiation. In this regard, the development of simple methods for the synthesis of new compounds containing the abovementioned heterocyclic scaffold is an important task for replenishing the library of potentially bioactive molecules.

The aim of this work is to verify the possibility to obtain new benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines derivatives using a more accessible reagent – 4,5-dichlorophthalonitrile.

Experimental

Reflection IR spectra were recorded on a Spectrum Two PerkinElmer Fourier-transform spectrometer in the wavelength range of 700–4000 cm⁻¹. NMR spectra were recorded on a Varian Unity Plus 400 MHz spectrometer for solutions in DMSO-*d*₆ at 30 °C. Chemical shifts are given relative to the residual signals of the solvent ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ and $\delta_{\text{C}} = 39.5$). Mass spectra were recorded on a FINNIGAN MAT.INCOS 50 GC-mass spectrometer at an ionization voltage of 70 eV and a temperature of 100–220 °C. Elemental analysis was performed on a PerkinElmer 2400. Melting points were determined on a Büchi M-560 melting and boiling point apparatus. Thin-layer chromatography was performed on Silufol 254 UV plates (eluent hexane – ethyl acetate, 2.5:1). The starting Biginelli compounds **2**, **4a–i** were obtained by the known procedure [9]. 4,5-Dichlorophthalonitrile **1** is commercially available, but it can be prepared from the cheaper 4,5-dichlorophthalic acid by the method [10]. The rest of the reagents were commercially available (Acros Organics).

General method for the preparation of compounds 3b, 5a–i. To the solution of 3,4-dihydropyrimidine-2(1*H*)-thione **2**, **4a–i** (1 mmol) in DMF (5 ml) potassium carbonate (2.3 mmol) or triethylamine (2.3 mmol) (in case of **4i**) was added, and the solution color changed to dark. 4,5-Dichlorophthalonitrile **1** (1 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at 70–90 °C for 3–7.5 hours until the end of the reaction (indicated by TLC). The reaction mixture was cooled to room temperature and poured into water (30 ml). The precipitated crude product was filtered and washed with water. Recrystallization from an appropriate solvent afforded **3b**, **5a–i** in 24–52 % yield.

Ethyl 7,8-dicyano-4-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-4*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-3-carboxylate (3b). Yield 206 mg (48 %), m.p. 221–223 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3070 (CH_{Ar}), 2966 (CH), 2235 (CN), 1676 (C=O), 1239 (C–O–C). ¹H NMR (400 MHz, δ , ppm., *J*/Hz): 1.21 (t, 3 H, C(3)CH₂CH₃, *J* = 7.1), 2.33 (s, 3 H, C(2)CH₃), 3.68 (s, 3 H, C(4')OCH₃), 4.05 (q, 2 H, C(3)CH₂CH₃, *J* = 7.1), 6.51 (s, 1 H, C(4)H), 6.86 (d, 2 H, C(3',5')H, *J* = 8.3), 7.43 (d, 2 H, C(2',6')H, *J* = 8.3), 8.29 (s, 1 H, C(6)H), 8.46 (s, 1 H, C(9)H). Found (%): C, 64.13; H, 4.23; N, 13.05. C₂₃H₁₈N₄O₃S. Calculated (%): C, 64.17; H, 4.21; N, 13.02. Similar spectral characteristics were observed in work [11].

3-Acetyl-2-methyl-4-phenyl-4*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile (5a). Yield 107 mg (29 %), m.p. 207–210 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3070 (CH_{Ar}), 3100 (CH_{Ar}), 2945 (CH), 2232 (CN), 1658 (C=O). MS (EI, 70 eV), *m/z* (*I*_{rel} (%)): 370 (43) [M]⁺, 327 (100) [M – COCH₃]⁺. ¹H NMR (400 MHz, δ , ppm., *J*/Hz): 2.30 (s, 3 H, C(3)CH₃), 2.35 (s, 3 H, C(2)CH₃), 6.71 (s, 1 H, C(4)H), 7.24 (t, 1 H, C(4')H, *J* = 7.4), 7.32 (t, 2 H, C(3',5')H, *J* = 7.4), 7.50 (d, 2 H, C(2',6')H, *J* = 7.4), 8.43 (s, 1 H, C(6)H), 8.48 (s, 1 H, C(9)H). ¹³C NMR (100 MHz, δ , ppm.): 24.51, 31.47, 56.84, 109.79, 113.57, 115.26, 115.59, 116.38, 116.79, 127.81 (2C), 129.03, 129.44, 129.64 (2C), 130.25, 140.61, 141.89,

152.04, 161.79, 196.44. Found (%): C, 68.13; H, 3.79; N, 15.10. C₂₁H₁₄N₄OS. Calculated (%): C, 68.09; H, 3.81; N, 15.13.

3-Acetyl-2-methyl-4-(*p*-tolyl)-4*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile (5b). Yield 127 mg (33 %), m.p. 220–223 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3080 (CH_{Ar}), 2976 (CH), 2234 (CN), 1670 (C=O). MS (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} (%)): 384 (21) [M]⁺, 341 (100) [M – COCH₃]⁺. ¹H NMR (400 MHz, δ , ppm., J/Hz): 2.19 (s, 3 H, C(4')CH₃), 2.29 (s, 3 H, C(3)CH₃), 2.34 (s, 3 H, C(2)CH₃), 6.66 (s, 1 H, C(4)H), 7.12 (d, 2 H, C(3',5')H, $J = 7.8$), 7.39 (d, 2 H, C(2',6')H, $J = 7.8$), 8.42 (s, 1 H, C(6)H), 8.46 (s, 1 H, C(9)H). ¹³C NMR (100 MHz, δ , ppm.): 21.11 (14), 24.26 (11), 31.17 (13), 56.45 (4), 109.52 (7), 113.33 (8), 115.05 (3), 116.22 (15,16), 116.61 (6), 127.59 (2',6'), 128.81 (9), 129.98 (3',5'), 130.98 (9a), 137.52 (1'), 138.75 (4'), 141.73 (5a), 151.59 (2), 161.45 (10a), 196.30 (12). Found (%): C, 68.77; H, 4.22; N, 14.55. C₂₂H₁₆N₄OS. Calculated (%): C, 68.73; H, 4.20; N, 14.57.

3-Acetyl-4-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-4*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile (5c). Yield 96 mg (24 %), m.p. 238–240 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3066 (CH_{Ar}), 2965 (CH), 2235 (CN), 1662 (C=O), 1240 (C–O–C). MS (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} (%)): 400 (1) [M]⁺, 357 (100) [M – COCH₃]⁺. ¹H NMR (400 MHz, δ , ppm., J/Hz): 2.27 (s, 3 H, C(3)CH₃), 2.34 (s, 3 H, C(2)CH₃), 3.68 (s, 3 H, C(4')OCH₃), 6.65 (s, 1 H, C(4)H), 6.87 (d, 2 H, C(3',5')H, $J = 8.3$), 7.44 (d, 2 H, C(2',6')H, $J = 8.3$), 8.45 (s, 1 H, C(6)H), 8.46 (s, 1 H, C(9)H). ¹³C NMR (100 MHz, δ , ppm.): 23.76, 30.65, 55.06, 55.73, 109.03, 112.87, 114.25 (2C), 114.59, 115.76 (2C), 116.17, 128.34, 128.66 (2C), 129.62, 132.04, 141.29, 151.01, 159.38, 160.83, 195.89. Found (%): C, 66.03; H, 4.05; N, 13.96. C₂₂H₁₆N₄O₂S. Calculated (%): C, 65.99; H, 4.03; N, 13.99.

3-Acetyl-4-(4-chlorophenyl)-2-methyl-4*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile (5d). Yield 212 mg (52 %), m.p. 240–243 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3086 (CH_{Ar}), 2960 (CH), 2234 (CN), 1660 (C=O), 1042 (CCl_{Ar}). ¹H NMR (400 MHz, δ , ppm., J/Hz): 2.31 (s, 3 H, C(3)CH₃), 2.36 (s, 3 H, C(2)CH₃), 6.70 (s, 1 H, C(4)H), 7.39 (d, 2 H, C(3',5')H, $J = 8.2$), 7.52 (d, 2 H, C(2',6')H, $J = 8.2$), 8.43 (s, 1 H, C(6)H), 8.49 (s, 1 H, C(9)H). ¹³C NMR (100 MHz, δ , ppm.): 23.92, 30.89, 55.47, 109.23, 112.99, 114.39, 115.66, 116.08 (2C), 128.37, 128.93 (2 C), 129.03 (2 C), 129.56, 133.34, 138.82, 141.07, 151.75, 161.21, 195.55. Found (%): C, 62.33; H, 3.19; N, 13.88. C₂₁H₁₃ClN₄OS. Calculated (%): C, 62.30; H, 3.24; N, 13.84.

3-Acetyl-4-(2-fluorophenyl)-2-methyl-4*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile (5e). Yield 155 mg (40 %), m.p. 220–223 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3104 (CH_{Ar}), 2945 (CH), 2231 (CN), 1642 (C=O), 1214, 1185 (CF_{Ar}). MS (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} (%)): 415 (2) [M]⁺, 372 (3) [M – COCH₃]⁺. ¹H NMR (400 MHz, δ , ppm., J/Hz): 2.31 (s, 3 H, C(3)CH₃), 2.35 (s, 3 H, C(2)CH₃), 6.88 (br. s, 1 H, C(4)H), 7.10–7.22 (m, 2 H, C(3',5')H), 7.28–7.35 (m, 1 H, C(4')H), 7.61–7.69 (m, 1 H, C(6')H), 7.95 (br. s, 1 H, C(6)H), 8.47 (br. s, 1 H, C(9)H). ¹³C NMR (100 MHz, δ , ppm.): 24.25, 30.86, 51.22, 109.07, 113.24, 114.47, 116.01 (d, $J = 21.3$), 116.30, 116.57 (2C), 120.87 (d, $J = 21.3$), 126.75, 128.73 (d, $J = 3.8$), 129.82 (d, $J = 8.3$), 130.10 (d, $J = 9.5$), 130.79, 142.35, 151.13, 153.65, 161.23 (d, $J = 24.5$), 197.27. Found (%): C, 64.98; H, 3.39; N, 14.45. C₂₁H₁₃FN₄OS. Calculated (%): C, 64.94; H, 3.37; N, 14.42.

3-Acetyl-4-(4-(dimethylamino)phenyl)-2-methyl-4*H*-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile (5f). Yield 124 mg (30 %), m.p. 198–200 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3100 (CH_{Ar}), 2988 (CH), 2235 (CN), 1649 (C=O). ¹H NMR (400 MHz, δ , ppm., J/Hz): 2.25 (s, 3 H, C(3)CH₃), 2.32 (s, 3 H, C(2)CH₃), 2.83 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 6.59 (s, 1 H, C(4)H), 6.62 (d, 2 H, C(3',5')H, $J = 8.3$), 7.31 (d, 2 H, C(2',6')H, $J = 8.3$), 8.45 (s, 2 H, C(6,9)H). ¹³C NMR (100 MHz, δ , ppm.): 24.07, 30.30, 39.88 (2C),

55.30, 110.02, 112.02, 112.90, 113.55 (2C), 115.42, 115.66, 118.37, 125.90, 129.20 (2C), 131.03, 131.81, 143.10, 149.26, 154.70, 161.01, 196.70. Found (%): C, 66.79; H, 4.66; N, 16.90. $C_{23}H_{19}N_5OS$. Calculated (%): C, 66.81; H, 4.63; N, 16.94.

3-Acetyl-2-methyl-4-(3-nitrophenyl)-4H-benzo[4,5]thiazolo[3,2-a]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile (5g). Yield 183 mg (44 %), m.p. 277–279 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3074 (CH_{Ar}), 2930 (CH), 2232 (CN), 1657 (C=O), 1514, 1340 (NO_2). MS (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} (%)): 415 (2) $[M]^+$, 372 (3) $[M - COCH_3]^+$. 1H NMR (400 MHz, δ , ppm., J/Hz): 2.35 (s, 3 H, C(3)CH₃), 2.40 (s, 3 H, C(2)CH₃), 6.86 (s, 1 H, C(4)H), 7.62 (t, 1 H, C(5')H, $J = 8.0$), 7.90 (d, 1 H, C(6')H, $J = 8.0$), 8.10 (d, 1 H, C(4')H, $J = 8.0$), 8.38 (d, 1 H, C(2')H, $J = 2.1$), 8.50 (s, 1 H, C(6)H), 8.52 (s, 1 H, C(9)H). ^{13}C NMR (100 MHz, δ , ppm.): 22.28, 30.28, 55.23, 109.07, 112.77, 113.94, 114.91, 115.61 (2C), 121.31, 122.94, 127.84, 129.26, 130.02, 132.76, 140.59, 141.31, 147.83, 151.53, 160.88, 194.96. Found (%): C, 60.79; H, 3.12; N, 16.83. $C_{21}H_{13}N_5O_3S$. Calculated (%): C, 60.72; H, 3.15; N, 16.86.

3-Acetyl-2-methyl-4-(4-nitrophenyl)-4H-benzo[4,5]thiazolo[3,2-a]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile (5h). Yield 133 mg (32 %), m.p. 288–290 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3062 (CH_{Ar}), 2941 (CH), 2233 (CN), 1657 (C=O), 1510, 1344 (NO_2). MS (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} (%)): 415 (2) $[M]^+$, 372 (3) $[M - COCH_3]^+$. 1H NMR (400 MHz, δ , ppm., J/Hz): 2.35 (s, 3 H, C(3)CH₃), 2.39 (s, 3 H, C(2)CH₃), 6.85 (s, 1 H, C(4)H), 7.75 (d, 2 H, C(2',6')H, $J = 8.0$), 8.17 (d, 2 H, C(3',5')H, $J = 8.0$), 8.41 (s, 1 H, C(6)H), 8.50 (s, 1 H, C(9)H). ^{13}C NMR (100 MHz, δ , ppm.): 24.02, 30.36, 55.30, 110.02, 112.02, 113.90 (2C), 115.02, 115.66 (2C), 125.90, 126.20, 127.02 (2C), 130.03, 139.01, 142.49, 147.80, 151.77, 160.90, 196.71. Found (%): C, 60.80; H, 3.14; N, 16.82. $C_{21}H_{13}N_5O_3S$. Calculated (%): C, 60.72; H, 3.15; N, 16.86.

3-Acetyl-4-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-methyl-4H-benzo[4,5]thiazolo[3,2-a]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile (5i). Yield 125 mg (31 %), m.p. 280–282 °C. IR, ν/cm^{-1} : 3244 (OH), 3101 (CH_{Ar}), 2998 (CH), 2236 (CN), 1660 (C=O). MS (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} (%)): 402 (52) $[M]^+$, 359 (8) $[M - COCH_3]^+$. 1H NMR (400 MHz, δ , ppm., J/Hz): 2.20 (s, 3 H, C(3)CH₃), 2.33 (s, 3 H, C(2)CH₃), 5.21 (s, 1 H, C(4)H), 6.72–6.95 (m, 2 H, C(5',6')H), 7.01 (s, 1 H, C(2')H), 7.79 (s, 2 H, C(6,9)H), 9.75 (s, 1 H, C(4')OH), 10.34 (s, 1 H, C(3')OH). ^{13}C NMR (100 MHz, δ , ppm.): 19.03, 31.24, 53.24, 110.20, 110.94, 111.37, 111.43, 115.19, 115.88 (2C), 117.48, 122.59, 123.94, 140.09, 140.65, 141.16, 145.83, 146.08, 146.14, 175.02, 195.34. Found (%): C, 62.62; H, 3.50; N, 13.90. $C_{21}H_{14}N_4O_3S$. Calculated (%): C, 62.68; H, 3.51; N, 13.92.

Results and discussion

Previously, the reaction of aromatic activated nucleophilic substitution involving 4-bromo-5-nitrophthalonitrile and pyrimidine-2-thiones was used to synthesize 7,8-dicyanopyrimido[2,1-*b*][1,3] benzothiazoles [11]. This example illustrates the possibility of using 4-bromo-5-nitrophthalonitrile as a highly reactive activated substrate with pyrimidine-2-thione. There are no cases in the literature of using less active 4,5-dichlorophthalonitrile in S_NAr reactions with such complex bifunctional *S*-, *N*-nucleophiles, which, together with the growing scientific interest in fused thiazoles, as well as the recently published work [12], inspired the authors of this study to expand and continue their research in the field of pyrimidobenzothiazole synthesis.

The S_NAr reaction between 4,5-dichlorophthalonitrile **1** and pyrimidine-2-thione **2** can hypothetically lead to two types of pyrimidobenzothiazoles **3a** and **3b** (Fig. 1).

In order to establish the correct structure 1H - 1H NOESY spectroscopy was utilized. According to the results of the NOESY spectrum (Fig. 2 and Fig. 3), the protons C(4)H and C(6)H, as well

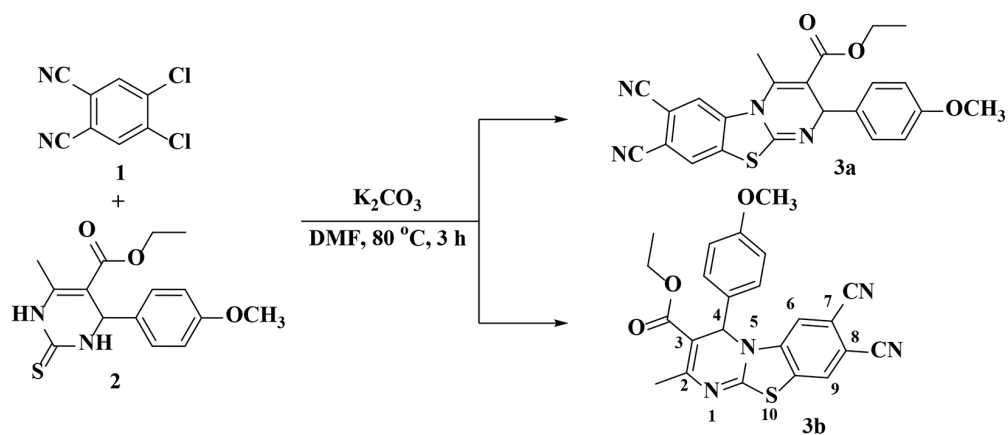


Fig. 1. Two theoretically possible paths of the condensation reaction between **1** and **2**

as the protons C(6)H and C(6')H are practically in the same plane and the distance between them is minimal. In other words, the use of 4,5-dichlorophthalonitrile **1** in the reaction indicated in Fig. 1 leads to the formation of **3b**, which is in agreement with the data obtained for the same reaction where 4-bromo-5-nitrophthalonitrile was used instead of **1** [11]. It should be noted that the replacement of the ethoxycarbonyl group with an acetyl group does not lead to any changes in the structure (Fig. 3).

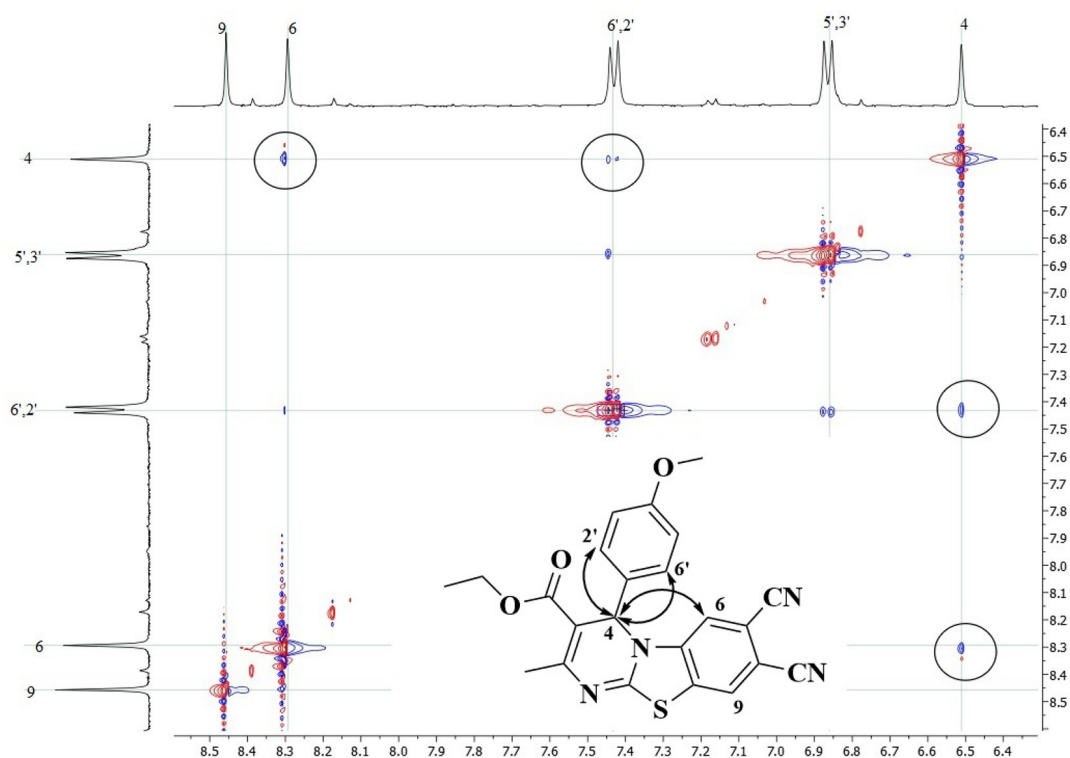
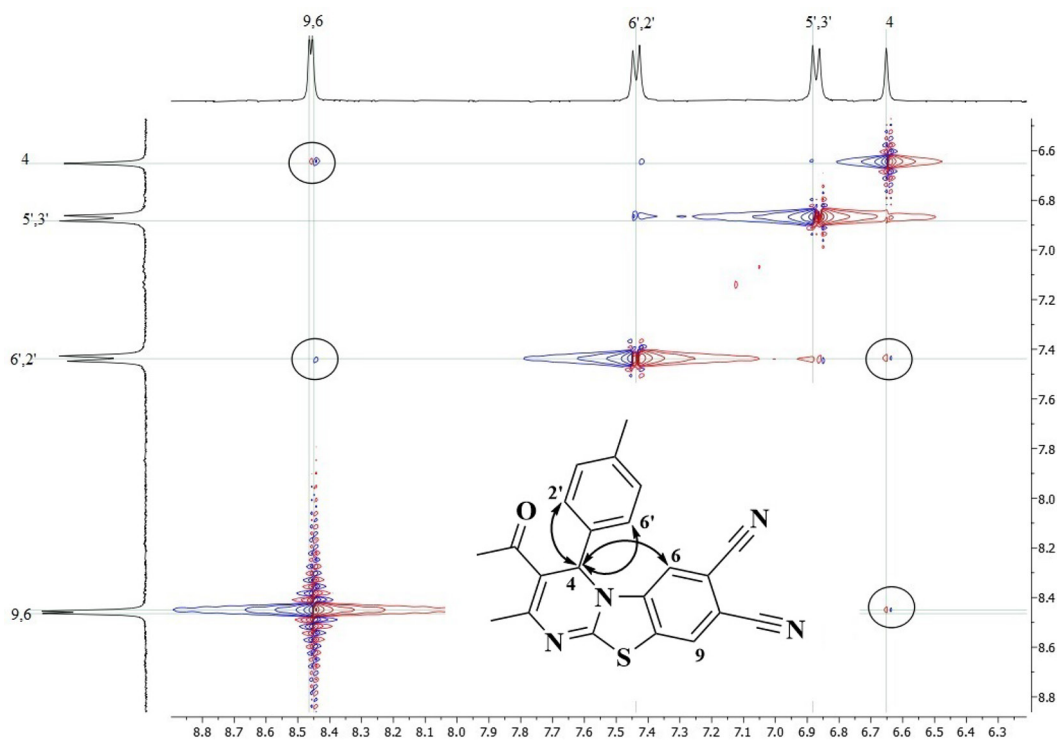


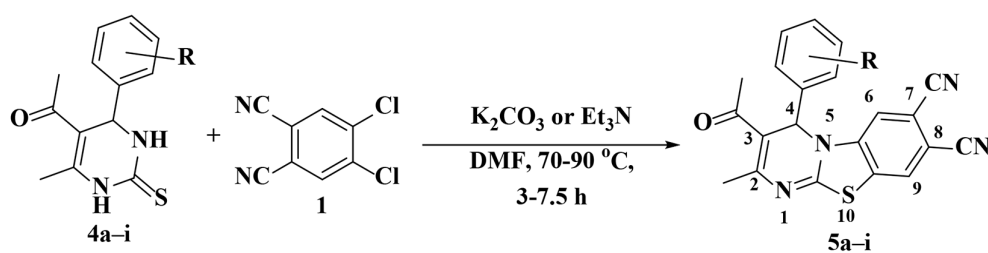
Fig. 2. NOESY spectrum fragments of compound **3b**

Fig. 3. NOESY spectrum fragments of compound **5b**

The condensation of phthalonitrile **1** with compounds **4a–i** was successful in a DMF solution at 70–80 °C for 3–7.5 hours in the presence of a deprotonating agent, anhydrous K_2CO_3 (Fig. 4). In the case of compound **4i** containing hydroxyl groups, triethylamine was used as a base, which facilitated the selective formation of the thiazole ring. Heterocyclic systems **5a–i** condensed with phthalonitrile were obtained in yields of up to 52 %.

It should be noted that in the case of dihydropyrimidinethiones containing acceptor groups in the aryl fragment, the reaction proceeded with somewhat higher yields.

To avoid side processes due to the activation of hydroxyl groups, the reaction of **1** with pyrocatechol **4i** was carried out in DMF in the presence of triethylamine.



a: R = H; **b:** R = 4-CH₃; **c:** R = 4-OCH₃; **d:** R = 4-Cl; **e:** R = 2-F; **f:** R = 4-N(CH₃)₂; **g:** R = 3-NO₂; **h:** R = 4-NO₂; **i:** R = 3,4-(OH)₂

Fig. 4. Synthesis of benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidines via S_NAr reaction

In the proton spectra of the target compounds **5a–i**, two singlets (δ_{H} 7.79–8.48 ppm) are located in the downfield region, which correspond to the aromatic protons C(6,9)H of the benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine-7,8-dicarbonitrile system. The presence of strong electron-donating substituents in the phenyl fragment, such as the methoxy group and, especially, the dimethylamino group and hydroxyl groups, reduce the difference between C(6)H and C(9)H, which leads to the unification of these signals into one singlet with a double integrated intensity.

The phthalonitrile protons C(6,9) H, according to the results of HMBC (Fig. 5) and HSQC (Fig. 6) spectra recorded in DMSO- d_6 for structure **5b**, are located in the region of δ_{H} 8.42 and 8.46 ppm, with the most downfield signal corresponding to the C(9)H proton. The protons of the methyl fragments C(2)CH₃ and C(3)COCH₃ can be detected in a very high field (δ_{H} 2.29 and 2.34 ppm for structure **5b**), with the most upfield singlet corresponding to the C(3)COCH₃ protons. The correlation of signals for this compound (see the experimental section) is unambiguous. The interpretation of the proton spectra for **5a, c–i** is performed by analogy.

In the ^{13}C NMR spectra of target compounds **5a–i**, one can observe both signals of the cyano groups C(7,8)CN in the region of δ_{C} 115–116 ppm and signals of the carbonyl group of the acetyl fragment near δ_{C} 195 ppm.

Conclusion

In this work, new derivatives of 7,8-dicyanopyrimido[2,1-*b*] [1,3]benzothiazoles were obtained. It was experimentally proven that 4,5-dichlorophthalonitrile and 4-bromo-5-nitrophthalonitrile [11] are interchangeable substrates in the reaction indicated in Fig. 1, but in case of the former the product yield

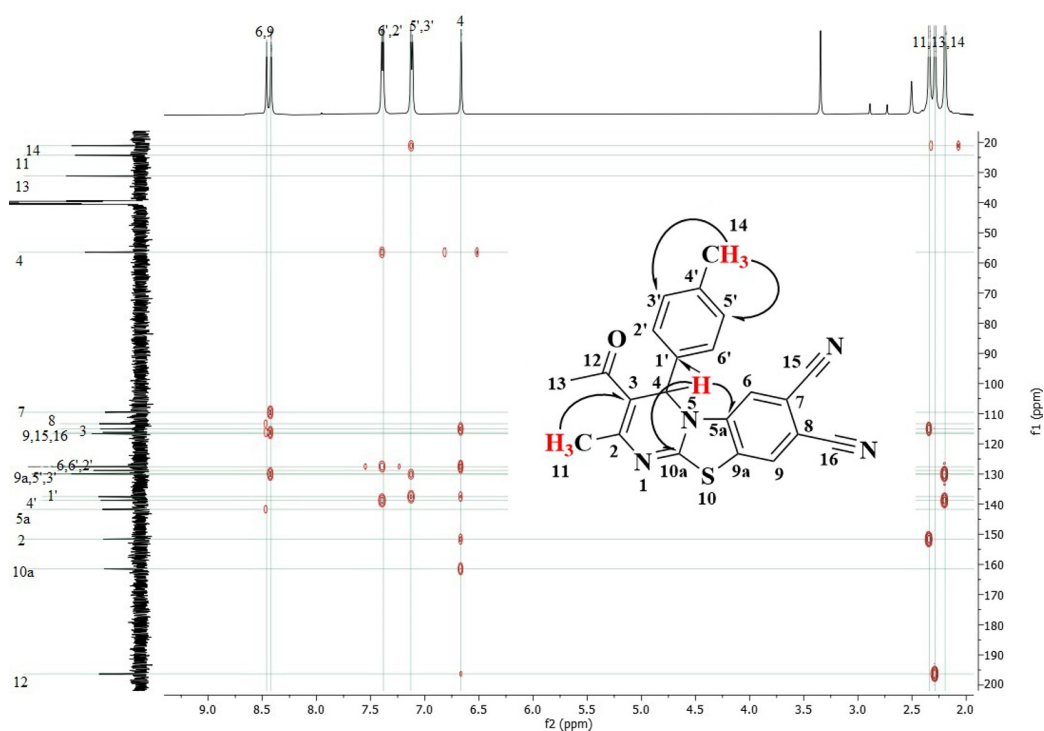


Fig. 5. ^1H - ^{13}C HMBC spectrum and scheme of key correlations of compound **5b**

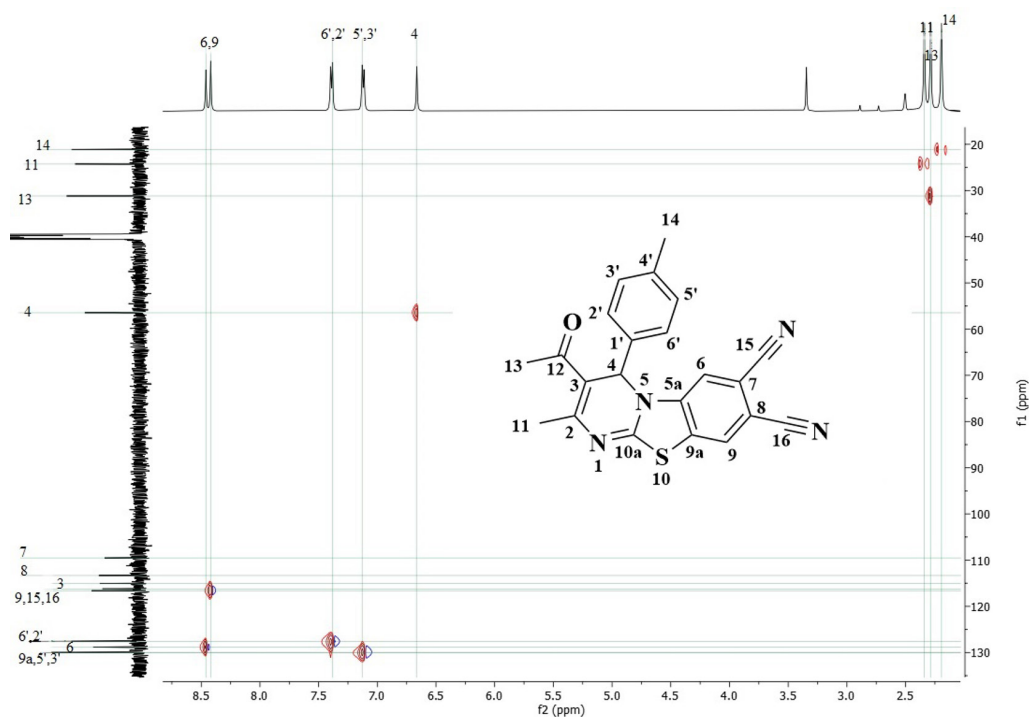


Fig. 6. ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of compound **5b**

is somewhat lower [11]. The presence of an acetyl group in the structure of target compounds **5a–i** (Fig. 4) opens up wide possibilities for obtaining more complex structures on their basis, in particular, chalcones, oxazole and pyrazole derivatives [13].

The reported study was funded by Government of the Yaroslavl region, project number 5HII-2024.

References

- [1] Kumbhare R.M., Kumar K.V., Ramaiah M.J., Dadmal T., Pushpavalli S.N.C.V.L., Mukhopadhyay D., Divya B., Devi T.A., Kosurkar U., Pal-Bhadra M. Synthesis and biological evaluation of novel Mannich bases of 2-arylimidazo[2,1-b]benzothiazoles as potential anti-cancer agents. *Eur. J. Med. Chem.* 2011. Vol. 46(9). P. 4258–4266.
- [2] Sharma P.K., Kumar M., Mohan V. Synthesis and antimicrobial activity of 2*H*-pyrimido[2,1-b]benzothiazol-2-ones. *Res. Chem. Intermed.* 2010. Vol. 36. P. 985–993.
- [3] Ali R., Siddiqui N. Biological Aspects of Emerging Benzothiazoles: A Short Review. *Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 2013. P. 345198.
- [4] Suresh A.J., Bharathi K., Surya P.R. Design, synthesis, characterization and biological evaluation of some novel benzothiazole derivatives as anti tubercular agents targeting glutamine synthetase-I. *J. Pharm. Chem. Biol. Sci.* 2018. Vol. 5(4). P. 312–319.
- [5] Azzam R. A., Elgemeie G. H., Osman R. R. Synthesis of novel pyrido[2,1-b]benzothiazole and *N*-substituted 2-pyridylbenzothiazole derivatives showing remarkable fluorescence and biological activities. *J. Mol. Struct.* 2020. Vol. 1201. P. 127194.

- [6] Bhoi M.N., Mayuri A.B., Patel H.D. Synthetic strategies for fused benzothiazoles: past, present, and future. *Synth. Commun.* 2014. Vol. 44(17). P. 2427–2457.
- [7] Sahu P.K., Sahu P.K., Gupta S.K., Thavaselvam D., Agarwal D.D. Synthesis and evaluation of antimicrobial activity of 4*H*-pyrimido[2,1-*b*]benzothiazole, pyrazole and benzylidene derivatives of curcumin. *Eur. J. Med. Chem.* 2012. Vol. 54. P. 366–378.
- [8] Sahu P.K., Sahu P.K., Lal J.D. Thavaselvam, D.D. Agarwal. A facile green synthesis and in vitro antimicrobial activity 4*H*-pyrimido[2,1-*b*][1,3]benzothiazole derivatives using aluminum trichloride under solvent free conditions. *Med Chem Res.* 2012. Vol. 21. P. 3826–3834.
- [9] Ghorbani-Choghamarani A., Taghipour T., Azadi G. One-pot, Green and Efficient Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1*H*)-ones or Thiones Catalyzed by Citric Acid. *J. Chin. Chem. Soc.* 2013. Vol. 60(10). P. 1202–1206.
- [10] Baklagin V.L., Bukhalin V.V., Molchanova K.V., Abramov I.G. Improved method for preparation of 4,5-dichlorophthalonitrile and synthesis of 4-chloro-5-(*R*-amino)phthalonitriles on its basis. *From chemistry towards technology.* 2024. Vol. 5(2). P. 91–100.
- [11] Chirkova Zh.V., Tukhvatshin R. Sh., Filimonov S.I., Ivanovskii S.A., Abramov I.G., Firgang S.I., Stashina G.A., Suponitsky K. Yu. Synthesis of 7,8-dicyanopyrimido[2,1-*b*][1,3]benzothiazoles. *Mendeleev Commun.* 2013. Vol. 23(4). P. 215–216.
- [12] Hemeda L.R., El Hassab M.A., Abdelgawad M.A., Khaleel E.F., Abdel-Aziz M.M., Binjubair F.A., Al-Rashood S.T., Eldehna W.M., El-Ashrey M.K. Discovery of pyrimidine-tethered benzothiazole derivatives as novel anti-tubercular agents towards multi-and extensively drug resistant *Mycobacterium tuberculosis*. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2023. Vol. 38(1). P. 2250575.
- [13] El-Hamouly W.S., Amine K.M., Tawfik H.A., Dawood D.H., Moharam M.E. Synthesis and antimicrobial activity of new 3,4-dihydropyrimidinones. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 2011. Vol. 2(4). P. 1054–1062.

EDN: EVFSSF

УДК 541. 122: 538. 214

Synthesis of Nanocrystalline Complex Oxide $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ with a Pyrochlore Structure

Kristina N. Parshukova^{a*}, Roman I. Korolev^a,
Boris A. Makeev^b and Nadezhda A. Zhuk^a

^a*Syktvykar State University
Syktvykar, Russian Federation*

^b*Institute of Geology of the Komi Science Center UB RAS
Syktvykar, Russian Federation*

Received 15.06.2024, received in revised form 09.06.2025, accepted 10.06.2025

Abstract. Using the Pechini method, a phase-pure and highly dispersed complex oxide $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ (space group Fd-3m, $a=10.5348(5)$ Å) with a pyrochlore structure was synthesized. At a synthesis temperature of 1050 °C, highly porous ceramics are formed with an average crystallite grain size of 41 nm according to X-ray diffraction data. The results of elemental mapping indicate a uniform distribution of atoms of transition elements in the sample, and X-ray energy dispersive analysis showed that the chemical composition of the synthesized sample corresponded to the specified theoretical composition. The formation of the pyrochlore phase proceeds through the formation of of an intermediate phase – bismuth orthotantalate of the orthorhombic modification, the content of which decreases with increasing heat treatment temperature from 16 (850 °C) to 2 mol.% (950 °C).

Keywords: pyrochlore, highly dispersed ceramics, sol-gel synthesis, bismuth tantalate

Citation: Parshukova K. N., Korolev R. I., Makeev B. A., Zhuk N. A. Synthesis of Nanocrystalline Complex Oxide $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ with a Pyrochlore Structure. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 183–192. EDN: EVFSSF



Синтез нанокристаллического сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ со структурой пирохлора

К. Н. Паршукова^а, Р. И. Королев^а,
Б. А. Макеев^б, Н. А. Жук^а

^аСыктывкарский государственный университет
Сыктывкар, Российская Федерация
^бИнститут геологии Коми НЦ УрО РАН
Сыктывкар, Российская Федерация

Аннотация. Методом Печини из оксидных прекурсоров синтезирован высокодисперсный сложный оксид $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ (пр.гр. Fd-3m, $a=10.5348(5)$ Å) со структурой пирохлора. При температуре синтеза 1050 °C образуется высокопористая керамика со средним размером зерен кристаллитов 41 нм, согласно данным рентгеновской дифракции. Результаты элементного картирования свидетельствуют о равномерном распределении атомов переходных элементов в образце, а рентгеновский энергодисперсионный анализ показал соответствие химического состава синтезированного образца заданному теоретическому составу. Формирование фазы пирохлора протекает через образование промежуточной фазы – ортотанталата висмута ромбической модификации, содержание которой с увеличением температуры термообработки уменьшается от 16 (850 °C) до 2 мол.% (950 °C).

Ключевые слова: пирохлор, высокодисперсная керамика, золь-гель метод, танталат висмута.

Цитирование: Паршукова К. Н., Королев Р. И., Макеев Б. А., Жук Н. А. Синтез нанокристаллического сложного оксида $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ со структурой пирохлора. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 183–192. EDN: EVFSSF

Introduction

Oxide bismuth-containing pyrochlores, due to their excellent dielectric properties, are promising as dielectrics for tunable microwave dielectric components and devices for microwave applications [1–3]. The flexibility of the crystal structure of pyrochlores to cation substitutions and vacancies in the anion sublattice allows one to significantly vary the chemical composition of compounds and obtain various combinations of compositions with a wide range of physicochemical properties [4]. Currently, the efforts of researchers are focused on searching for new representatives of the pyrochlore family; multielement pyrochlores and pyrochlores with an oxygen-free or mixed type anion sublattice are attracting special attention [5–7]. Nickel and cobalt-containing pyrochlores based on bismuth niobate and tantalate have a wide concentration range of composition homogeneity and have proven themselves as promising dielectrics [8–10]. Variation in the ratio of atoms in cationic sublattices affects the microstructure of ceramics and the electrical characteristics of bismuth-containing pyrochlores. As early studies have shown [11], pyrochlores based on bismuth tantalate, doped with transition elements, predominantly have a porous grain microstructure. The porous microstructure of ceramics negatively affects the dielectric parameters of pyrochlores. As a rule, ceramics exhibit

high adsorption capacity with respect to atmospheric moisture, exhibit low dielectric constants and high dielectric losses [2]. The synthesis of dielectric ceramics is mainly carried out by the solid-phase reaction method. The solid-phase synthesis method makes it possible to obtain low-porosity dense ceramics with high dielectric constants and low loss tangent values. A recognized disadvantage of the solid-phase synthesis method is the multi-stage nature of high-temperature heat treatment of samples with intermediate homogenization of the composition in order to achieve a uniform distribution of the components of the reaction mixture. Co-precipitation methods and the sol-gel synthesis method make it possible to homogenize mixtures at the molecular level and reduce the temperature of ceramic synthesis; however, they are labor-intensive and require the use of auxiliary reagents [12,13]. Reports on variants of the sol-gel method for multicomponent pyrochlores based on bismuth tantalate are few. The widespread use of wet chemistry methods for the synthesis of complex tantalates is hampered by the labor-intensive and time-consuming procedure of dissolving tantalum (V) oxide, and working with salts requires an anhydrous inert atmosphere or the use of organic solvents. A variation of the sol-gel synthesis method is the Pechini method, based on the dissolution of cationic precursors in aqueous solutions of citric acid for the synthesis of soluble citrate complexes, which promotes complete mixing of salts and avoids the separation of components at subsequent stages of synthesis. When the reaction mixture is heated, ethylene glycol and citric acid enter into a polycondensation reaction to form a polymer gel with molecules of citrate complexes included in it. Subsequent heat treatment promotes oxidation and pyrolysis of the polymer matrix, which results in the formation of an X-ray amorphous oxide precursor, the high-temperature calcination of which leads to the synthesis of a homogeneous and highly dispersed sample with a large specific surface area. The presented work demonstrates the possibility of synthesizing multielement oxide pyrochlores based on bismuth tantalate using the citrate method using the example of the synthesis of $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ oxide. The advantage of the synthesis by the Pechini method was the production of a nanocrystalline oxide with a nominally specified chemical composition.

Experimental part

The precursors for the synthesis of the $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ sample using the Pechini method were oxides of bismuth (III), tantalum (V), nickel (II) and cobalt (II, III) taken in stoichiometric quantities and of analytical grade. Concentrated solutions of hydrochloric and sulfuric acids of chemical grade. used to dissolve precursor samples. Reagent grade citric acid and ethylene glycol. used to form cationic complexes and form a polymer gel. X-ray amorphous powder of oxide precursors, obtained as a result of ashing the reaction mixture at 350 °C, was finely ground in an agate mortar for one hour, then the mixture was pressed into disk-shaped compacts and calcined in four stages at temperatures of 650, 850, 950 and 1050 °C for 15 hours. After each calcination, the samples were carefully homogenized and pressed back into disk shape to ensure tight contact and interaction of the ceramic grains. The phase composition of the images was studied by X-ray phase analysis. X-ray data were collected using a Shimadzu 6000 X-ray diffractometer (CuK α radiation; $2\theta = 10\text{--}80^\circ$; scanning speed 2.0°/min). The study of the microstructure of the preparations and elemental mapping was carried out using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (Tescan VEGA 3LMN scanning electron microscope, INCA Energy 450 energy-dispersive spectrometer). The unit cell parameters of pyrochlores were calculated using the CSD software package [14].

Results and discussion

To synthesize the $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ sample using the Pechini method, we used analytical grade oxides of bismuth (III), tantalum (V), nickel (II) and cobalt (II, III) taken in stoichiometric quantities. Tantalum (V) oxide, pre-calcined at 1100 °C, was dissolved by heating in a concentrated solution of sulfuric acid for several days. The remaining oxides are dissolved in a concentrated solution of hydrochloric acid, which suppresses the hydrolysis of bismuth (III) cations. The resulting solutions were combined and citric acid and ethylene glycol were added to the reaction mixture in the molar ratio $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7): n(\text{Bi}^{3+}+\text{Co}^{2,3+}+\text{Ta}^{5+}+\text{Ni}^{2+})=1$ и $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7): n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)=1.7$ [12,15]. Photographs illustrating the main stages of sample preparation are shown in Fig. 1. The red-brown reaction mixture was evaporated first to a viscous suspension, and then to obtain a dry graphite-colored mass (Fig. 1), pyrolysis of which was carried out at a temperature of 350 °C for 4 hours in muffle furnace. The resulting amorphous powder was finely ground in an agate mortar for one hour, the mixture was pressed into disk-shaped compacts and calcined in four stages at temperatures of 650, 850, 950, 1050 °C to obtain a phase-pure sample.

The phase composition of samples calcined at temperatures of 850, 950 and 1050 °C for 15 hours was controlled by X-ray phase analysis. As Fig. 2 shows, the sample calcined at 850 °C is non-single-

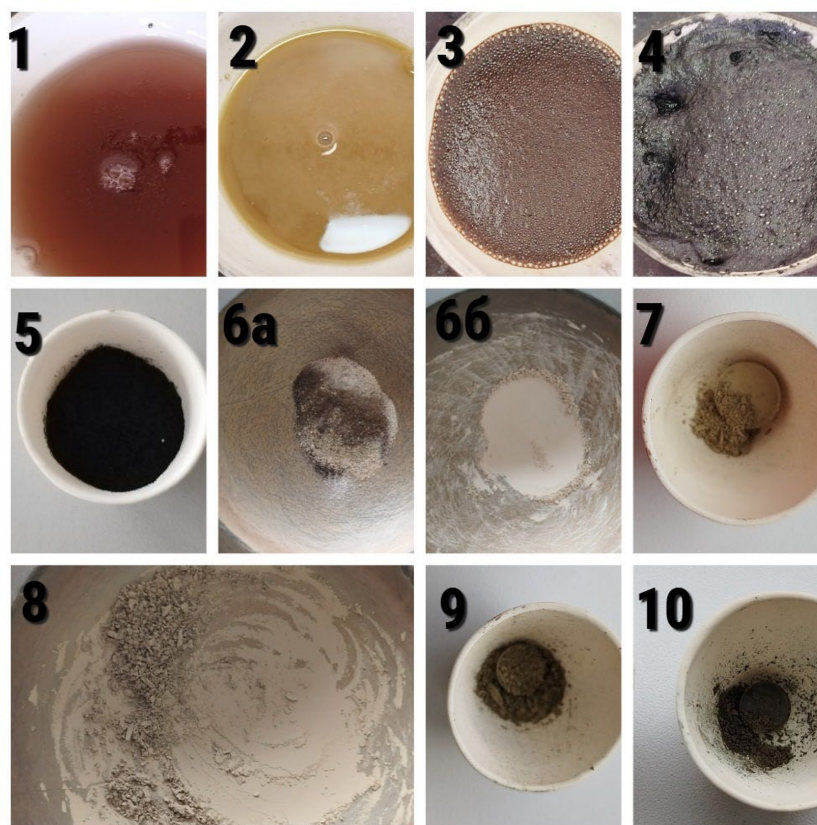


Fig. 1. Photographs of the $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ sample during synthesis (1 – initial solution obtained by mixing all precursors; 2–4 – evolution of the solution during evaporation; 5 – dry residue after evaporation of the solvent; 6 – sample after calcination at temperature 350 °C in the initial state (a) and homogenized (b); 7 – sample calcined at 650 °C (8); at 950 °C (9)

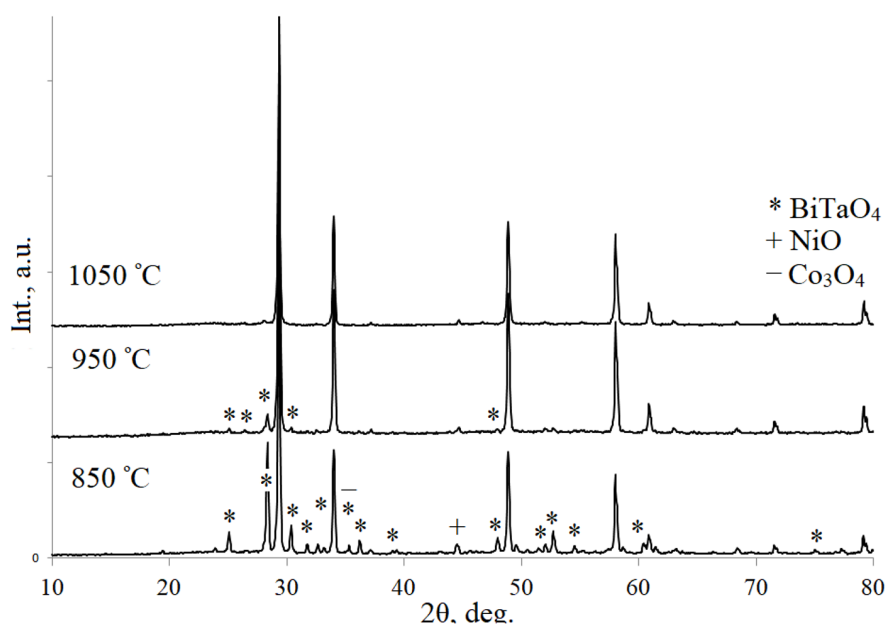


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ sample calcined at temperatures of 850, 950 and 1050 °C

phase and contains an impurity phase – orthorhombic bismuth orthotantalate BiTaO_4 (space group $Pnna$) [16] in an amount of 16 mole percent.

Increasing the calcination temperature of the sample to 950 °C led to a decrease in the impurity content to 2 mol.%, and calcination at 1050 °C contributed to the formation of almost single-phase and well-crystallized pyrochlore, as evidenced by narrow peaks in the X-ray diffraction pattern. It is interesting to note that the phase formation of pyrochlore proceeds through the formation of an intermediate phase, BiTaO_4 , as in the case of the solid-phase synthesis method [17]. In this case, it should be expected that the reaction of pyrochlore synthesis consists of a high-temperature interaction of bismuth orthotantalate with precursors – oxides of transition elements. As follows from the experimental data, the synthesis of the pyrochlore phase is carried out at a temperature of 850 °C and above. The average crystallite size, determined by X-ray diffraction using the Scherer formula, increases slightly from 38 (850 °C) to 41 nm (1050 °C) depending on the sintering temperature. Meanwhile, larger crystallite grains with average longitudinal sizes in the ranges of 0.1–1.0 μm (850 °C), 0.5–2 μm (950 °C) and 2–4 μm (1050 °C) were recorded using a scanning electron microscope (SEM). This fact indicates that the crystallites in the microphotographs (Fig. 3), the samples are characterized by a porous, loose microstructure, despite high-temperature calcination at 1050 °C, which is formed by partially fused crystallites of an oblong shape. As the calcination temperature increases, the ceramic grains become larger and partially coalesce to form a network structure.

It is interesting to note that, according to SEM data, the grain size of crystallites of ceramics synthesized by the solid-phase method is 0.5–2 μm (Fig. 4). The microstructure is porous, formed by partially fused ceramic grains. As Figures 3 and 4 show, the differences in the microstructure of

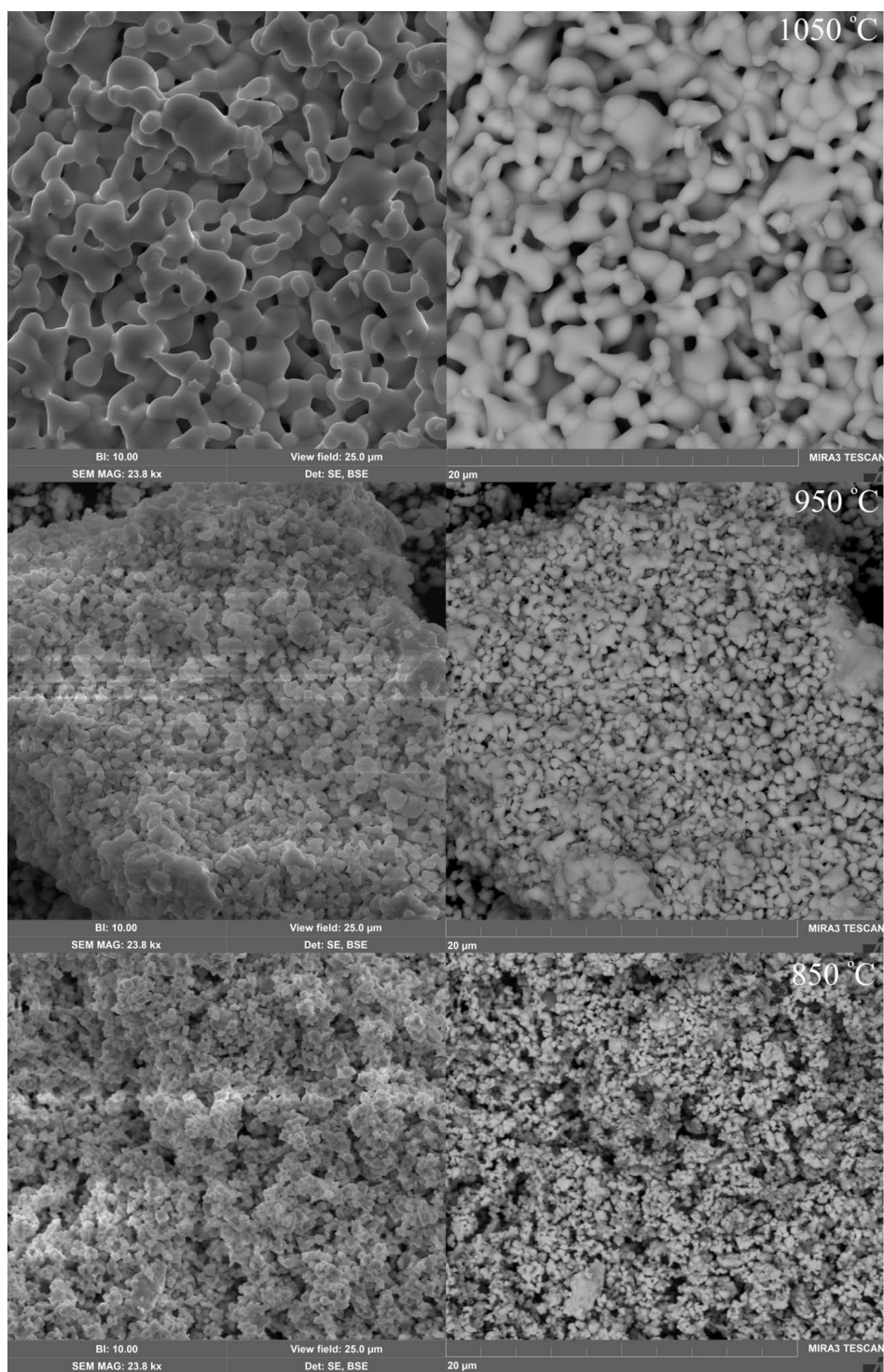


Fig. 3. Microstructure of the $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ sample, synthesized by the Pechini method and calcined at 850, 950 and 1050 °C

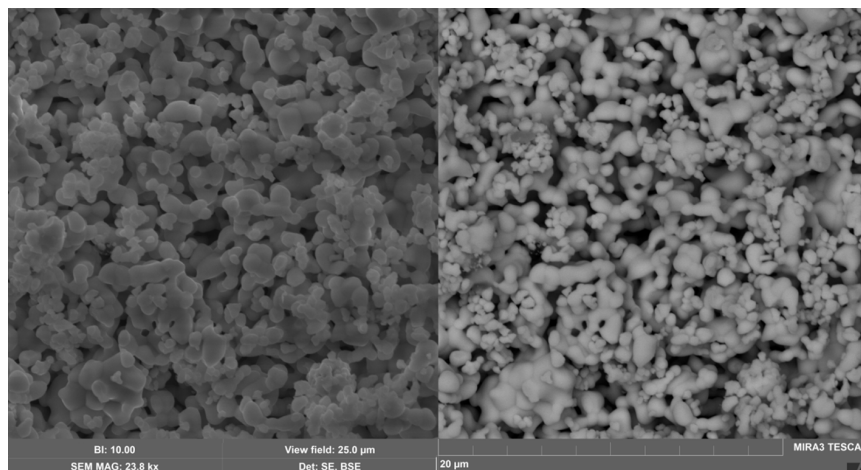


Fig. 4. Microstructure of the $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ sample, synthesized by the solid-phase reaction method at 1050 °C

ceramics obtained by different methods are that for the sample synthesized by the Pechini method, enlargement and the greatest fusion of crystallite grains are observed with a tendency to reduce the porosity of the sample.

The unit cell parameter of the pyrochlore phase in samples calcined in the temperature range of 850–1050 °C decreases slightly from 10.5353(3) (850 °C) to 10.5348(5) Å (1050 °C), which is associated with the production of a well-crystallized sample of a given stoichiometry. The unit cell parameter of the $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ sample, synthesized by the solid-phase method at 1050 °C, is comparable to the cell parameter for pyrochlore obtained by the sol-gel method and is equal to 10.5262(5) Å.

The cell constant for $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ practically coincides with the unit cell parameter for nickel-containing pyrochlore based on bismuth tantalate $\text{Bi}_2\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (10.5343 Å) [18]. It is close to the parameter for mixed pyrochlore of the composition $\text{Bi}_2\text{NiTaNbO}_9$ (space group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}:2$, $a = 10.53242(3)$ Å, $Z=8$) [18]. It coincides with the values of the cell parameters for $\text{Bi}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ solid solutions ($x \leq 0.7$) [11], which decrease with increasing $x(\text{Ni})$ from 10.5391 ($x=0.3$) to 10.5320 Å ($x=0.7$), due to the difference in ionic radii of magnesium(II) and nickel(II) $R(\text{Ni(II)})_{\text{c.n.-6}} = 0.069$ nm, $R(\text{Mg(II)})_{\text{c.n.-6}} = 0.072$ nm [19]. For comparison, the unit cell parameter for cobalt-containing pyrochlore based on bismuth tantalate $\text{Bi}_{1.49}\text{Co}_{0.8}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.0}$ is 10.54051(3) Å and for $\text{Bi}_{1.6}\text{Co}_{0.8}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7\pm\Delta}$ is 10.5526 (2) Å [9]. A noticeable excess in the unit cell parameter of nickel-cobalt-containing pyrochlore compared to cobalt pyrochlore may be associated with a significant difference in the radii of nickel (II) and cobalt (II) ions ($R(\text{Ni(II)})_{\text{c.n.-6}} = 0.615$ Å, $R(\text{Co(II)})_{\text{c.n.-6}} = 0.745$ Å) [19]. The surface distribution of atoms of elements that make up pyrochlore was studied by the elemental mapping method (Fig. 5). The elemental maps for the sample synthesized at 850 °C show that the chemical composition of pyrochlore is represented by atoms of bismuth, cobalt, nickel, tantalum and oxygen, while the atoms of cobalt, nickel and oxygen are distributed unevenly, and single areas of atomic concentration can be traced.

According to EDS data, the local quantitative composition of the sample calcined at 850 °C deviates from the specified one and is described by the formula $\text{Bi}_{2.00}\text{Co}_{0.58}\text{Ni}_{0.64}\text{Ta}_{2.11}\text{O}_{9+\Delta}$, which may be a consequence of the uneven distribution of transition element ions. Meanwhile, samples heated at 950 and 1050 °C are characterized by a uniform distribution of all elements over the surface of the samples.

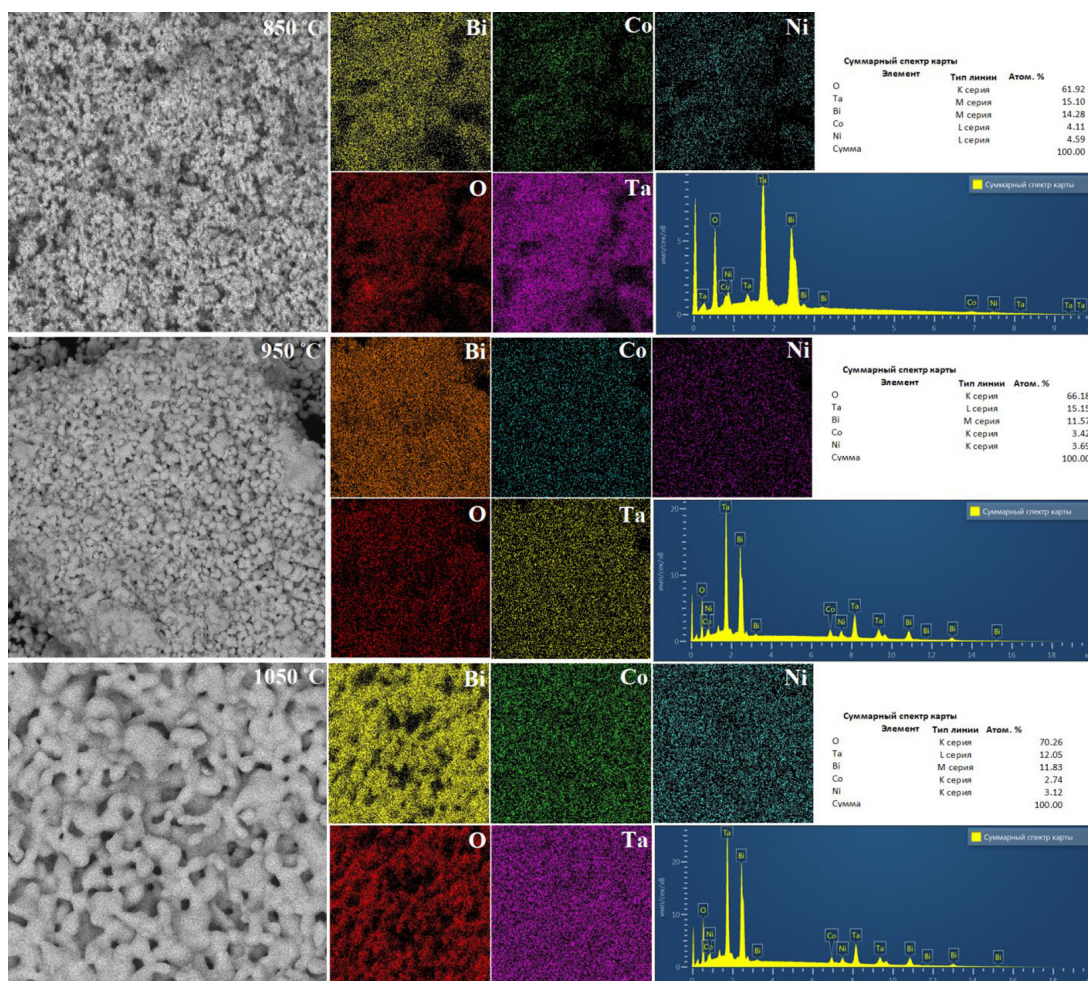


Fig. 5. Maps of elements and EDS spectra of $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ samples synthesized at 850, 950 and 1050 °C

Local elemental analysis of the chemical composition of the sample synthesized at 1050 °C showed that the experimental composition corresponds to the nominally specified one – $\text{Bi}_{2.00}\text{Co}_{0.46}\text{Ni}_{0.53}\text{Ta}_{2.04}\text{O}_{9+\Delta}$. Thus, the synthesis by the Pechini method makes it possible to obtain porous, highly dispersed pyrochlores of a given stoichiometry based on bismuth tantalate at elevated temperatures.

Conclusions

It has been shown that the sol-gel synthesis of complex oxide pyrochlores based on bismuth tantalate is complicated by the low reactivity and refractoriness of tantalum(V) oxide. As a result of the synthesis by the Pechini method, porous, highly dispersed, phase-pure pyrochlore of a given stoichiometry was obtained. The unit cell parameter of pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ (space group $Fd-3m$) is 10.5348(5) Å, and the size of the ceramic grains, estimated by X-ray diffraction, does not exceed 41 nm. The chemical composition of the synthesized oxide corresponds to the nominal composition according to X-ray energy dispersive spectroscopy. The phase formation of pyrochlore proceeds through the formation of the intermediate phase of bismuth orthotantalate BiTaO_4 .

References

- [1] Pandey J., Shrivastava V., Nagarajan R. Metastable $\text{Bi}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with Pyrochlore-like Structure: Stabilization, Oxygen Ion Conductivity, and Catalytic Properties. *Inorg. Chem.* 2018, 57, 13667–13678.
- [2] Cann D.P., Randall C.A., and Shrout T.R. Investigation of the Dielectric Properties of Bismuth Pyrochlore. *Sol. St. Commun.* 1996, 7, 529–534.
- [3] Giampaoli G., Siritanon T., Day B., Li J., Subramanian M. A. Temperature in-dependent low loss dielectrics based on quaternary pyrochlore oxides. *Prog. Solid State Chem.* 2018, 50, 16–23.
- [4] Subramanian M. A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide pyrochlores – a review. *Prog. Sol. St. Chem.* 1983, 15, 55–143.
- [5] Parshukova K.N., Rylchenko E.P., Muravyev V.A., Badanina K.A., Makeev B.A., Korolev R.I., Zhuk N.A. Synthesis of multicomponent compounds with a pyrochlore structure. *Glass and ceramics.* 2022, 95, 34–39.
- [6] Teng Z., Zhu L., Tan Y., Zeng S., Xia Y., Wang Y., Zhang H.. Synthesis and structures of high-entropy pyrochlore oxides. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020, 40, 1639–1643.
- [7] Reig-i-Plessis D., Hallas A. M. Frustrated magnetism in fluoride and chalcogenide pyrochlore lattice materials. *Phys. Rev. Materials.* 2021, 5, 030301.
- [8] Valant M. Dielectric Relaxations in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ Cubic Pyrochlores. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92, 955–958.
- [9] Zhuk N. A., Krzhizhanovskaya M. G., Sekushin N. A., Sivkov D. V., Abdurakhmanov I. E. Crystal structure, dielectric and thermal properties of cobalt doped bismuth tantalate pyrochlore. *J. Mater. Res. Technol.* 2023, 2, 1791–1799.
- [10] Liang K., Gao L., Fang Z., Liu Z., Guan Z., Chen H., Zhang J. Effects of Ni^{2+} substitution on the structure and dielectric properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ cubic pyrochlores. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2021, 41, 3425–3431.
- [11] Zhuk N.A., Krzhizhanovskaya M.G., Sekushin N.A., Kharton V.V., Koroleva A.V., Nekipelov S.V., Sivkov D.V., Sivkov V.N., Makeev B.A., Lebedev A.M., Chumakov R.G., Kovalenko S. Y. Novel Ni-Doped Bismuth–Magnesium Tantalate Pyrochlores: Structural and Electrical Properties, Thermal Expansion, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectra. *ACS Omega.* 2021, 6, 23262–23273.
- [12] Solopan S.A., Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L. $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ solid solutions: solid-phase and sol-gel syntheses and characterization. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008, 53(2), 157–163.
- [13] Il'ina E.A., Lyalin E.D., Antonov B.D., Pankratov A. A. Lithium-conducting solid electrolytes synthesized by the sol-gel method in the system $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - \text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. *Russ. J. Appl. Chem.* 2019, 92(12), 1657–1663.
- [14] Akselrud L.G., Grun Yu.M., Zavalii P. Yu., Pecharskii V.K., Fundamenskii V.S. CSD Universal Program for Single Crystal and/or Powder Structure Data Treatment. *Coll. Abstr. XII Europ. Crystallogr. Meet.* 1989, 3, 155.
- [15] Medvedev D.A., Pikalova E. Y., Demin A. K., Khrustov A. K., Nikolaenko V.R., Nikonov I. V., Malkov V.B., Antonov B.D. Nanostructured composite materials of cerium oxide and barium cerate. *Russ. J. Phys. Chem.* 2013, 87(2), 270–277.
- [16] Zhou D., Fan X.-Q., Jin X.-W., He D.-W., Chen G.-H. Structures, Phase Transformations, and Dielectric Properties of BiTaO_4 Ceramics. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 11979–11986.

- [17] Rylchenko E. P., Makeev B. A., Sivkov D. V., Korolev R. I., Zhuk N. A. Features of phase formation of pyrochlore-type $\text{Bi}_2\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$. *Letters on Materials* 202, 12(4s), 486–492.
- [18] Zhuk N. A., Krzhizhanovskaya M. G., Koroleva A. V., Kharton V. V., Sekushin N. A. Thermal Expansion, XPS Spectra, and Structural and Electrical Properties of a New $\text{Bi}_2\text{NiTa}_2\text{O}_9$ Pyrochlore. *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60(7). P. 4924–4934.
- [19] Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A.* 1976. Vol. 32. P. 751–767.

EDN: AVBSZM

УДК 544.476.2; 544.431.22

Kinetic Modeling of Methane Peroxide Oxidation Process in the Presence of Fe- and Cu-Containing Zeolites with ZSM-5 Structure

Vadim V. Boltenkov^{a*}, Oxana P. Taran^{a, b},
Nikolay V. Gromov^a and Valentin N. Parmon^a

^a *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

^b *Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 07.05.2025, received in revised form 22.05.2025, accepted 29.05.2025

Abstract. This study presents an investigation into the peroxide oxidation of methane under mild conditions using ZSM-5 zeolite catalysts modified with iron and copper through kinetic modeling. The focus is on elucidating the effect of active site structure and the interaction mechanism of reactants with the catalyst surface on the efficiency and selectivity of the process. It is shown that copper introduction increases the total number of active sites and enhances methane conversion, although iron demonstrates higher intrinsic activity for methane activation due to differences in sorption and reactivity. An extended kinetic scheme comprising nine elementary steps involving major and intermediate reaction products was developed. A system of differential equations was proposed to describe the reaction kinetics, with parameters derived from experimental data, theoretical estimations, and literature values. The analysis revealed that methane solubility, catalyst surface sorption behavior, and competitive adsorption of reactants on active sites are critical factors influencing the reaction pathway. Simulations performed in Mathcad demonstrated good agreement between model predictions and experimental data, confirming the validity of the proposed kinetic approach. The proposed model provides a useful framework for predicting the behavior of similar catalytic systems and optimizing reaction parameters for transition metal-based zeolite oxidation processes.

Keywords: peroxide oxidation, methane, formic acid, methanol, ZSM-5 zeolites, kinetic modeling.

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (state assignment of the Institute of Catalysis SB RAS, project no. FWUR-2024–0036).

© 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: vadim_boltenkov@catalysis.ru

Citation: Boltenev V. V., Taran O. P., Gromov N. V. and Parmon V. N. Kinetic Modeling of Methane Peroxide Oxidation Process in the Presence of Fe- and Cu-Containing Zeolites with ZSM-5 Structure J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 193–204. EDN: AVBSZM



Кинетическое моделирование процесса пероксидного окисления метана в присутствии Fe- и Cu-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5

В. В. Болтенков^а, О. П. Таран^{а, б},
Н. В. Громов^а, В. Н. Пармон^а

^аФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»

Российская Федерация, Новосибирск

^бСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. В настоящей работе представлены результаты исследования процесса пероксидного окисления метана в мягких условиях с использованием цеолитных катализаторов ZSM-5, модифицированных ионами железа и меди, методом кинетического моделирования процесса. Основное внимание уделено изучению влияния структуры активных центров и механизма взаимодействия реагентов с поверхностью катализатора на эффективность и селективность процесса. Показано, что введение меди увеличивает общее количество активных центров и способствует повышению степени превращения метана, однако медь как центр активации по эффективности уступает железу, что обусловлено различиями в сорбционных свойствах и реакционной способности. Для описания поведения системы предложена уточнённая кинетическая схема, включающая девять стадий с участием основных и промежуточных продуктов реакции. Построена система дифференциальных уравнений, параметры которой получены на основе экспериментальных данных, а также теоретических и литературных оценок. Проведён анализ ключевых параметров, влияющих на кинетику процесса, включая скорость растворения метана, сорбционные характеристики катализатора и конкуренцию между молекулами реагентов за активные центры. Расчёты, выполненные с помощью программного обеспечения Mathcad, показали хорошее соответствие между моделью и экспериментальной кинетикой, что подтверждает корректность выбранного подхода. Разработанная модель может быть использована для прогнозирования поведения аналогичных систем и оптимизации параметров окисления на основе переходных металлов в цеолитной матрице.

Ключевые слова: пероксидное окисление, метан, муравьиная кислота, метанол, цеолиты ZSM-5, кинетическое моделирование.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание Института катализа СО РАН, проект № FWUR-2024–0036).

Цитирование: Болтенков В.В., Таран О.П., Громов Н.В., Пармон В.Н. Кинетическое моделирование процесса пероксидного окисления метана в присутствии Fe- и Cu-содержащих цеолитов со структурой ZSM-5. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 193–204. EDN: AVBSZM

Введение

Метан, основной компонент природного газа, используется преимущественно в качестве топлива в энергетике и перерабатывается методом каталитической паровой конверсии в синтез-газ [1]. Главным препятствием для расширения его химической функционализации является высокая энергоёмкость существующих промышленных процессов [2]. Молекула метана (CH_4) химически инертна, а энергия диссоциации одной связи C-H составляет 440 кДж/моль [3].

В то же время живая природа демонстрирует эффективный пример селективного окисления метана в мягких условиях на ферментах из группы метанмонооксигеназ (ММО) [2]. Природные ферментативные процессы вдохновляют исследователей к разработке катализаторов, имитирующих активные центры для активации метана в мягких условиях [4–6]. В последние годы внимание исследователей привлекают цеолитные каталитические системы, содержащие переходные металлы (железо и медь), благодаря их потенциалу в функционализации метана. Такие системы показали эффективность в газофазном окислении метана с использованием оксида азота (I) в качестве окислителя [1, 7], а также в пероксидном окислении ряда органических субстратов, таких как фенол и муравьиная кислота, в мягких условиях [8, 9].

В пионерской работе Хатчингса и его коллег [10] систематически исследовано пероксидное окисление метана на железо- и медьсодержащих цеолитах. Авторы предложили модель биядерного железосодержащего активного центра для пероксидного окисления. Предложенный авторами маршрут реакции не учитывает все экспериментально наблюдаемые продукты реакции и возможные параллельные пути. Последующие работы ряда научных групп посвящены более детальным исследованиям механизма превращения интермедиатов [11–15]. Однако в этих работах авторы изучали механизм процесса лишь на отдельных стадиях. Анализ литературы выявил ряд фундаментальных вопросов о рассматриваемом процессе, например, необходимо установить взаимосвязи между структурой активного центра металлсодержащего цеолита и его каталитической активностью [14–20]. Кинетическое моделирование процесса пероксидного окисления метана является важным направлением исследований, дающим возможность ответить на эти вопросы. Кинетические модели позволяют получить информацию о стадиях, определяющих скорость реакции, а также соотношении скоростей последовательных и параллельных маршрутов реакции.

Целью данной работы является разработка кинетической модели процесса пероксидного окисления метана на Fe- и Cu-содержащих цеолитных катализаторах со структурой ZSM-5 с использованием экспериментальных данных и методов математического моделирования, необходимой для оптимизации дизайна катализаторов и условий её реакции, повышения эффективности и селективности функционализации метана. Использование биомиметических принципов и передовых методов кинетического моделирования откроет путь к созданию инновационных, ресурсосберегающих технологий переработки метана для химической и энергетической отраслей промышленности [2, 21].

Материалы и методы

Катализаторы. В работе использовали немодифицированный коммерческий (Новосибирский завод химконцентратов) цеолит Fe-ZSM-5–17, содержащий 0,09 масс.% Fe. Катализатор Cu-ZSM-5–17 готовили из исходного цеолита Fe-ZSM-5–17 методом ионного обмена с раствором ацетата меди (II). Готовый катализатор содержал 0,09 масс.% Fe, 1 масс.% Cu [18, 19].

Исследование катализаторов в процессе пероксидного окисления метана и интермедиатов данного процесса. Каталитическое окисление метана осуществляли в автоклаве (объем 450 мл), изготовленном из сплава Хастеллой (AMAR, India), с интенсивным перемешиванием (1500 об/мин) при помощи пропеллерной мешалки на магнитном приводе [18, 19]. Каталитическое окисление интермедиатов реакции проводили в стеклянном реакторе (объем 100 мл) с интенсивным перемешиванием (500 об/мин) при помощи магнитной мешалки и покрытого тефлоном магнитного якорька. Эксперименты проводили при 50 °С, давлении в системе (для автоклава) 30 атм, объеме раствора 80 мл, навеске катализатора 216 мг, концентрации H_2O_2 1 М.

Состав газовой фазы определяли на газовом хроматографе Кристалл 5000.2 (Хроматек, Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором, метанатором и колонкой 2 м × 2 мм, заполненной сорбентом Карбоксен 1000. Состав жидкой фазы анализировали методами ГХ, ВЭЖХ и ЯМР. Содержание метанола определяли методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.2, оснащенном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой ZB-FFAP (Phenomenex, США), 50 м × 0.32 мм × 0.50 мкм (толщина пленки). Концентрацию муравьиной кислоты определяли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Миллихром А02 (Институт хроматографии «ЭкоНова», Россия), оснащенном спектрометрическим детектором ($\lambda=210$ нм) и ионообменной колонкой Диасфер-250ПА, 2 мм × 75 мм. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C продуктов в реакционных растворах регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE-400.

Результаты и обсуждения

В качестве каталитических систем в настоящей работе выбраны цеолиты со структурой ZSM-5 и силикатным модулем 17, исследованные в реакции пероксидного окисления метана ранее и показавшие высокую каталитическую активность [19]. Процесс пероксидного окисления метана в присутствии цеолитов Fe-ZSM-5–17 и Cu-ZSM-5–17 (рис. S 1), а также физико-химические свойства данных катализаторов подробно обсуждались в работе [19].

Уточнение кинетической схемы пероксидного окисления метана. Схема реакции, предложенная в работе [19], не в полной мере отражает сложность процесса пероксидного окисления метана. Как было установлено в наших предыдущих работах [18, 19], а также в исследованиях других авторов [10, 11, 13], активация метана возможна исключительно на поверхности катализатора на активных центрах, содержащих атомы Fe и Cu. В связи с этим необходимо учитывать процессы активации активных центров на поверхности катализатора и последующее взаимодействие активированных центров с молекулами метана.

Важной стадией процесса является конкурентная адсорбция метана на тех же активных центрах катализатора, которые участвуют в активации пероксида водорода. Данное заключение сделано на основе экспериментальных фактов, ранее описанных в [18]. В указанной работе в присутствии метана обнаружено значительное снижение конверсии как пероксида водорода

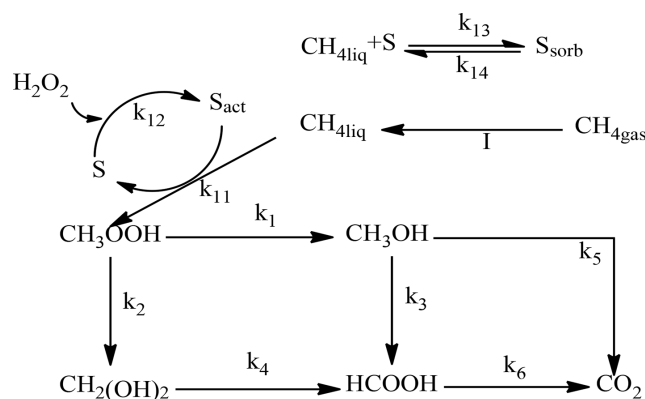


Рис. 1. Уточненная кинетическая схема реакции пероксидного окисления метана

Fig. 1. Refined kinetic scheme of the methane peroxide oxidation

при его разложении на цеолитном катализаторе, так и целевых продуктов – метанола и муравьиной кислоты – в процессе их пероксидного каталитического окисления.

С учетом указанных фактов нами предложена уточненная кинетическая схема пероксидного окисления метана (рис. 1), которая отражает как превращения метана и промежуточных продуктов реакции, так и роль активных центров катализатора в данных процессах.

На первом этапе происходит растворение метана в реакционной смеси со скоростью I , лимитируемое достижением равновесной концентрации растворенного метана. Далее растворенный метан вступает в реакцию с активированным активным центром S_{act} по «ударному механизму», что приводит к образованию метилгидропероксида (CH_3OOH) и регенерации неактивированных центров S . Активация центров S происходит под действием пероксида водорода (H_2O_2). Параллельно протекает обратимая сорбция молекул метан на неактивированных центрах S с образованием адсорбированного комплекса S_{sorb} , препятствующего протеканию целевого процесса. Метилгидропероксид далее превращается по параллельным путям: в метиленгликоль ($CH_2(OH)_2$) и в метанол (CH_3OH). Метанол может окисляться до муравьиной кислоты ($HCOOH$) и далее до CO_2 , тогда как метиленгликоль последовательно превращается в муравьиную кислоту, которая также окисляется до CO_2 . Важно отметить, что в предложенной кинетической схеме не учитывается взаимодействие промежуточных продуктов пероксидного окисления метана с каталитическими центрами, поскольку предполагается, что их преобразование происходит преимущественно в объеме раствора. Хотя в литературе [18, 26] описана возможность гетерогенного окисления метанола и муравьиной кислоты на поверхности катализатора, в работе принято допущение, что эти процессы протекают либо гомогенно в растворе, либо в режиме быстрой адсорбции-десорбции на активных центрах, и их вкладом в общую кинетику можно пренебречь.

Система дифференциальных уравнений, значения констант скоростей и граничные условия. На основании разработанной уточненной кинетической схемы реакции пероксидного окисления метана (рис. 1) предложена следующая система дифференциальных уравнений для моделирования кинетических кривых, включающая 9 стадий (табл. 1).

Оценка кинетических параметров процесса. Кинетические параметры расходования метана и пероксида водорода в процессе пероксидного окисления метана определялись на основе

Таблица 1. Система дифференциальных уравнений предложенной схемы пероксидного окисления метана
 Table 1. System of differential equations for the proposed scheme of methane peroxide oxidation

(1)	$\frac{d}{dt} \text{CH}_{4\text{liq}} = I \left(1 - \frac{\text{CH}_{4\text{liq}}}{\text{CH}_{4\text{max}}}\right) - k_{11} \cdot \text{CH}_{4\text{liq}} \cdot S_{\text{ak}} - k_{13} \cdot \text{CH}_{4\text{liq}} \cdot S + k_{14} \cdot S_{\text{sorb}}$
(2)	$\frac{d}{dt} \text{H}_2\text{O}_2 = -k_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot S$
(3)	$\frac{d}{dt} S = -k_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot S - k_{13} \cdot \text{CH}_{4\text{liq}} \cdot S + k_{14} \cdot S_{\text{sorb}} + k_{11} \cdot \text{CH}_{4\text{liq}} \cdot S_{\text{ak}}$
(4)	$\frac{d}{dt} S_{\text{ak}} = k_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot S - k_{11} \cdot \text{CH}_{4\text{liq}} \cdot S_{\text{ak}}$
(5)	$\frac{d}{dt} S_{\text{sorb}} = k_{13} \cdot \text{CH}_{4\text{liq}} \cdot S - k_{14} \cdot S_{\text{sorb}}$
(6)	$\frac{d}{dt} \text{CH}_3\text{OOH} = k_{11} \cdot \text{CH}_{4\text{liq}}(t) \cdot S_{\text{ak}} - k_1 \cdot \text{CH}_3\text{OOH} - k_2 \cdot \text{CH}_3\text{OOH}$
(7)	$\frac{d}{dt} \text{CH}_3\text{OH} = k_1 \cdot \text{CH}_3\text{OOH} - k_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} - k_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$
(8)	$\frac{d}{dt} \text{CH}_2(\text{OH})_2 = k_2 \cdot \text{CH}_3\text{OOH} - k_4 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})_2$
(9)	$\frac{d}{dt} \text{HCOOH} = k_4 \cdot \text{CH}_2(\text{OH})_2 - k_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} - k_6 \cdot \text{HCOOH}$
(10)	$\frac{d}{dt} \text{CO}_2 = k_5 \cdot \text{CH}_3\text{OH} + k_6 \cdot \text{HCOOH}$

линейного участка кинетических зависимостей (рис. 2). Для изучения кинетических характеристик промежуточных стадий реакции катализаторы Fe-ZSM-5–17 и Cu-ZSM-5–17 были испытаны в процессе пероксидного окисления промежуточных продуктов – метанола и муравьиной кислоты (рис. S2). По полученным данным были рассчитаны кинетические параметры (рис. 2). Константы скорости реакций определялись по начальному линейному участку кинетических кривых расходования субстрата как константы первого порядка.

Расчет скорости растворения метана. Для процесса, в котором субстрат постоянно поступает из газовой фазы в раствор, важным параметром является скорость растворения субстрата. Максимальная скорость растворения CH_4 в водной фазе определялась по формуле (1)

$$I = k_{\text{гж}} \cdot A \cdot C_{\text{CH}_4}, \quad (1)$$

где $k_{\text{гж}}$ – коэффициент переноса газ-жидкость ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$), A – площадь между воздушной и жидкой фазами (с учетом конусности поверхности жидкости при перемешивании $6,138 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$); C_{CH_4} – равновесная концентрация CH_4 в воде при 50°C и давлении CH_4 3 МПа ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$) [22]. Равновесная концентрация метана в воде оценивалась согласно литературным данным [23] и составила $28,2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Коэффициент массопередачи $k_{\text{гж}}$ рассчитывался по формуле (2), полученной из корреляций, установленных для безразмерных чисел Рейнольдса, Шервуда и Шмидта [24]:

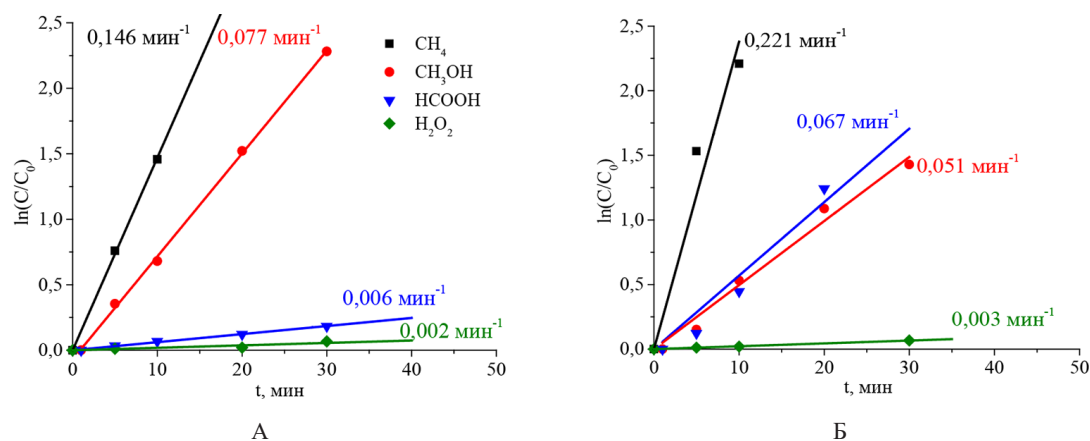


Рис. 2. Расчет кинетических параметров расходования метана, метанола и муравьиной кислоты, а также пероксида водорода в процессе пероксидного окисления метана в присутствии катализаторов Fe-ZSM-5-17 (А) и Cu-ZSM-5-17 (Б)

Fig. 2. Calculation of kinetic parameters for consumption of methane, methanol and formic acid, as well as hydrogen peroxide in the methane peroxide oxidation over the catalysts Fe-ZSM-5-17 (A) и Cu-ZSM-5-17 (B)

$$k_{\text{гж}} = \left(\frac{E \cdot D_{\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}}^4}{\eta \cdot d_{\text{бу}}^2} \right)^{\frac{1}{6}}, \quad (2)$$

где E – средняя энергия диссипации перемешивания, нормированная на массу реакционной смеси ($\text{Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$); $D_{\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}}$ – коэффициент диффузии CH_4 в воде ($2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$); ρ – плотность воды, равная $988,07 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ при 50°C ; η – вязкость ($5,47 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}^{-1}$ при 50°C) [25].

Диаметр пузырька CH_4 $d_{\text{бу}}$, равный $2,239 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, рассчитывался по формуле [22]:

$$d_{\text{бу}} = \left(\frac{4d_0\sigma}{\Delta\rho g} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3)$$

здесь d_0 – диаметр отверстия барботера ($4 \cdot 10^{-4} \text{ м}$); σ – значение поверхностного натяжения H_2O ($6,79 \cdot 10^{-2} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ при 50°C); $\Delta\rho$ – разность плотностей H_2O и CH_4 при 50°C ($987,47 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) [25]; g – ускорение свободного падения ($9,8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}$) [25].

Энергия диссипации E рассчитывалась как мощность мешалки P , нормированная на массу реакционной смеси ($m_{\text{см}}$) [22]:

$$E = \frac{P}{m_{\text{см}}} \approx \frac{1500}{0,08} = 18750 \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (4)$$

Таким образом, коэффициент массопередачи CH_4 газ-жидкость $k_{\text{гж}}$ составил $2,936 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Значение скорости переноса метана газ-жидкость I , вычисленное по уравнению (1), составило $5,08 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$ или $3,05 \text{ ммоль} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Оптимизация значений кинетических параметров процесса и его граничных условий. Проведенные исследования процесса пероксидного окисления CH_4 , исследование кинетики окисления интермедиатов процесса (CH_3OH и HCOOH), теоретические расчеты физических величин позволили определить значения констант скоростей и начальные условия (табл. 2) для

предложенной системы дифференциальных уравнений (табл. 1). Проведены оценки газодинамических параметров для CH_4 и его поведения в реакционном растворе. С помощью теоретического расчета, приведенного выше, была получена скорость массопереноса CH_4 из газовой фазы в раствор I, а по литературным данным было определено равновесное содержание метана в реакционном растворе $\text{CH}_{4\text{max}}$ [23].

Определение количества каталитических центров исследуемых цеолитов (S_{max}) является нетривиальной задачей. Отсутствие достоверных литературных и экспериментальных данных об активности различных центров Fe и Cu в реакции пероксидного окисления CH_4 , невозможность их количественной оценки для конкретной каталитической системы ограничивают возможность определения точного количества. В связи с этим в качестве первой точки приближения были выбраны молярные содержания переходных металлов в составе катализаторов Fe-ZSM-5–17 и Cu-ZSM-5–17. В дальнейшем, при оптимизации кинетической модели, эти данные были уточнены и приведены в табл. 2.

Константы скорости функционализации метана k_{11} и расходования пероксида водорода на образование активных центров k_{12} оценивались при исследовании процесса пероксидного окисления метана (рис. 1, 4 [19]) и были приняты без изменений. Константы скоростей расходования метанола k_3 k_5 и муравьиной кислоты k_6 были получены при исследовании процесса их пероксидного окисления (рис. 2). Однако в присутствии метана кинетика реакции преобразования этих интермедиатов существенно отличается от кинетики этого процесса в инертной атмосфере, что было показано нами в предыдущей работе [18]. Поэтому значения этих констант были переоценены в процессе оптимизации модели. Значение констант образования и расходования других интермедиатов из-за невозможности их экспериментальной оценки и отсутствия литературных данных в первом приближении были рассчитаны из данных профилей изме-

Таблица 2. Значения констант скоростей и граничных условий для системы дифференциальных уравнений предложенной схемы пероксидного окисления метана

Table 2. Values of rate constants and boundary conditions for the system of differential equations of the proposed scheme of methane peroxide oxidation

Константа	Значение, мин^{-1}		Начальные условия, $t = 0$ мин	
	Fe-ZSM-5–17	Cu-ZSM-5–17	Условие	Значение, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$
I ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$)	3,05	3,05	$\text{CH}_{4\text{max}}$	28,2
k_{11}	0,146	0,221	S(Fe-ZSM-5–17)	0,151
k_{12}	0,002	0,003	S(Cu-ZSM-5–17)	0,295
k_{13}	$0,19 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	S_{sorb}	0
k_{14}	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$8,01 \cdot 10^{-3}$	S_{ak}	0
k_1	0,037	0,275	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	1000
k_2	0,035	0,091	$[\text{CH}_4]$	28,2
k_3	0,017	0,015	$[\text{CH}_3\text{OOH}]$	0
k_4	0,027	0,021	$[\text{CH}_3\text{OH}]$	0
k_5	$0,629 \cdot 10^{-3}$	$2,270 \cdot 10^{-3}$	$[\text{CH}_2(\text{OH})_2]$	0
k_6	$0,596 \cdot 10^{-3}$	$1,042 \cdot 10^{-3}$	$[\text{HCOOH}]$	0
			$[\text{CO}_2]$	0

нения их концентрации в процессе реакции пероксидного окисления метана и в дальнейшем оптимизированы в ходе эвристического подбора параметров.

Полученная система была разрешена с помощью программного обеспечения Mathcad 15.0. Система дифференциальных уравнений решалась с помощью функции Odesolve, которая решает задачу методом Рунге-Кутты с автоматическим выбором шага. Рассчитанные с использованием описанной модели кинетические кривые, хотя она и имеет несколько допущений, описали экспериментальные данные с приемлемой точностью (рис. 3).

Следует отметить некоторые закономерности, полученные по результатам кинетического моделирования процесса пероксидного окисления метана, которые могут быть важны для дальнейшего понимания изучаемого процесса. Наибольшее влияние на вид профилей изменения концентраций интермедиатов оказывают параметры, связанные с активными центрами, их исходное количество, их взаимодействие с пероксидом водорода и метаном, а также конкурентная сорбция метана и пероксида водорода на данных активных центрах. Растворимость метана и его массоперенос в реакционный раствор имеют второстепенное значение.

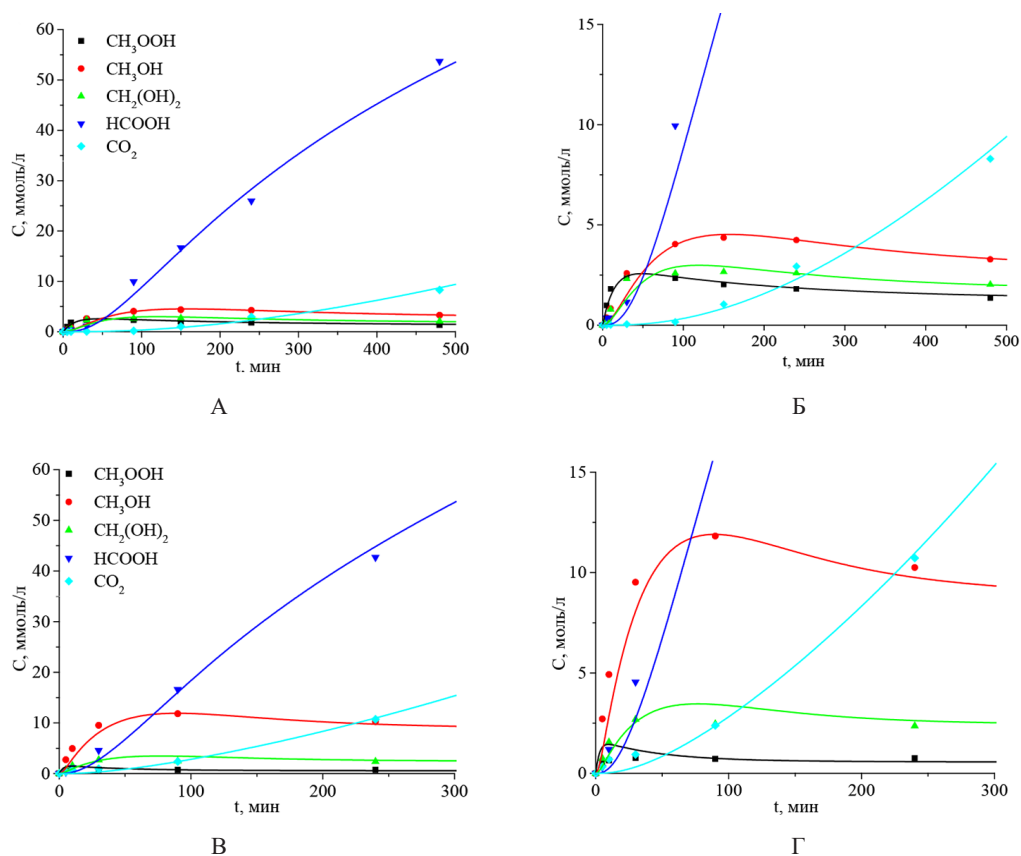


Рис. 3. Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) значения концентрации соединений в реакции пероксидного окисления метана на цеолитах Fe-ZSM-5-17 (А, Б) и Cu-ZSM-5-17 (В, Г)

Fig. 3. Experimental (dots) and calculated (lines) values of the concentration of compounds in the reaction of methane peroxide oxidation over zeolites Fe-ZSM-5-17 (A, Б) и Cu-ZSM-5-17 (В, Г)

Введение меди увеличивает активность катализаторов, количество активных центров, однако эффект не слишком велик, учитывая количество введенной меди (количество меди практически в 10 раз больше количества железа, а прирост числа активных центров $S_{\max}$ и значения константы скорости активации метана k_{11} составляют лишь 2 и 1,5 раза соответственно). Данный факт хотя и демонстрирует участие меди в активации метана, однако свидетельствует о значительно меньшей ее активности по сравнению с железом. Это может быть дополнительно связано с более высокой способностью сорбировать метан, о чем свидетельствует значительно большее значение соотношения параметров k_{13}/k_{14} (0,08 для Fe-содержащего цеолита и 0,13 для Cu-содержащего цеолита). Данный факт подтверждается и исследованием катализаторов методом ИК-спектроскопии, проведенным после реакции пероксидного окисления метана, в котором лишь для цеолита Cu-ZSM-5–17 было обнаружено присутствие CH_2/CH_3 групп на поверхности [19]. Кроме оценок общей активности кинетическое моделирование подтвердило больший вклад Cu-содержащих катализаторов в образование метанола и CO_2 , в отличие от Fe-содержащего цеолита, что подтверждает предыдущие исследования [19].

Выводы

В рамках данной работы методом кинетического моделирования было проведено исследование процесса пероксидного окисления метана с использованием цеолитных катализаторов H-ZSM-5–17 и Cu-ZSM-5–17. Разработанная кинетическая схема окисления метана включает ключевые стадии образования и трансформации промежуточных соединений (метилгидропероксид, метанол, муравьиная кислота), а также учитывает сорбционные взаимодействия на поверхности катализатора. Уточнённая модель отражает влияние активации активных центров пероксидом водорода и конкурентной адсорбции реагентов на каталитических центрах и позволяет достоверно описывать экспериментальные данные. Наиболее важными параметрами, влияющими на процесс, являются количество активных центров, их участие в активации перекиси водорода и сорбционные свойства. Разработанная система дифференциальных уравнений позволила с высокой степенью точности воспроизвести кинетические профили продуктов реакции. Модель подтверждает более высокую эффективность Cu-содержащего цеолита в образовании метанола и углекислого газа по сравнению с Fe-содержащим аналогом. Установлено, что введение меди в структуру цеолита способствует увеличению количества активных центров и общей каталитической активности системы. Полученные результаты являются важным вкладом в понимание механизмов прямой каталитической трансформации метана в мягких условиях и могут быть использованы для оптимизации состава катализаторов и условий процесса с целью повышения селективности и эффективности функционализации метана.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

- [1] Olivos-Suarez A.I., Szecsenyi A., Hensen E.J.M., Ruiz-Martinez J., Pidko E.A., Gascon J. Strategies for the direct catalytic valorization of methane using heterogeneous catalysis: challenges and opportunities. *ACS Catalysis* 2016, 6(5), 2965–2981.
- [2] Шилов А.Е., Штейман А.А. Проблема гидроксирования метана: биомиметический подход. *Успехи химии* 2012, 81(4), 291–316 [Shilov, A.E., Shteinman, A. A. Methane hydroxylation: A biomimetic approach. *Russian Chemical Reviews* 2012, 81(4), 291–316 (In Russ.)]
- [3] Blanksby S.J., Ellison G.B. Bond dissociation energies of organic molecules. *Accounts of Chemical Research* 2003, 36(4), 255–263.
- [4] Parkyns N.D., Warburton C.I., Wilson J.D. Natural gas conversion to liquid fuels and chemicals: Where does it stand? *Catalysis Today* 1993, 4, 385–442.
- [5] Rostrup-Nielsen J.R. Natural gas: Fuel or feedstock? *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry* 2005, 191, 3–24.
- [6] Bergman R. G. Organometallic chemistry: C-H activation. *Nature* 2007, 446(7134), 391–393.
- [7] Пинаева Л.Г., Носков А.С., Пармон В.Н. Перспективы прямой каталитической переработки метана в востребованные химические продукты. Обзор. *Катализ в промышленности* 2017, 17(3), 184–200 [Pinaeva L. G., Noskov A. S., Parmon V. N. Potentialities of the Direct Catalytic Processing of Methane into in-Demand Chemicals. Review. *Kataliz v promyshlennosti* 2017, 17(3), 184–200 (In Russ.)]
- [8] Taran O.P., Yashnik S.A., Ayusheev A.B., Piskun A.S., Prihod'ko R.V., Ismagilov Z.R., Goncharuk V.V., Parmon V.N. Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant. *Applied Catalysis B: Environmental* 2013, 140–141, 506–515.
- [9] Taran O. P., Zagoruiko A. N., Ayusheev A. B., Yashnik S. A., Prihod'ko R. V., Ismagilov Z. R., Goncharuk V. V., Parmon V. N. Wet peroxide oxidation of phenol over Cu-ZSM-5 catalyst in a flow reactor. Kinetics and diffusion study. *Chemical Engineering Journal* 2015, 282, 108–115.
- [10] Hammond C., Forde M. M., Ab Rahim M. H., Thetford A., He Q., Jenkins R. L., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J.A., Dummer N.F., Murphy D.M., Carley A.F., Taylor S.H., Willock D.J., Stangland E. E., Kang J., Hagen H., Kiely C. J., Hutchings G. J. Direct catalytic conversion of methane to methanol in an aqueous medium by using copper-promoted Fe-ZSM-5. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51(21), 5129–5133.
- [11] Kalamaras C., Palomas D., Bos R., Horton A., Crimmin M., Hellgardt K. Selective Oxidation of Methane to Methanol over Cu- And Fe-Exchanged Zeolites: The Effect of Si/Al Molar Ratio. *Catalysis Letters* 2016, 146(2), 483–492.
- [12] Forde M.M., Armstrong R. D., Hammond C., He Q., Jenkins R. L., Kondrat S. A., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J.A., Taylor S. H., Willock D., Kiely C. J., Hutchings G. J. Partial oxidation of ethane to oxygenates using Fe- and Cu-containing ZSM-5. *Journal of the American Chemical Society* 2013, 135(30), 11087–11099.
- [13] Hammond C., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J.A., Jenkins R. L., Whiting G., Kondrat S. A., Ab Rahim M. H., Forde M. M., Thetford A., Hagen H., Stangland E. E., Moulijn J. M., Taylor S. H., Willock D. J., Hutchings G. J. Aqueous-phase methane oxidation over Fe-MFI zeolites; Promotion through isomorphous framework substitution. *ACS Catalysis* 2013, 3(8), 1835–1844.

- [14] Al-Shihri S., Richard C. J., Chadwick D. Selective Oxidation of Methane to Methanol over ZSM-5 Catalysts in Aqueous Hydrogen Peroxide: Role of Formaldehyde. *ChemCatChem* 2017, 9(7), 1276–1283.
- [15] Al-Shihri S., Richard C. J., Al-Megren H., Chadwick D. Insights into the direct selective oxidation of methane to methanol over ZSM-5 zeolites in aqueous hydrogen peroxide. *Catalysis Today* 2020, 353, 269–278.
- [16] Hammond C., Hermans I., Dimitratos N. Biomimetic oxidation with Fe-ZSM-5 and H₂O₂? Identification of an active, extra-framework binuclear core and an Fe^{III}-OOH intermediate with resonance-enhanced Raman spectroscopy. *ChemCatChem* 2015, 7(3), 434–440.
- [17] Болтенков В.В., Таран О.П., Пархомчук Е.В., Яшник С.А., Сашкина К.А., Аюшеев А.Б., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н. Пероксидное каталитическое окисление метана на железосодержащих цеолитах. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2016, 4(9), 394–413. [Boltenkov, V.V., Taran, O.P., Parkhomchuk, E.V., Yashnik, S.A., Sashkina, K.A., Ayusheev, A.B., Babushkin, D.E., Parmon, V.N. Methane catalytic peroxide oxidation over Fe-containing zeolite. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2016, 4(9), 394–413 (In Russ.)]
- [18] Taran O.P., Yashnik S. A., Boltenkov V. V., Parkhomchuk E. V., Sashkina K. A., Ayusheev A. B., Babushkin D. E., Parmon V. N. Formic acid production via methane peroxide oxidation over oxalic acid activated Fe-MFI catalysts. *Topics in Catalysis* 2019, 62, 491–507.
- [19] Yashnik S.A., Boltenkov V. V., Babushkin D. E., Taran O. P., Parmon V. N. Methane Oxidation by H₂O₂ over Different Cu-Species of Cu-ZSM-5 catalysts. *Topics in Catalysis* 2020, 63(1–2), 203–221.
- [20] Kim M.S., Park K.H., Cho S.J., Park E.D. Partial oxidation of methane with hydrogen peroxide over Fe-ZSM-5 catalyst. *Catalysis Today* 2021, 376, 113–118.
- [21] Wang V.C.-C., Maji S., Chen P.P.-Y., Lee H.K., Yu S.S.-F., Chan S.I. Alkane Oxidation: Methane Monooxygenases, Related Enzymes, and Their Biomimetics. *Chemical Reviews* 2017 117(13), 8574–8621.
- [22] Gromov N., Medvedeva T., Sorokina K., Samoylova Y., Rodikova Y., Parmon V. Direct Conversion of Microalgae Biomass to Formic Acid under an Air Atmosphere with Soluble and Solid Mo–V–P Heteropoly Acid Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020, 8(51), 18947–18956.
- [23] Намиот А.Ю. *Растворимость газов в воде*. Москва: Недра, 1991. 167 с. [Namiot, A. Yu. *Solubility of gases in water*. Moscow: Nedra, 1991. 167 p. (In Russ.)]
- [24] Темкин М.И. Перенос растворенного вещества между турбулентно движущейся жидкостью и взвешенными в ней частицами. *Кинетика и катализ* 1977, 18, 493–496. [Temkin, M. I. Transfer of dissolved matter between a turbulently moving liquids and particles suspended in it. *Kinetika i Kataliz* 1977, 18, 493–496.]
- [25] National Institute of Standards and Technology. *Database NIST Chemistry WebBook*. <https://webbook.nist.gov/>.
- [26] Gonzalez-Olmos R., Holzer F., Kopinke F. D., Georgi A. Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites. *Applied Catalysis A: General* 2011, 398(1–2), 44–53.

EDN: HSSEBK

УДК 542.8:544.14:544–16:544.47:544.344

Modification of γ -Al₂O₃ with Boron: Effect on Texture, Acidity and Catalyst Activity in Propane Dehydrogenation Process

Anton A. Vosmerikov*, Andrey A. Stepanov,
Ludmila N. Vosmerikova and Alexander V. Vosmerikov
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS
Tomsk, Russian Federation*

Received 25.03.2025, received in revised form 15.05.2025, accepted 25.05.2025

Abstract. The effect of the concentration and method of introducing boron into γ -Al₂O₃ on the structural, acidic properties, catalytic activity and selectivity of B-containing aluminum oxide in the process of converting propane into olefin hydrocarbons was studied. The acidic characteristics of the catalysts were studied using the ammonia thermal desorption method. The morphology and sizes of B-containing aluminum oxide crystals were determined using the scanning electron microscopy method. Data on the textural characteristics of B-containing catalysts were obtained using the low-temperature nitrogen adsorption method. The nature and concentration of coke deposits formed on the surface of the studied catalysts during the reaction of converting propane into olefin hydrocarbons were determined using the differential thermal analysis method. It was found that when boron was introduced into aluminum oxide, catalysts were obtained that exhibit higher selectivity in the process of converting propane into olefin hydrocarbons. It has been established that the greatest amount of olefin hydrocarbons in the process of propane conversion at a temperature of 650 °C is formed on a catalyst containing 4.0 % B introduced by the ion exchange method. The selectivity of olefin formation on it at a reaction temperature of 650 °C is 64.4 %.

Keywords: propane, dehydrogenation, conversion, olefinic hydrocarbons, aluminum oxide, active centers, coke.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 24–23–00386).

© 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: antonvosmerikov@gmail.com

Citation: Vosmerikov A. A., Stepanov A. A., Vosmerikova L. N., Vosmerikov A. V. Modification of γ -Al₂O₃ with Boron: Effect on Texture, Acidity and Catalyst Activity in Propane Dehydrogenation Process. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 205–216. EDN: HSSEBK



Модифицирование γ -Al₂O₃ бором: влияние на текстуру, кислотность и активность катализатора в процессе дегидрирования пропана

А. А. Восмери́ков, А. А. Степа́нов,
Л. Н. Восмери́кова, А. В. Восмери́ков
*Институт химии нефти СО РАН
Российская Федерация, Томск*

Аннотация. Изучено влияние концентрации и способа введения бора в γ -Al₂O₃ на структурные, кислотные свойства и каталитическую активность и селективность В-содержащего оксида алюминия в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. С помощью метода термодесорбции аммиака изучены кислотные характеристики катализаторов. Методом сканирующей электронной микроскопии определены морфология и размеры кристаллов В-содержащего оксида алюминия. С помощью метода низкотемпературной адсорбции азота получены данные о текстурных характеристиках В-содержащих катализаторов. Методом дифференциального термического анализа установлены природа и концентрация коксовых отложений, образующихся на поверхности исследуемых катализаторов в ходе протекания реакции превращения пропана в олефиновые углеводороды. Установлено, что при введении в оксид алюминия бора получают катализаторы, проявляющие более высокую селективность в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Установлено, что наибольшее количество олефиновых углеводородов в процессе превращения пропана при температуре 650 °С образуется на катализаторе, содержащем 4,0 % В, введенном методом ионного обмена. Селективность образования олефинов на нем при температуре реакции 650 °С составляет 64,4 %.

Ключевые слова: пропан, дегидрирование, конверсия, олефиновые углеводороды, оксид алюминия, активные центры, кокс.

Благодарности. Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 24–23–00386).

Цитирование: Восмери́ков А. А., Степа́нов А. А., Восмери́кова Л. Н., Восмери́ков А. В. Модифицирование γ -Al₂O₃ бором: влияние на текстуру, кислотность и активность катализатора в процессе дегидрирования пропана. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 205–216. EDN: HSSEBK

Введение

Пропилен является одним из ключевых сырьевых материалов в химической промышленности, используемым для производства полипропилена, акрилонитрила, оксида пропилена и других важных продуктов. Мировой спрос на пропилен продолжает расти, что стимулирует поиск новых и более эффективных методов его производства. Традиционные методы, такие как пиролиз углеводородов и каталитический крекинг, хотя и остаются основными источниками пропилена, имеют свои ограничения, включая высокие энергозатраты и зависимость от нефтяного сырья. В связи с этим дегидрирование пропана (ДГП) становится все более привлекательной альтернативой, особенно для регионов с доступными запасами легкого углеводородного сырья.

Дегидрирование пропана – это эндотермический процесс, который требует использования высокоэффективных катализаторов для обеспечения высокой конверсии пропана и селективности по пропилену. При этом выбор подходящего катализатора для реакции дегидрирования является важным фактором, оказывающим значительное влияние на селективность по отношению к олефинам. В процессе дегидрирования пропана активация связей C–H пропана является наиболее важным этапом, определяющим каталитическую эффективность катализаторов. Однако молекулы продукта пропилен более активны, чем молекулы пропана. Побочные реакции, включая крекинг, глубокую дегидрогенизацию и/или полимеризацию, происходят во время процесса дегидрирования, что приводит к низкой селективности и образованию кокса [1–6]. Поэтому активный катализатор данного процесса должен способствовать расщеплению связи C–H, а не расщеплению связи C–C. На сегодняшний день процессы прямого дегидрирования пропана используются в промышленности, например в технологиях Catofin (Lummus, катализаторы на основе CrOx) и Oleflex (UOP, катализаторы на основе Pt) [7–8]. Однако высокая стоимость Pt и экологические проблемы, возникающие при использовании CrOx, ограничивают их широкое применение. Поэтому разработка новых катализаторов дегидрирования по-прежнему необходима. Борсодержащие катализаторы демонстрируют потенциал для повышения селективности и снижения образования побочных продуктов, таких как метан и этилен. Введение бора в состав катализатора позволяет снизить образование кокса и повысить селективность по пропилену. Кроме того, исследования указывают на возможность улучшения текстуры и кислотно-основных свойств катализатора за счет модификации бором. В данной работе предложен способ приготовления на основе γ -Al₂O₃ борсодержащего катализатора дегидрирования пропана, позволяющий повысить активность и селективность катализатора.

Экспериментальная часть

Получение катализаторов

γ -форма оксида алюминия была получена термической обработкой псевдобемита (AlOOH, производитель ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов») при температуре 550 °C в течение 4 часов. Образование γ -Al₂O₃ было подтверждено методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Модифицирование γ -Al₂O₃ бором осуществляли следующими методами:

1) пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по водопоглощению из раствора борной кислоты с последующей сушкой и прокаливанием в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч. Концентрацию бора в катализаторе варьировали от 1,0 до 6,0 % мас. (в пересчете на В) [В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (П)];

2) сухим механическим смешением с использованием шаровой вибрационной мельницы (КМ-1, Германия) путем сухого механического смешения борной кислоты H_3BO_3 и порошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на воздухе в течение 2 ч. После этого полученную катализаторную смесь прокаливали в атмосфере воздуха при 550 °С в течение 6 ч [В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (С)];

3) ионным обменом с использованием водного раствора борной кислоты H_3BO_3 . Ионный обмен проводили по следующей методике: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ помещали в химический стакан и добавляли водный раствор борной кислоты. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 95–100 °С, затем образец промывали дистиллированной водой, сушили при 110 °С и прокаливали при 550 °С в течение 6 ч [В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (И)].

Концентрация бора в образцах, приготовленных вторым и третьим способами, составляла 4,0 % мас.

Для исследования свойств приготовленных порошкообразных катализаторов их прессовали на лабораторном прессе в таблетки, а затем измельчали и отбирали на ситах фракцию частиц размером 0,50–1,00 мм.

Физико-химические методы исследования катализаторов

ИК-спектры исследуемых образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Nexus Nicolet 5700 в области 2000–400 см^{-1} . 1,2 мг образца с 300 мг КВг впрессовывали в пресс-форме в специальное кольцо, затем кольцо вставляли в держатель и помещали в спектрофотометр.

Изучение пористой структуры и определение удельной поверхности носителей и катализаторов проводилось по адсорбции азота при –196 °С на автоматическом газоадсорбционном анализаторе TriStar 3020. Перед началом исследования навески образца массой около 100 мг подвергались дегазации в вакууме при 200 °С в течение двух часов до постоянной массы. По методу БЭТ из адсорбционных данных проводился расчет удельной поверхности (в интервале P/P_0 от 0,05 до 0,30). Расчет распределения пор по размерам проводился из десорбционных данных по методу ВЈН. Общий объем пор определяли по величине адсорбции азота при P/P_0 , равном 0,99. Относительная погрешность метода составляет ± 5 %. Исследования были выполнены в Центре коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований на базе лаборатории каталитических исследований, входящем в состав Испытательного центра «Томский региональный центр коллективного пользования» Томского государственного университета (г. Томск).

Образование коксовых отложений и их природу изучали с помощью метода термического анализа на дериватографе-С фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур 20–800 °С с записью и обработкой результатов измерений на персональном компьютере с использованием программного продукта TAnaliz. Образец (400–500 мг) в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью 10 град/мин (чувствительность 100 мг).

Тестирование кислотных свойств полученных катализаторов проводили методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Распределение элементов в полученных образцах исследовали методом растровой электронной микроскопии. Анализ осуществлялся на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU в режиме картирования методом энергодисперсионного микроанализа (EDS) приставкой Ultim Max с электронной записью изображения и результатов анализа. Исследования были выполнены в Томском региональном центре коллективного пользования Томского государственного университета (г. Томск).

Каталитические испытания катализаторов

Активность исследуемых катализаторов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды изучали на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора ($V = 3 \text{ см}^3$) при температуре реакции 550–650 °С, объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч^{-1} и атмосферном давлении. Образующуюся газообразную реакцию смесь анализировали в режиме online с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов с разным содержанием бора. В ИК-спектре исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ основные полосы поглощения находятся в области 550–800 см^{-1} , что соответствует деформационным колебаниям связей Al-O. После пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ борной кислотой в ИК-спектре наблюдаются характерные изменения, указывающие на структурные изменения материала. Появляются новые полосы в диапазоне 1300–1500 см^{-1} , которые ассоциируются с образованием B-O-связей, характерных для боратов. Дополнительно в области 3200–3600 см^{-1} возникают полосы, связанные с OH-группами и адсорбированной водой, что свидетельствует о взаимодействии борной кислоты с поверхностными гидроксильными группами оксида алюминия.

Значения площади удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$), среднего размера пор и общего объема пор B-содержащих катализаторов представлены в табл. 1. Величина площади удельной поверхности исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет 169 $\text{м}^2/\text{г}$. С ростом содержания оксида бора в системе B- Al_2O_3

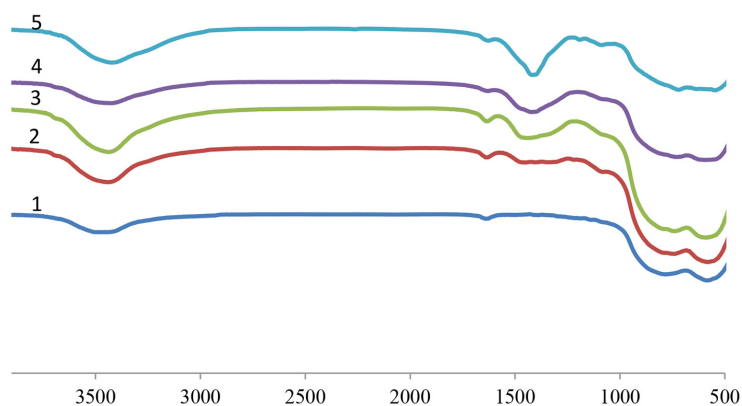


Рис. 1. ИК-спектры B-содержащих образцов: 1 – исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – 1,0 % B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 – 2,0 % B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 – 4,0 % B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 – 6,0 % B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 1. IR spectra of B-containing samples: 1 – initial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2 – 1.0 % B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 – 2.0 % B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 – 4.0 % B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 5 – 6.0 % B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 1. Структурные характеристики исходного γ - Al_2O_3 и В-содержащих катализаторов

Table 1. Structural characteristics of B-containing catalysts

Катализатор	$S_{\text{уд}}$, ($\text{м}^2/\text{г}$)	$V_{\text{пор}}$, ($\text{см}^3/\text{г}$)	Размер пор, (нм)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	169	0,53	12,6
2,0 % В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	161	0,48	11,7
4,0 % В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	155	0,44	11,4
6,0 % В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	130	0,39	12,1

Примечания: $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, измеренная по методу БЭТ; $V_{\text{пор}}$ – общий удельный объем пор

площадь удельной поверхности уменьшается, и для образца 6,0 %В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ она составляет $130 \text{ м}^2/\text{г}$. Аналогичная зависимость наблюдается и для общего объема пор. Снижение значений $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{пор}}$, по-видимому, вызвано образованием крупных кристаллитов бората алюминия, что подтверждается данными электронной микроскопии.

Морфологию образцов боратсодержащего оксида алюминия изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Результаты исследования показали неоднородность в морфологии и распределения частиц по размерам (рис. 2). Исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ демонстрирует характерную пористую структуру с равномерно распределёнными мелкими частицами. Такая структура обычно

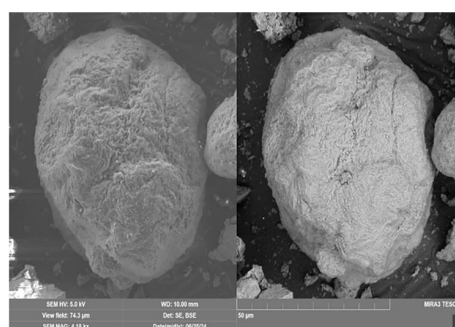
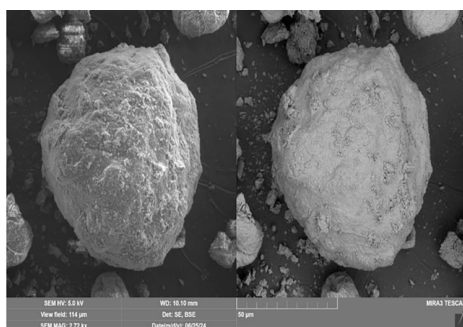
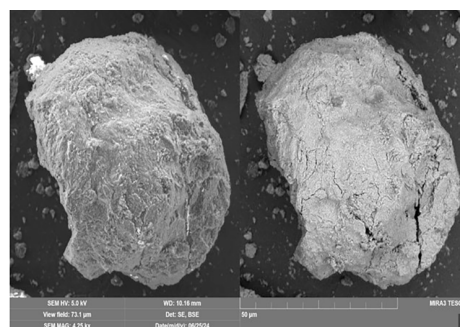
исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,0%B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4,0%B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 6,0%B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Рис. 2. Снимки РЭМ исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и В-содержащих катализаторов

Fig. 2. SEM images of B-containing catalysts

обеспечивает высокую удельную поверхность, что важно для каталитических и адсорбционных применений. При добавлении 2,0 % бора изменения в структуре ещё незначительны, однако начинают проявляться некоторые признаки агрегации частиц, что может свидетельствовать о локальных изменениях пористости. Эти изменения могут быть связаны с началом взаимодействия бора с поверхностью оксида алюминия, приводящим к частичному изменению структуры пор. С увеличением содержания бора до 4,0 % частицы все еще сохраняют сферическую форму, но выглядят более грубыми и менее гладкими, что приводит к образованию шероховатостей и, возможно, осаждению кластеров бора. При максимальной концентрации бора (6,0 %) частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выглядят еще более грубыми. Они теряют свою сферичность и приобретают более неправильную форму, что указывает на сильное влияние бора на структуру материала. На поверхности заметны трещины и глубокие разломы. Наблюдается выраженная агрегация частиц и формирование более плотных участков. Это указывает на значительное снижение пористости и возможное появление новых фаз или соединений, связанных с бором. Этот результат согласуется с уменьшением удельной площади поверхности катализаторов с увеличением содержания бора.

Кислотные свойства катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированных бором методом пропитки, были исследованы методом температурно-программируемой десорбции аммиака (табл. 2). Как видно из приведенных в таблице результатов, исходный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает наименьшей концентрацией кислотных центров (246 мкмоль/г). Модифицирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бором приводит к значительному увеличению концентрации как слабых, так и сильных кислотных центров. На образце 6,0 % В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ концентрации слабых и сильных кислотных центров достигают максимальных значений 241 и 272 мкмоль/г соответственно, а общая кислотность составляет 513 мкмоль/г. При этом наблюдается изменение температур десорбции аммиака: температура T_I увеличивается, что указывает на усиление слабых кислотных свойств, а температура T_{II} снижается, что свидетельствует об изменении природы сильных кислотных центров. Полученные результаты демонстрируют, что введение бора в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является эффективным способом регулирования кислотных свойств катализаторов, что может быть использовано для оптимизации их каталитической активности.

Влияние состава боратсодержащего оксида алюминия и температуры проведения процесса на его каталитические свойства в реакции превращения пропана в олефиновые углеводороды

Таблица 2. Кислотные свойства исходного гамма- Al_2O_3 и В-содержащих катализаторов

Table 2. Acidic properties of B-containing catalysts

Катализатор	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	150	360	149	97	246
1,0 % В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	155	300	131	138	269
2,0 % В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	160	310	165	223	388
4,0 % В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	175	270	191	232	423
6,0 % В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	180	240	241	272	513

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

представлены в табл. 3. По данным каталитических исследований, для всех исследуемых образцов катализаторов с ростом температуры процесса наблюдается увеличение степени превращения пропана и выхода олефиновых углеводородов. Основными продуктами превращения пропана являются метан, этан, этилен и пропилен. В незначительном количестве присутствуют водород, алкены C_4 , алканы C_4 – C_5 и ароматические углеводороды. Введение бора методом пропитки в γ - Al_2O_3 приводит к снижению конверсии пропана и увеличению селективности образования олефиновых углеводородов. Так, например, селективность образования олефинов на образце 4,0 % В/ γ - Al_2O_3 при температуре реакции 650 °С составляет 69,6 %, что на 10,6 % больше, чем на исходном γ - Al_2O_3 при этих же условиях проведения процесса.

На рис. 3 приведены дериватограммы В-содержащих катализаторов, проработавших в процессе дегидрирования пропана в течение 6 часов. Как видно из приведенных на рис. 3 кривых, данные ДТА хорошо согласуются с результатами ТГ и ДТГ, удаление воды дает эндозффект, а выгорание коксовых отложений сопровождается интенсивным экзозффектом. При нагревании исходного γ - Al_2O_3 до 345 °С на термогравиметрической кривой (ДТГ) наблюдается пик при ~109 °С, которому на дифференциально-термической кривой (ДТА) соответствует эндотермический эффект около 110 °С. Этот процесс сопровождается потерей массы образца на 3,01 % мас., что обусловлено удалением адсорбированной воды. В интервале температур 345–660 °С

Таблица 3. Влияние содержания бора в γ - Al_2O_3 и температуры процесса на основные показатели процесса превращения пропана на В-содержащих катализаторах

Table 3. Effect of boron content in γ - Al_2O_3 and process temperature on the main parameters of the propane conversion process on B-containing catalysts

Катализатор	Т, °С	Х, %	У, %	Селективность, % мас.						
				H_2	Алканы C_1 – C_2	этилен	пропилен	Алкены C_4	Алканы C_4 – C_5	Арены
γ - Al_2O_3	550	3	2,2	2,3	17,3	20,9	46,1	–	3,5	9,9
	600	27	19,1	3,8	21,5	8,3	60,4	2,1	1,2	2,7
	650	52	30,7	3,5	34,3	17,1	40,7	1,2	0,8	2,4
1,0% В/ γ - Al_2O_3	550	3	2,3	2,2	16,8	23,9	51,3	1,0	2,5	2,3
	600	16	12,5	2,6	19,8	23,5	50,3	1,6	0,4	1,6
	650	48	30,7	2,5	32,0	24,3	38,4	1,5	0,1	1,2
2,0% В/ γ - Al_2O_3	550	2	1,8	1,7	20,1	26,3	45,5	0,8	3,1	2,5
	600	13	9,7	2,2	21,5	28,5	44,8	1,4	0,5	1,1
	650	40	27,4	1,9	29,3	29,2	36,4	2,1	0,2	0,9
4,0% В/ γ - Al_2O_3	550	2	1,6	1,6	18,8	27,5	46,4	–	3,3	2,4
	600	12	9,3	1,8	21,3	29,3	45,2	0,9	0,5	1,0
	650	38	26,7	1,7	27,6	31,1	36,6	1,9	0,2	0,8
6,0% В/ γ - Al_2O_3	550	2	1,6	1,5	24,1	26,3	43,3	–	3,8	1,0
	600	11	8,7	1,7	18,0	30,9	47,5	0,7	0,6	0,6
	650	36	24,7	1,6	29,0	30,7	36,0	1,9	0,2	0,5

Примечание. Т – температура реакции; Х – конверсия; У – выход олефинов.

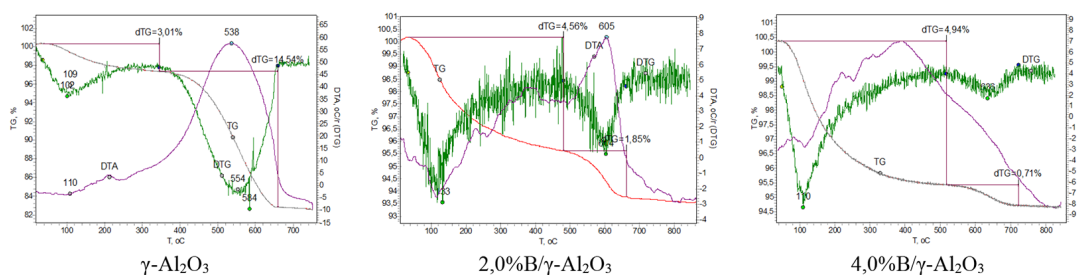


Рис. 3. Термограммы исходного гамма- Al_2O_3 и В-содержащих катализаторов, отработавших в процессе дегидрирования пропана в течение 6 часов

Fig. 3. Thermograms of B-containing catalysts that have worked in the process of propane dehydrogenation for 6 hours

масса образца уменьшается на 14,54 % мас. вследствие термоокислительного разложения углеродсодержащих компонентов (выгорания кокса). Данный процесс подтверждается выраженным экзотермическим эффектом при $\sim 538^\circ\text{C}$ на кривой ДТА, которому соответствует широкий пик на кривой ДТГ при 554°C . На В-содержащих катализаторах образуется намного меньше кокса. Например, для катализатора 2,0 % В/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ массовая доля кокса составляет 1,85 %, что на 12 % ниже по сравнению с исходным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Пики ДТГ и ДТА узкие, что свидетельствует об однородности углеродных отложений. Дальнейшее увеличение содержания бора до 4,0 % приводит к дальнейшему сокращению количества коксовых отложений.

Сравнительные характеристики каталитической активности В-содержащих катализаторов, полученных различными способами, в процессе дегидрирования пропана приведены на рис. 4. Катализатор, полученный методом ионного обмена, обладает наибольшей активностью и селективностью в отношении образования олефиновых углеводородов из пропана. Выход олефиновых углеводородов при температуре 650°C составляет 36,7 % при конверсии пропана 57 %. Введение

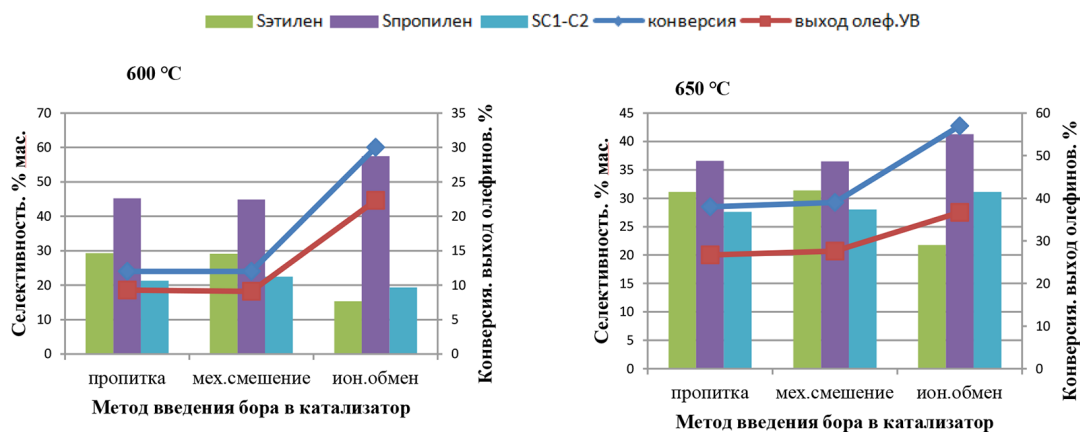


Рис. 4. Зависимость основных показателей процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды от способа введения бора в катализатор и температуры процесса

Fig. 4. Dependence of the main indicators of the process of conversion of propane into olefin hydrocarbons on the method of introducing boron into the catalyst and the process temperature

бора в оксид алюминия методами пропитки и твердофазного механического смешения приводит к получению катализаторов, обладающих практически одинаковой активностью и селективностью в отношении образования олефиновых углеводородов.

Исследования методом ТПД аммиака показали, что В-содержащие катализаторы, полученные разными способами, отличаются по кислотным свойствам и прежде всего по силе и концентрации сильных кислотных центров (табл. 4). В-содержащие образцы, полученные

Таблица 4. Кислотные свойства В-содержащих катализаторов по данным ТПД аммиака

Table 4. Acidic properties of B-containing catalysts according to TPD data of ammonia

Катализатор	Т _{макс} , °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	Т _I	Т _{II}	С _I	С _{II}	С _Σ
В/γ-Al ₂ O ₃ (II)	175	270	191	232	423
В/γ-Al ₂ O ₃ (C)	170	250	182	281	463
В/γ-Al ₂ O ₃ (И)	160	365	142	80	222

пропиткой и механическим смешением, характеризуются наличием кислотных центров практически одинаковой силы, при этом для образца В/γ-Al₂O₃(C) наблюдается более высокое содержание сильных кислотных центров. γ-Al₂O₃, в который бор введен методом ионного обмена, содержит наименьшее количество сильных кислотных центров, имеющих существенно большую силу по сравнению с образцами, полученными другими способами. Обнаруженные изменения в концентрации сильных кислотных центров являются фактором улучшения селективности по олефиновым углеводородам, так как молекулы олефинов быстрее десорбируются с сильных кислотных центров [9].

На рис. 5 представлена морфология В-содержащих катализаторов, полученных различными способами. На СЭМ-изображениях исследуемых образцов наблюдаются заметные отличия. При механическом смешении бор распределяется по поверхности частиц оксида алюминия относительно равномерно, однако структура остается грубой, с агломерацией частиц и неравномерным их распределением. Частицы часто выглядят крупными и имеют неровности

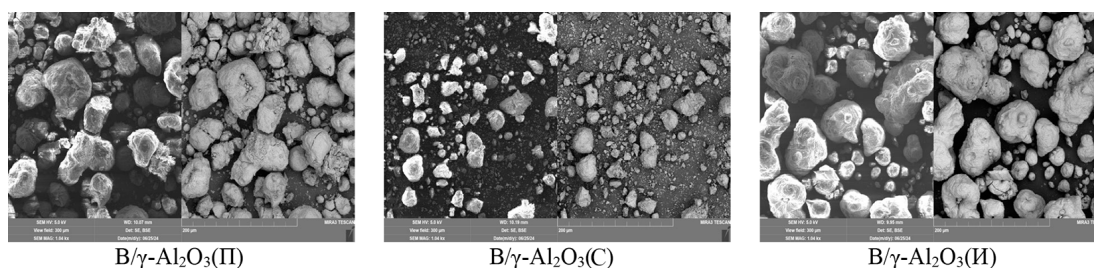


Рис. 5. Снимки РЭМ γ-Al₂O₃, модифицированного бором различными способами

Fig. 5. SEM images of γ-Al₂O₃ modified with boron in different ways

на поверхности. В отличие от этого, снимки, полученные после введения бора методом ионного обмена, демонстрируют более равномерное распределение бора, при котором поверхность частиц становится более гомогенной и пористой. Частицы на таких снимках имеют более мелкую зернистость и равномерное распределение по размерам, что указывает на лучшее проникновение бора в структуру оксида алюминия и более эффективное взаимодействие с его поверхностью. Частицы образца В/ γ - Al_2O_3 (П) имеют сферическую форму с шероховатостями поверхности с образованием кластеров бора.

Заключение

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что В-содержащие катализаторы, приготовленные на основе γ - Al_2O_3 , проявляют высокую селективность в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. При этом катализаторы, содержащие бор, различаются по своим кислотным и каталитическим свойствам в зависимости от метода их приготовления. Наибольшее количество олефиновых углеводородов в процессе превращения пропана при температуре 650 °С образуется на катализаторе, содержащем 4,0 % В, введенном методом ионного обмена, и составляет 33,4 % при конверсии 52 %, а селективность образования олефинов C_2 – C_3 достигает 64,4 %. Этот способ модифицирования, по-видимому, обеспечивает более равномерное распределение бора в структуре γ - Al_2O_3 и формирование оптимальных каталитических центров, что способствует повышению эффективности процесса. Обнаруженные изменения каталитических свойств γ - Al_2O_3 в зависимости от концентрации бора в катализаторе и способа его введения связаны с различиями в его распределении на поверхности оксида алюминия и взаимодействии промотора с активными центрами катализатора.

Список литературы / References

- [1] Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chem. Rev.* 2014, 114, 10613–10653.
- [2] Liu L., Zhu Y.P., Su M., Yuan Z.Y. Metal-free carbonaceous materials as promising heterogeneous catalysts. *ChemCatChem.* 2015, 7, 2765–2787.
- [3] Sattler J.J.H.B., Mens A.M., Weckhuysen B.M. Real-time quantitative operando Raman Spectroscopy of a $\text{CrOx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ propane dehydrogenation catalyst in a pilot-scale reactor. *ChemCatChem.* 2014, 6, 3139–3145.
- [4] McGregor J., Huang Z., Parrott E.P. et. al. Active coke: Carbonaceous materials as catalysts for alkane dehydrogenation. *J. Catal.* 2010, 269, 329–339.
- [5] Lian Z., Ali S., Liu T., Si C., Li B., Su D.S. Revealing the Janus Character of the Coke Precursor in the Propane Direct Dehydrogenation on Pt Catalysts from a kMC Simulation. *ACS Catal.* 2018, 8, 4694–4704.
- [6] Airaksinen S.M., Bañares M. A., Krause A. O.I. In situ characterisation of carbon-containing species formed on chromia/alumina during propane dehydrogenation. *J. Catal.* 2005, 230, 507–513.
- [7] Sokolov S., Stoyanova M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V. Comparative study of propane dehydrogenation over V-, Cr-, and Pt-based catalysts: Time on-stream behavior and origins of deactivation. *J. Catal.* 2012, 293, 67–75.

- [8] Sattler J.J.H.B., Gonzalez-Jimenez I.D., Luo L. et al. Platinum-promoted Ga/Al₂O₃ as highly active, selective, and stable catalyst for the dehydrogenation of propane. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 9251–9256.
- [9] Sá J., Ace M, Delgado J. J., Goguet A., Hardacre C., Morgan K. Activation of alkanes by gold-modified lanthanum oxide. *ChemCatChem*. 2011. 3(2), 394–398.

EDN: AHJXYW

УДК 547.918:543.422

Improved Method of Preparation of Betulonic Acid from Birch Bark and its Antitumor Activity

Evgenia S. Skurydina^{a*}, Svetlana A. Kuznetsova^a,
Vladimir A. Levdansky^a, Irina I. Morgulis^b,
Natalya V. Garyntseva^{a, c} and Boris N. Kuznetsov^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*International Scientific Center for Research on Extreme Organismal States
International Scientific Center
for Research on Extreme States of the Organism FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^c*Krasnoyarsk State Agrarian University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 04.06.2025, received in revised form 05.06.2025, accepted 10.06.2025

Abstract. The paper describes an improved single-stage method for obtaining betulonic acid from birch bark with recrystallization from ethanol. The structure and composition of the obtained betulonic acid were confirmed by FTIR, NMR spectroscopy and elemental analysis. Thermal studies of betulonic acid were carried out using differential scanning calorimeter (DSC). The antitumor activity of betulonic acid and betulin was studied on Ehrlich ascites carcinoma culture in *vivo* experiments. It was found that under the influence of betulin and betulonic acid the content of dead cells of Ehrlich ascites carcinoma increased. It was shown that betulonic acid has a protective effect on the hematopoiesis system and does not have a toxic effect on the body.

Keywords: birch bark, betulin, betulonic acid, antitumor activity, Ehrlich ascites carcinoma.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021–0017 for ICCT SB RAS 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: zenav@mail.ru

We are grateful to E. V. Inzhevatkin, Ph.D., S.S., International Scientific Center for Research on Extreme Conditions of the Organism, FRC KSC SB RAS, for consultation.

Citation: Skurydina E. S., Kuznetsova S. A., Levdansky V. A., Morgulis I. I., Garyntseva N. V., Kuznetsov B. N. Improved Method of Preparation of Betulonic Acid from Birch Bark and its Antitumor Activity. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 217–228. EDN: AHJXYW



Усовершенствованный способ получения бетулоновой кислоты из бересты берёзы и её противоопухолевая активность

Е. С. Скурыдина^а, С. А. Кузнецова^а, В. А. Левданский^а,
И. И. Моргулис^б, Н. В. Гарынцева^{а, в}, Б. Н. Кузнецов^а

^а*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

Российская Федерация, Красноярск

^б*Международный научный центр исследований экстремальных
состояний организма ФИЦ КНЦ СО РАН*

Российская Федерация, Красноярск

^в*Красноярский государственный аграрный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. В работе описан усовершенствованный одностадийный способ получения бетулоновой кислоты из бересты берёзы с перекристаллизацией из этанола. Строение и состав полученной бетулоновой кислоты подтверждены методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. С использованием дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) проведены термические исследования бетулоновой кислоты. Изучена противоопухолевая активность бетулоновой кислоты и бетулина на культуре асцитной карциномы Эрлиха в экспериментах *in vivo*. Установлено, что под воздействием бетулина и бетулоновой кислоты увеличивается содержание мертвых клеток асцитной карциномы Эрлиха. Показано, что бетулоновая кислота проявляет защитное действие на систему кроветворения и не оказывает токсического воздействия на организм.

Ключевые слова: береста берёзы, бетулин, бетулоновая кислота, противоопухолевая активность, асцитная карцинома Эрлиха.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХТ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект FWES-2021–0017. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Выражаем благодарность за консультацию д.б.н., с.н.с. Международного научного центра исследований экстремальных состояний организма ФИЦ КНЦ СО РАН Е.В. Инжеваткину.

Цитирование: Скурыдина Е. С., Кузнецова С. А., Левданский В. А., Моргулис И. И., Гарынцева Н. В., Кузнецов Б.Н. Усовершенствованный способ получения бетулоновой кислоты из бересты березы и её противоопухолевая активность. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 217–228. EDN: ANJXYW

Введение

В последние десятилетия большое значение придается синтезу и изучению фармакологических свойств бетулина и его производных, обладающих антиоксидантными, гастро- и гепатопротекторными, противовирусными, противоопухолевыми и др. свойствами [1–3]. Бетулин и его производные проявляют способность избирательно подавлять рост опухолевых клеток, не влияя при этом на рост нормальных клеток [4, 5]. Наиболее изучена противоопухолевая активность бетулиновой кислоты, дипропионата бетулина и других производных бетулина, однако их синтезы являются достаточно сложными и многоступенчатыми [4, 6, 7].

Бетулоновая кислота (БК; 3-оксолуп-20(29)-ен-28-овая кислота; рис. 1) представляет собой биоактивное вещество, проявляющее противовирусную, противовоспалительную, антиоксидантную, иммуномодулирующую и цитотоксическую и др. активности [8–11].

Исследования, опубликованные в современной литературе, показали, что производные бетулоновой кислоты обладают важной цитотоксической и проапоптотической активностью *in vitro*, однако количество исследований *in vivo* ограничено [8].

Бетулоновая кислота является промежуточным продуктом при синтезе бетулиновой кислоты и других ценных биологически активных веществ. Получение бетулоновой кислоты менее затратно, чем синтез бетулиновой кислоты. Большинство описанных в литературе способов синтеза бетулоновой кислоты основаны на окислении бетулина соединениями хрома (VI) в органических средах. Недостатком данных способов является многостадийность процесса, необходимость применения отдельной стадии выделения бетулина из бересты [12–14].

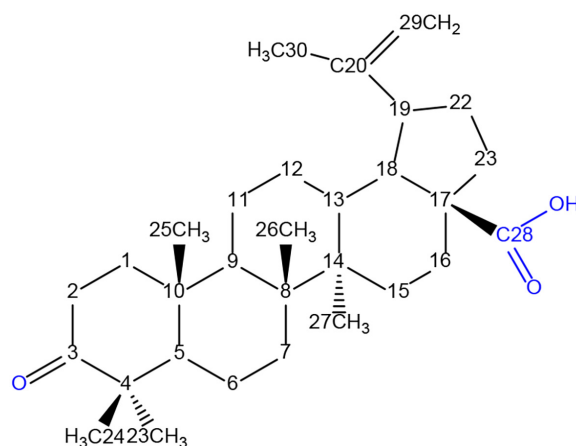


Рис. 1. Структурная формула бетулоновой кислоты

Fig. 1. Structural formula of betulonic acid

Авторами был предложен одностадийный способ получения бетулоновой кислоты из бересты березы, минуя стадию выделения бетулина [15, 16]. Бетулоновую кислоту получали непосредственно из бересты березы, совмещая в одном процессе стадию экстракции бетулина из бересты и его окисление реактивом Джонса до бетулоновой кислоты. Удаление фенольных веществ из бересты 1 %-ным раствором гидроксида натрия способствовало повышению выхода бетулоновой кислоты с 15,6 до 17,5 % [15]. Применение бензола в предложенном синтезе бетулоновой кислоты противоречит современным требованиям безопасности и устойчивого развития. Бензол классифицирован Международным агентством по изучению рака (IARC) как канцероген группы 1, вызывающий лейкемию и другие онкологические заболевания даже при низких концентрациях [17]. Также бензол не соответствует критериям «зеленых растворителей» из-за высокой токсичности и летучести. Современные исследования предлагают замену бензола на биоразлагаемые аналоги: этилацетат, циклогексан или этанол [18,19]. Поэтому при получении бетулоновой кислоты непосредственно из бересты березы целесообразно рассмотреть возможность замены токсичного бензола на более экологичный этанол.

В работе [20] отмечена хорошая термостабильность бетулоновой кислоты, которая обеспечивается высокой температурой плавления исходного бетулина, из которого она была синтезирована. Основная потеря массы бетулоновой кислоты происходит в интервале 286,7–307,6 °C (около 41 % массы). Нагревание бетулоновой кислоты до 525 °C приводит к общей потере массы 100 %.

Целью данной работы являлось совершенствование метода получения бетулоновой кислоты из бересты березы в соответствии с принципами «зеленой химии» с использованием этилового спирта при очистке бетулоновой кислоты вместо ранее используемого бензола и изучение противоопухолевой активности бетулоновой кислоты и бетулина в экспериментах *in vivo* на асцитной карциноме Эрлиха (аналог карциномы молочной железы человека).

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали бересту коры *Betula pendula Roth.*, заготовленную в окрестностях г. Красноярск. Бересту берёзы предварительно измельчали до фракции размером 1–3 мм и высушивали при 105 °C до влажности менее 1 %. Химический состав заготовленной бересты представлен следующими соединениями (% мас.): тритерпеноиды 34,7 (из них 30,0 бетулин); суберин 40,3; лигнин 13,5; целлюлоза 3,8; пентозаны 3,1; зола 2,3; урсоловые кислоты 1,2. Анализ химического состава бересты коры березы проведен по традиционным в химии древесины методикам [21].

Методика получения бетулоновой кислоты и бетулина из бересты берёзы

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 2 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 50 г измельченной бересты и заливали 1 л ацетона. При интенсивном перемешивании медленно прибавляли свежеприготовленный реактив Джонса (смесь 6,7 г CrO₃, 5,8 мл H₂SO₄ разбавляли дистиллированной водой до 25 мл) и перемешивали при температуре водяной бани 18–20 °C в течение 4 часов. После окончания реакции отделяли раствор от остатков бересты. Полученный раствор отгоняли досуха, выделенный осадок промывали дистиллированной водой. Затем осадок растворяли в 200 мл этанола и обрабатывали 10 % раствором гидроксида калия с целью получения калиевой соли бетулоновой

кислоты. Выделенный сухой осадок калиевой соли растворяли в 100 мл этанола и выливали в стакан, содержащий 200 мл 10 % соляной кислоты. Выпавший осадок бетулоновой кислоты отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили и очищали перекристаллизацией из этанола в присутствии активированного угля марки ОУ-Г. Бетулин получали по методу, описанному в работе [2].

Физико-химические исследования бетулоновой кислоты

Регистрацию ИК-спектров поглощения осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Tracer 100. ИК-спектры бетулоновой кислоты регистрировали в области длин волн 400–4000 см⁻¹. Образцы для съемки готовили прессованием с бромидом калия (3 мг образца/300 мг KBr). Обработку спектральной информации проводили с применением пакета программ OPUS, версия 5.0.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 600 МГц в CD₃OD, 0 – ТМС. Чистоту бетулоновой кислоты проверяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Silufol (Chemapol, Чехия), в качестве элюента использовали смесь хлороформ: метанол: муравьиная кислота (соотношение 100:2:0,5), проявляли в парах иода. Измерение температуры плавления проводили на приборе Electrothermal A9100.

Термогравиметрический анализ проводили в корундовом тигле с использованием прибора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 30 до 700 °С в потоке аргона (скорости потока защитного и продувочного газов составляли 20 и 50 мл/мин соответственно). Скорость нагревания 10 °С/мин. Результаты измерений были обработаны с помощью программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis 5.1.0, поставляемого вместе с прибором.

Методики изучения противоопухолевой активности бетулоновой кислоты и бетулина приведены в Дополнительных материалах.

Результаты и обсуждение

Получение бетулоновой кислоты и её физико-химические исследования

После перекристаллизации из этанола были выделены бледно-желтые кристаллы бетулоновой кислоты. Выход бетулоновой кислоты после перекристаллизации составил около 12,8 % от массы абсолютно сухой бересты (а.с.б.), что очевидно связано с тем, что растворимость бетулоновой кислоты в этаноле ниже, чем в бензоле, и при очистке происходили потери продукта. Выход бетулоновой кислоты при использовании в процессе синтеза более экологичного растворителя – этанола – составляет около 73 % от максимального количества вещества, выделенного в соответствии с методом, предложенным в статьях [15, 16]. Температура плавления перекристаллизованной бетулоновой кислоты составила 246–248 °С, что соответствует литературным данным [23].

Большее количество кислорода, полученное при проведении элементного анализа бетулоновой кислоты, предположительно связано с наличием в кристаллах остаточного этанола после перекристаллизации вещества (табл. 1).

Таблица 1. Элементный состав бетулоновой кислоты, полученной из бересты березы

Table 1. Elemental composition of betulonic acid extracted from birch bark

Бетулоновая кислота, C ₃₀ H ₄₆ O ₃					
Найдено, %			Вычислено, %		
Углерод	Водород	Кислород	Углерод	Водород	Кислород
78,91	10,01	11,08	79,29	10,13	10,58

На хроматографических пластинах Silufol обнаружено пятно, которое было отнесено к бетулоновой кислоте ($R_f = 0,54$), что соответствует данным, приведенным в работе [23]. Строение бетулоновой кислоты подтверждено методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре бетулоновой кислоты зафиксированы валентные колебания гидроксильной группы в $-\text{COOH}$ в области $3200\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. Наблюдаются пики в области 1706 и 1642 см^{-1} , характерные для карбоксила ($\text{C}=\text{O}$ в $-\text{COOH}$) и кетогруппы ($\text{C}=\text{O}$ при C-3). Полученный ИК-спектр бетулоновой кислоты совпадает с данными, приведенными в литературе [23].

^1H ЯМР-спектр полученной бетулоновой кислоты содержит следующие основные сигналы: δ 4.68 (м, 1 H, $=\text{CH}_2$), 4.58 (1H м, $=\text{CH}_2$), 2.97 (1H м, 19-CH), 1.62 (3H, с, CH₃), 1.03 (3H, с, CH₃), 0.87 (3H, с, CH₃), 0.86 (3H, с, CH₃), 0.84 (3H, с, CH₃), 0.80 (3H, с, CH₃). Полученный ^1H ЯМР-спектр бетулоновой кислоты совпадает с литературными данными [23]. В спектре ЯМР ^{13}C (δ , м.д.) наблюдается сигнал атома углерода C3-оксогруппы в области 218.9 м.д. и сигнал атома углерода C28 карбоксильной группы в области 177.8 м.д. Двойная связь в изопреновом фрагменте при пятичленном кольце подтверждается наличием в ^{13}C ЯМР-спектре сигналов ^{13}C (δ м.д.): 149.9 (C20), 108.1 (C30), 18.7 (C29), что соответствует данным, представленным в литературе [23].

Анализ результатов термических исследований полученной бетулоновой кислоты показывает, что до температуры $200\text{ }^\circ\text{C}$ заметной убыли массы образца не происходит (рис. 2а). В то же время кривая ДСК (рис. 2б) демонстрирует два эндотермических пика с максимумами при 107 и $162\text{ }^\circ\text{C}$. Так как убыли массы в этом диапазоне температур не наблюдается, то можно предположить, что данные пики характеризуют фазовый переход – плавление вещества, а также указывают на возможное удаление из системы остаточного этанола.

Основное разложение бетулоновой кислоты начинается при $220\text{ }^\circ\text{C}$ и заканчивается при $380\text{ }^\circ\text{C}$. В этом интервале температур на кривой ДТГ наблюдается интенсивный пик с «плечом» при $290\text{ }^\circ\text{C}$ и максимумом при $372\text{ }^\circ\text{C}$. При дальнейшем нагревании скорость разложения замедляется вплоть до $480\text{ }^\circ\text{C}$. На кривой ДТГ этому интервалу соответствует широкий пик без заметного максимума. Таким образом, разложение бетулоновой кислоты проходит в два этапа: на первом этапе ($220\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$) образец теряет 80 %, на втором этапе ($380\text{--}480\text{ }^\circ\text{C}$) – 4 % от массы исходной навески.

В отличие от способа, предложенного в работах [15, 16], очистка продукта проводилась не в растворе бензола на стадии получения калиевой соли бетулоновой кислоты (с добавлением активированного угля и фильтрацией через слой оксида алюминия), а во время перекристаллизации бетулоновой кислоты-сырца из этанола. В результате выход бетулоновой кислоты уменьшился с 17,5 % до 12,8 % от массы а.с.б., что, вероятно, связано с ее большей растворимо-

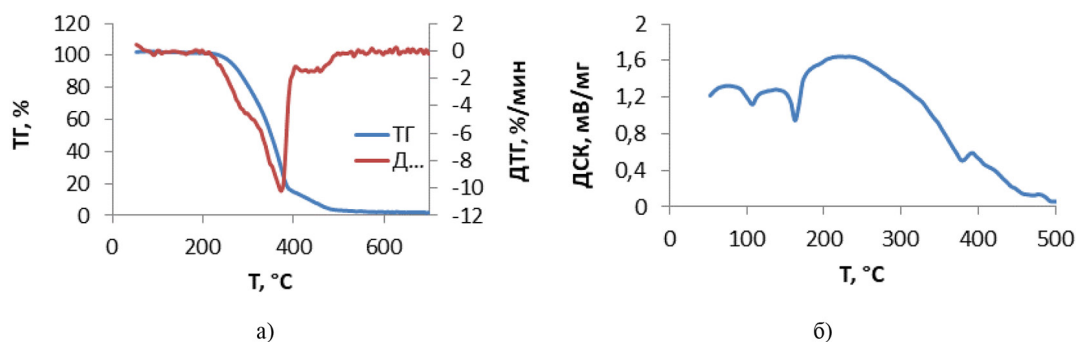


Рис. 2. ТГ и ДТГ кривые термического разложения бетулоновой кислоты (а); тепловые эффекты термического разложения бетулоновой кислоты (б)

Fig. 2. TG and DTG curves of thermal decomposition of betulonic acid (a); thermal effects of thermal decomposition of betulonic acid (b)

стью в бензоле, чем в этаноле, и, как следствие, потерями при перекристаллизации на стадии фильтрации при отделении активированного угля от раствора.

Высокую термическую стабильность бетулоновой кислоты можно объяснить устойчивостью тритерпенового скелета, а также наличием функциональных групп, таких как карбоксильные и оксогруппы. Они образуют межмолекулярные водородные связи, делая молекулу более стабильной, чем соединения, в которых эти взаимодействия не происходят. Методом ДСК подтверждено, что бетулоновая кислота имеет высокую термическую стабильность и может быть применена в лекарственных препаратах, получаемых с использованием метода «горячего» прессования.

Изучение противоопухолевой активности бетулоновой кислоты

При развитии опухоли в организме изменяются кардинально все биохимические процессы в организме животного, что обязательно сказывается на значениях множества физиологических показателей.

Влияние бетулоновой кислоты и бетулина на среднюю продолжительность жизни мышей.

Средняя продолжительность жизни у мышей разных групп не отличалась. Однако если в контрольной группе индивидуальная продолжительность жизни была около 30 дней, то продолжительность жизни мышей, получавших бетулин и бетулоновую кислоту, варьировалась от 18 до 51 дня после пересадки опухоли, что свидетельствует об индивидуальной чувствительности животных к вводимым препаратам и возможности в дальнейшем применять эти препараты с учетом индивидуальной чувствительности.

Влияние бетулоновой кислоты и бетулина на массу животных после перевивки опухоли.

Масса у животных после перевивки АКЭ увеличивается за счет накопления асцитной жидкости, содержащей опухолевые клетки. Поэтому наряду с изменениями продолжительности

Таблица 2. Средняя продолжительность жизни мышей в группе

Table 2. The average life expectancy of mice in the group

№ п/п	Группы мышей	Средняя продолжительность жизни мышей в группе, дни	
		на 9 сутки	на 18 сутки
I	Группа, получающая бетулин	28±2,59	23,6±2,77
II	Группа, получающая бетулоновую кислоту	30±6,12	25,2±3,22
III	Контрольная группа	29±1,40	24,40±2,92

сти жизни исследовалась динамика изменения массы мышей. Так, в первый день эксперимента средняя масса мышей, получающих бетулин, составляла 27,90 г, средняя масса мышей, получающих бетулоновую кислоту, составила 29,60 г, средняя масса контрольной группы – 29,2 г. На 9 день средняя масса мышей, получающих бетулин, составляла 33,14 г (прибавка 5,24 г); средняя масса мышей, получающих БК, – 35,68 г (прибавка 6,08 г); средняя масса контрольной группы составила 35,34 г (прибавка 6,14 г). Результаты свидетельствуют о том, что бетулин замедляет прирост массы по сравнению с контролем и с бетулоновой кислотой.

*Влияние бетулоновой кислоты и бетулина
на содержание мертвых опухолевых клеток АКЭ*

Повышение содержания мертвых опухолевых клеток в опухоли животных, получавших бетулоновую кислоту и бетулин, вероятно, является следствием их усиленной гибели под влиянием исследуемых веществ, хотя нельзя полностью исключить и возможность простой задержки элиминации мертвых клеток вследствие снижения фагоцитарной активности иммунной системы (табл. 3). Более вероятным, на наш взгляд, является именно усиление процессов клеточной гибели под влиянием бетулоновой кислоты и бетулина. Такой вывод согласуется с данными работы, свидетельствующими о возможности индукции этими веществами апоптоза клеток [8]. При визуальном осмотре в камере Горяева асцита, взятого у животных, которые получали бетулоновую кислоту и бетулин, выявлено, что содержащиеся в нем мертвые опухолевые клетки были заметно меньшего размера, чем живые, что также свидетельствует в пользу предположения об увеличении уровня гибели клеток АКЭ путем апоптоза.

Таблица 3. Содержание погибших клеток АКЭ на 9 и 18 сутки эксперимента в группах

Table 3. The content of dead ACE cells on the 9th and 18th day of the experiment in the groups

№ п/п	Группы мышей	Количество мертвых клеток АКЭ, %	
		на 9 сутки	на 18 сутки
I	Группа, получающая бетулин	20,0±1,98	15,6±2,82
II	Группа, получающая бетулоновую кислоту	14,0±1,15	6,4±1,54
III	Контрольная группа	6,0±0,82	2,4±0,50

*Изучение влияния бетулоновой кислоты и бетулина
на показатели крови животных с АКЭ*

Исследование периферической крови является одним из наиболее адекватных способов оценки состояния организма. В исследовании проводилась оценка следующих показателей крови: гематокрит (Гк), эритроциты (Эр), гемоглобин (Hb), лейкоциты (Лейк.), ретикулоциты (Ret), нейтрофилы, эозинофилы, базофилы, моноциты, лимфоциты. Согласно полученным данным, показатели гематокрита, эритроцитов, гемоглобина, лейкоцитов практически не отличались (табл. 4). Ретикулоциты являются показателем не периферической крови, а уровня продукции эритроцитов в костном мозге. В контрольной группе значение этого показателя на 18 сутки достоверно отличается от фона и от значения на девятые сутки, т.е. между 9–18 сутками развития опухоли происходит значительная стимуляция эритропоэза. У животных, которые получали бетулин, наблюдалось повышение содержания ретикулоцитов на 9 сутки, что свидетельствует о том, что бетулин на фоне опухоли оказывает защитное действие на систему кроветворения. У животных, получающих бетулоновую кислоту, содержание ретикулоцитов на 9 и на 18 сутки остается на прежнем уровне и составило $2,60 \pm 0,15$ % и $2,10 \pm 0,17$. Полученные данные могут свидетельствовать о положительном влиянии бетулина и бетулоновой кислоты на кроветворение животных с опухолью.

Данные показателей лейкоцитарной формулы крови мышей, получавших бетулоновую кислоту и бетулин, не отличаются от динамики показателей контрольной группы (табл. 5). Это может свидетельствовать об отсутствии вредного влияния бетулина и бетулоновой кислоты на организм животных с АКЭ.

Заключение

Бетулоновая кислота получена одностадийным методом непосредственно из бересты березы, минуя стадию выделения бетулина. После очистки продукта с использованием в качестве растворителя этанола и перекристаллизацией бетулоновой кислоты из EtOH с использованием активированного угля марки ОУ-Г выход бетулоновой кислоты составил ~12,8 % от массы а.с.б. Замена бензола на более экологичный этанол привела к уменьшению примерно на 27 % количества вещества, выделенного в процессе синтеза, относительно ранее предложенных методов. Однако это позволило улучшить процесс с точки зрения принципов «зеленой химии», поэтому в дальнейшем при производстве биологически активных веществ для применения в медицине или ветеринарии можно рекомендовать данный метод синтеза бетулоновой кислоты как приоритетный.

Идентификация бетулоновой кислоты проведена физико-химическими методами. Методом ДСК подтверждено, что бетулоновая кислота имеет высокую термическую стабильность и может быть применена в лекарственных препаратах, получаемых с использованием метода «горячего» прессования.

Изучена противоопухолевая активность бетулоновой кислоты и бетулина в экспериментах *in vivo* на мышах с асцитной карциномой Эрлиха. Показано, что введение мышам перорально бетулоновой кислоты и бетулина увеличивает содержание мертвых опухолевых клеток АКЭ, что свидетельствует об усилении их гибели.

Установлено, что бетулин и бетулоновая кислота не оказывают существенного влияния на показатели периферической крови и на лейкоцитарную формулу крови. Наблюдается по-

Таблица 4. Влияние бетулоновой кислоты и бетулина на показатели крови мышей
 Table 4. Effect of betulonic acid and betulin on blood parameters of mice

Показатель	I группа (бетулин)			II группа бетулоновая кислота)			III группа (контроль)		
	Перед эксп.	9 сутки	18 сутки	Перед эксп.	9 сутки	18 сутки	Перед эксп.	9 сутки	18 день
Гк, %	56,00±1,32	47,00± 0,91	49,00± 2,02	56,00±0,77	47,00± 1,23	49,00± 4,18	53,00±1,32	47,00± 1,36	51,00± 3,45
Нб, г/л	187,00 ±3,56	157,00±6,24	176,00±7,00	176,00±4,24	151,00 ±4,61	187,00±10,00	171,00 ±5,88	166,00 ±3,86	202,00±8,60
Эг, млн	8,46±0,18	8,20±0,32	8,05± 0,27	8,36±0,11	8,16±0,13	8,56±0,22	8,16±0,16	8,36±0,29	8,91± 0,22
Лейк, тыс	14,40±2,06	18,00±5,79	48,20±7,00	11,30±2,50	24,50±2,57	42,90±6,01	14,30±2,40	18,10±2,47	38,60±5,90
Ret, %	2,70±0,70	3,00±0,35	1,90±0,25	3,20± 0,13	2,60±0,15	2,10±0,17	3,20±0,33	2,70±0,13	1,00±0,05

Таблица 5. Влияние бетулоновой кислоты на лейкоцитарную формулу крови после перевивки опухолевых клеток
 Table 5. Effect of betulonic acid on blood leukocyte count after tumor cell transplantation

Показатель	I группа (бетулин)			II группа (бетулоновая кислота)			III группа (контроль)		
	фон	9 день	18 день	фон	9 день	18 день	фон	9 день	18 день
нейтрофилы, %	68,10±4,37	93,45±1,38	79,40±2,78	77,25±1,79	79,35±2,76	93,64±0,77	73,75±5,29	85,05±3,38	93,68±1,10
эозинофилы, %	3,45±0,99	0,65±0,14	1,00±0,31	1,80 ±0,31	0,80±0,36	0,16±0,13	3,23±1,53	0,55±0,19	0,26±0,06
базофилы, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-
лимфоциты, %	21,10±4,31	3,75±0,27	11,80±2,65	15,40±2,08	15,00±2,65	3,66±0,63	17,65±4,77	8,70±2,95	2,95±1,20
моноциты, %	7,05±1,15	2,07±0,63	7,85±1,54	5,55±0,83	4,70±0,65	2,48±0,40	5,35±0,99	5,75±0,97	2,96±0,31

вышенное содержания ретикулоцитов по сравнению с контролем у мышей-опухоленосителей АКЭ, получавших бетулин и бетулоновую кислоту, что свидетельствует о положительном влиянии вводимого вещества на кроветворение.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

[1] Nistor M., Rugina D., Diaconeasa Z., Socaciu C., Socaciu M.A. Pentacyclic triterpenoid phytochemicals with anticancer activity: Updated studies on mechanisms and targeted delivery. *International Journal of Molecular Sciences* 2023, 24, 12923.

[2] Кузнецова С.А., Скворцова Г.П., Маляр Ю.Н., Скурыдина Е.С., Веселова О.Ф. Выделение бетулина из бересты березы и изучение его физико-химических и фармакологических свойств. *Химия растительного сырья* 2013. № 2, С. 93–100. [Kuznetsova S.A., Skvortsova G.P., Maliar Iu.N., Skurydina E.S., Veselova O.F., Extraction betulin from birch bark and study of its physicochemical and pharmacological properties. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* 2013, 2, 93–100. (In Russ.)]

[3] Amiri S., Dastghaib S., Ahmadi M., Mehrbod P., Khadem F., Behrouj H. Ghavami S. Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects. *Biotechnology Advances* 2020, 38, 107409.

[4] Zuco V., Supino R., Righetti S. C., Cleris L., Marches, E., Gambacorti-Passerini C., Formelli F. Selective cytotoxicity of betulinic acid on tumor cell lines, but not on normal cells. *Cancer Letters* 2002, 175, 17–25.

[5] Kuznetsova S.A., Shakhtshneider T.P., Mikhailenko M.A., Malyar Yu. N., Kichkailo A.S., Drebuschak V.A., Kuznetsov B.N. Preparation and antitumor activity of betulin dipropionate and its composites. Review. *Biointerface Research in Applied Chemistry* 2022, 12(5), 6813–6894.

[6] Hordyjewska A., Ostapiuk A., Horecka A. Betulin and betulinic acid in cancer research. *Journal of Pre-Clinical and Clinical Research* 2018, 12, 72–75.

[7] Lou H., Li H., Zhang S., Lu H., Chen Q. A review on preparation of betulinic acid and its biological activities. *Molecules* 2021, 26(18), 5583.

[8] Lombrea A., Scurtu A.D., Avram S., Pavel I.Z., Turks M., Luginina J., Peipiņš U., Dehelean C.A., Soica C., Danciu C. Anticancer potential of betulonic acid derivatives. *International Journal of Molecular Sciences* 2021, 22, 3676.

[9] Mosalev K. I., Ivanov I. D., Miroshnichenko S. M., Tenditnik M. V., Bgatova N. P., Shults E. E., Vavilin V. A. The immunomodulatory activity of the betulonic acid based compound. *Biomeditsinskaya khimiya* 2023, 69(4), 219–227.

[10] Leong K. H., Mahdzir M.A., Din M.F. M., Awang K., Tanaka Y., Kulkeaw K., Sugiyama D. Induction of intrinsic apoptosis in leukaemia stem cells and in vivo zebrafish model by betulonic acid isolated from *Walsura pinnata* Hassk (Meliaceae). *Phytomedicine* 2017, 26, 11–21.

- [11] Сорокина И.В., Толстикова Т.Г., Жукова И.А., Петренко И.И., Шульц Э.Э., Узенкова И.В., Грек О.Р., Позднякова С.В., Толстиков Г.А. Бетулоновая кислота и ее производные – новая группа агентов, снижающих побочное действие цитостатиков. *Доклады Российской академии наук* 2004, 399(2), 274–277. [Sorokina I. V., Tolstikova T. G., Zhukova I. A., Petrenko I. I., Schultz E. E., Uzenkova I. V., Grek O. R., Pozdnyakova S. V., Tolstikov G. A. Betulonic acid and its derivatives – a new group of agents that reduce the side effects of cytostatics. *Reports of the Russian Academy of Science* 2004, 399(2), 274–277. (In Russ.)]
- [12] Komissarova N. G., Belenkova N. G., Spirikhin L. V., Shitikova O. V., Yunusov M. S. Selective oxidation of betulin by Cr (VI) reagents. *Chemistry of Natural Compounds* 2002, 38, 58–61.
- [13] Яковлева М.П., Выдрина В.А., Саяхов Р.Р., Ишмуратов Г.Ю. Синтез бетулоновой и бетулиновой кислот из бетулина. *Химия природных соединений* 2018, 4, 672–673. [Yakovleva M. P., Vydrina V. A., Sayakhov R. R., Ishmuratov G. Yu. Synthesis of betulonic and betulinic acids from betulin. *Chemistry of Natural Compounds* 2018, 4, 672–673. (In Russ.)]
- [14] Popov S.A., Lyubov P.K., Lyubov M.K., Shpatov A. V. Simple and efficient process for large scale preparation of betulonic acid from birch bark extracts. *Industrial Crops and Products* 2016, 92, 197–200.
- [15] Levdanskii V.A., Levdanskii A. V., Kuznetsov B.N. Method for preparing betulonic acid from *Betula pendula* birch bark. *Chemistry of Natural Compounds* 2016, 52 (4), 766–768.
- [16] Левданский В.А., Гарынцева Н.В., Левданский А.В., Скурыдина Е.С. Математическая оптимизация экстракции бетулоновой кислоты из коры *Betula pendula* Roth. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2023, 16 (2), 255–265. [Levdanskiy V. A., Garyntseva N. V., Levdanskiy A. V., Skurydina E. S. Mathematical optimization of betulonic acid extraction from the bark of *Betula pendula* Roth. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2023, 16 (2), 255–265. (In Russ.)]
- [17] Belingheri M., Fustinoni S., De Vito G., Porro A., Riva M. A. Benzene and leukemia: from scientific evidence to regulations. A historical example. *La Medicina Del Lavoro* 2019, 110(3), 234.
- [18] Plotka-Wasyłka J., Kurowska-Susdorf A., Sajid M., de la Guardia M., Namieśnik J., Tobiszewski M. Green chemistry in higher education: state of the art, challenges, and future trends. *ChemSusChem* 2018, 11(17), 2845–2858.
- [19] Andraos J., Matlack A. S. Introduction to green chemistry. CRC press. 2022. 648 p.
- [20] Ledet, I., Bercean, V., Vlase, G. *et al.* Betulonic acid: Study of thermal degradation by kinetic approach. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2016, 125, 785–791.
- [21] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М.: Экология. 1991. 319 с. [Obolenskaya A. V., Elnitskaya Z. P., Leonovich A. A. *Laboratory works on the chemistry of wood and cellulose*. Moscow: Ecology, 1991, 319 p. (In Russ.)]
- [22] Леонов В. П., Ижевский П.В. Применение статистики в статьях и диссертациях по медицине и биологии. Ч. I. Описание методов статистического анализа в статьях и диссертациях. *Международный журнал медицинской практики* 1998, 4, 7–12. [Leonov V. P., Izhevsky P. V. Application of Statistics in Articles and Dissertations in Medicine and Biology. Part I. Description of methods of statistical analysis in articles and dissertations. *International Journal of Medical Practice* 1998, 4, 7–12. (In Russ.)]
- [23] Barthel A., Stark S., Csuk R. Oxidative transformations of betulinol. *Tetrahedron* 2008, 64 (39), P. 9225–9229.

EDN: JHFSPR

УДК 546.05:548.5

Comparative Characteristics of Composite Materials Based on Mixed Polymer Systems and Calcium Phosphates

Anna A. Tsyganova*

*Dostoevsky Omsk State University
Omsk, Russian Federation*

Received 19.09.2024, received in revised form 16.05.2025, accepted 28.05.2025

Abstract. Composite materials based on a mixture of calcium phosphates and mixed polymer systems (polyelectrolyte complex sodium alginate-chitosan, mixed hydrogel sodium alginate-hyaluronic acid) have been synthesized. We investigated their composition, morphology and their degradation in various environments. It was found that the resorbability of the obtained composites is higher than that of the corresponding sample without a biopolymer, and the mechanism of interaction of filler and matrix in the obtained composites is the formation of complex compounds and crosslinking with calcium ions.

Keywords: composite material, calcium phosphate mixture, hyaluronic acid, chitosan, sodium alginate, polyelectrolyte complex.

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (“Conducting fundamental scientific research and exploratory scientific research by small individual scientific groups”, No. 23–23–00668).

Citation: Tsyganova A. A. Comparative Characteristics of Composite Materials Based on Mixed Polymer Systems and Calcium Phosphates. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 229–240. EDN: JHFSPR



Сравнительная характеристика композиционных материалов на основе смешанных полимерных систем и фосфатов кальция

А. А. Цыганова

*Омский государственный университет
им. Ф. М. Достоевского
Российская Федерация, Омск*

Аннотация. Синтезированы композиционные материалы на основе смеси фосфатов кальция и смешанных полимерных систем (полиэлектролитный комплекс альгинат натрия-хитозан, смешанный гидрогель альгинат натрия-гиалуроновая кислота). Изучены состав, морфология образцов и их деградация в различных средах. Установлено, что резорбируемость полученных композитов выше, чем у соответствующего образца без биополимера, а механизмом взаимодействия наполнителя и матрицы в полученных композитах является образование комплексных соединений и сшивка ионами кальция.

Ключевые слова: композиционный материал, смесь фосфатов кальция, гиалуроновая кислота, хитозан, альгинат натрия, полиэлектролитный комплекс.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда («Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами», № 23–23–00668).

Цитирование: А. А. Цыганова А. А. Сравнительная характеристика композиционных материалов на основе смешанных полимерных систем и фосфатов кальция. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 229–240. EDN: JHFSRP

Введение

В настоящее время особое внимание исследователей уделяется новому классу биополимеров – полиэлектролитным комплексам (ПЭК) и смешанным системам [1, 2]. Смешанные системы на основе природных полимеров (например, полисахаридов и белков) применяются в качестве матриц (каркасов) для стимулирования роста клеток, потенциальных агентов для очистки воды и сточных вод, а также как носители для доставки лекарств [3–6].

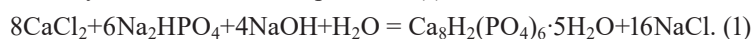
Благодаря возобновляемости источников получения, экологической безопасности, биосовместимости и биологической активности полисахариды являются уникальным сырьем для создания материалов медико-биологического назначения. Альгинат натрия – ионогенный полисахарид, благодаря своей водорастворимости, высокой загущающей способности и нетоксичности, нашел широкое применение во многих отраслях промышленности. Особый интерес к альгинату натрия вызывает его способность формировать гидрогели в водных растворах при добавлении бивалентных металлов, что позволяет разрабатывать новые материалы различного назначения [7, 8]. Хитозан – дезацетилированное производное хитина – второй по распро-

страненности природный полимер после целлюлозы. Хитозан обладает иммунологическими и противоопухолевыми свойствами, высокой биосовместимостью, а также антитромботическими и кровоостанавливающими свойствами [9–11]. Гиалуроновая кислота (ГК) является природным полисахаридом и представляет собой гликозаминогликан, который имеет уникальные вязкоэластические и гигроскопические свойства. ГК обладает такими свойствами, как хорошая биосовместимость, выраженная биологическая активность, отсутствие антигенности и других побочных эффектов [12, 13].

Полиэлектrolитные комплексы на основе биополимеров являются перспективным направлением исследований благодаря своим уникальным характеристикам (биологическая активность, нетоксичность, противовоспалительные свойства), которые достигаются за счет специфических взаимодействий между составляющими полимерами (водородные связи, Ван-дер-Ваальсовы силы, электростатическое взаимодействие и т.д.), при этом компоненты комплекса полностью или частично сохраняют свои индивидуальные свойства, приобретая при этом новые, за счет взаимодействия с другим полимером. Именно поэтому актуальным и перспективным является изучение их свойств и установление возможности применения подобных комплексов в медицинских целях, в том числе данный подход относится и к созданию композиционных материалов на основе фосфатов кальция и биополимеров, которые способны сочетать в себе универсальные качества костной ткани.

Экспериментальная часть

На основе литературных данных и ранее проведенных исследований [14, 15] был выбран способ синтеза смеси фосфатов (ФК) кальция (октакальций фосфат, брушит, гидроксипатит) [16] путем осаждения из водного раствора. Осаждение проводили при температуре 40 °С, pH 6.5 с введением добавки ионов магния в концентрации 12.5 ммоль/л. В основе данного способа лежит следующая химическая реакция (1):



Смешивание растворов проводили в интервале температур 0–5 °С. После вызревания осадка под маточным раствором в течение 48 ч твердую фазу отделяли от раствора фильтрованием, высушивали при температуре 80 °С до полного удаления химически не связанной воды.

Для получения композиционных материалов в качестве биополимеров были использованы: альгинат-хитозановый ПЭК – смесь 1:1 2 % водного раствора альгината натрия и 2 % раствора хитозана в 0,5 % уксусной кислоте, альгинат-гиалуроновый гель – смесь 1:1 2 % водного раствора альгината натрия и 2 % водного раствора высокомолекулярной гиалуроновой кислоты. В полученные гели вводили порошковый материал в количестве 10, 30, 50 масс.% и подвергали интенсивному перемешиванию, пену помещали в тигель и высушивали при температурах 25 и 200 °С.

Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгеновской дифрактограммы выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре D 8 Advance, фирмы Bruker в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (длина волны 0.15406 нм) с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye. Область сканирования 5–80° (наиболее характерные и сильные рефлексы фосфатов кальция представлены в диапазоне 10–60°). Идентификация пиков на дифрактограммах проводилась с помощью картотеки JCPDS.

ИК-спектры получали на спектрофотометре «ФСМ 2202», Инфраспек, Россия. В ходе исследования порошок смешивали с KBr, насыпали в германиевую кювету и прессовали. Регистрацию спектров проводили с разрешением 4 см^{-1} , общее число сканирований – 50. Запись спектра исследуемых образцов проводили в области от 400 до 4000 см^{-1} . Обработку данных осуществляли с использованием программы Origin Pro 8.0.

Измерение удельной поверхности образцов по методу назкотемпературной адсорбции газов (БЭТ) проводили на приборе «Gemini 2380», «Micromeritics Instrument Corporation», США, по адсорбции стандартного газа азота при -176 °C по одной точке изотермы адсорбции азота в токе гелия (относительное давление паров азота $p/p_0 = 0.075$) в течение 3 ч.

Изучение морфологии, определение формы частиц твердых фаз проводили методом оптической микроскопии (микроскоп серии XSP – 140, ООО «Армед», Россия), сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMH, «TESCAN», Чехия.

Измерения динамической вязкости осуществлялись при помощи ротационного вискозиметра серии SMART, FungiLab, Испания.

Исследование резорбции полученных образцов проводилось путем их динамического растворения при постоянном перемешивании в растворе 0,9 %-ного хлорида натрия ($\text{pH} \approx 7$), в ацетатном буфере ($\text{pH} = 4,75$) и в растворе соляной кислоты ($\text{pH} = 1$) при температуре 22 °C . Математическую обработку всех данных осуществляли с использованием статистических программ Static2 и Statistica.10 из статистического пакета StatSoft.

Результаты и обсуждение

Методом РФА установлено, что в результате синтеза смеси фосфатов кальция получен осадок, который представлен фазами октакальций фосфата, брушита и гидроксилapatита (рис. 1), основным интенсивным линиям которых соответствуют углы 2θ : ОКФ – 11.4, 22.8; ГА – 25.9, 29.6, 31.8; брушита – 20.4, 47.3, 35.2.

В ИК-спектрах (рис. 2) присутствуют полосы, характерные для фосфатных групп: валентные асимметричные колебания 1024 и 1154 см^{-1} , характерные для связей O–P–O, а также пики 530 , 574 см^{-1} , соответствующие колебаниям в PO_4^{3-} .

При изучении морфологии осадка установлено, что образующиеся кристаллы имеют форму «розеток», состоящих из пластинчатых кристаллов, характерных для ОКФ, кристаллов моноклинной структуры, характерной для брушита и кристаллов гексагональной сингонии, характерной для ГА (рис. 3).

Известно, что альгинат натрия вступает в полиэлектролитную реакцию с хитозаном. Образование комплекса происходит по механизму электростатического взаимодействия между противоположно заряженными функциональными группами полиэлектролитов [17]. Об этом свидетельствует снижение динамической вязкости альгината натрия при добавлении геля хитозана (табл. 1), которое можно объяснить блокировкой отрицательно заряженных карбоксильных групп альгината положительно заряженными аминогруппами хитозана. При этом динамическая вязкость полученного ПЭК принимает промежуточное значение между величинами вязкостей для альгината натрия и хитозана, что говорит об образовании нестехиометрического водорастворимого комплекса с преобладанием кислотных функциональных групп [18].

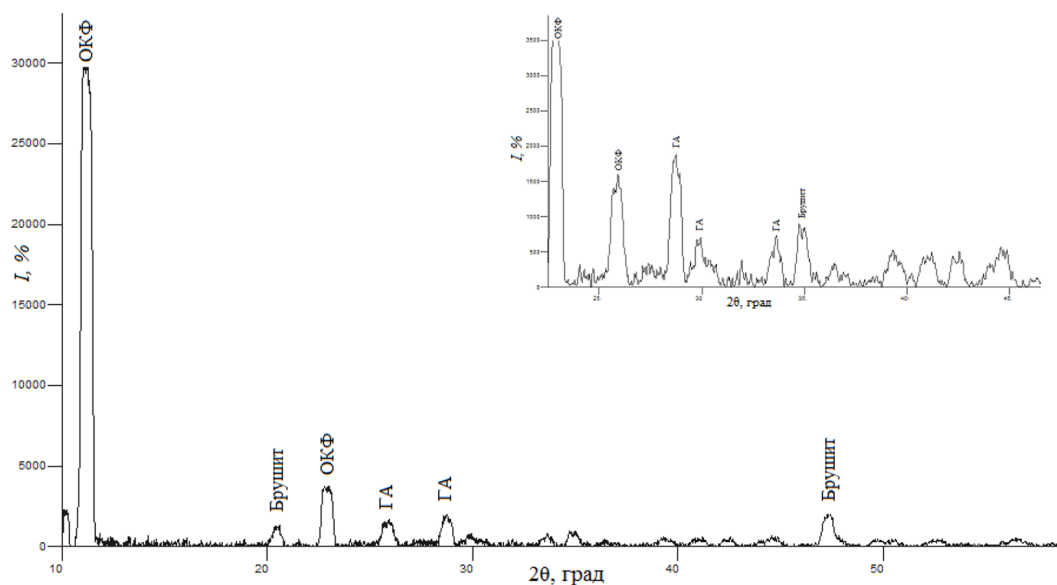


Рис. 1. Дифрактограмма смеси фосфатов кальция

Fig. 1. Diffractogram of a mixture of calcium phosphates

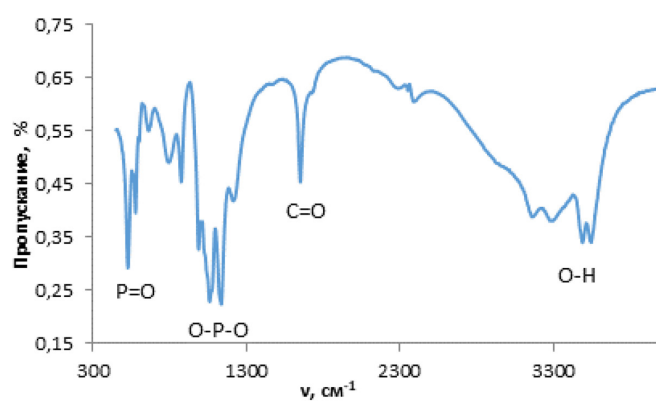


Рис. 2. ИК-спектр смеси фосфатов кальция

Fig. 2. IR-spectrum of a mixture of calcium phosphates

Введение смеси ФК в полученный полиэлектролитный гель приводит к быстрому росту вязкости системы в результате формирования более жесткой структуры, а при увеличении содержания наполнителя – к полной потере текучести. Что свидетельствует о сшивке ионами кальция полимерных полисахаридных цепей.

Анализ дифрактограммы (рис. 4) полученного композиционного материала на основе смеси ФК и альгинат-хитозанового ПЭК позволяет сделать вывод о том, что фазовый состав композиционного материала не изменяется, по сравнению с наполнителем, и представлен фазами ГА, ОКФ и брушита.

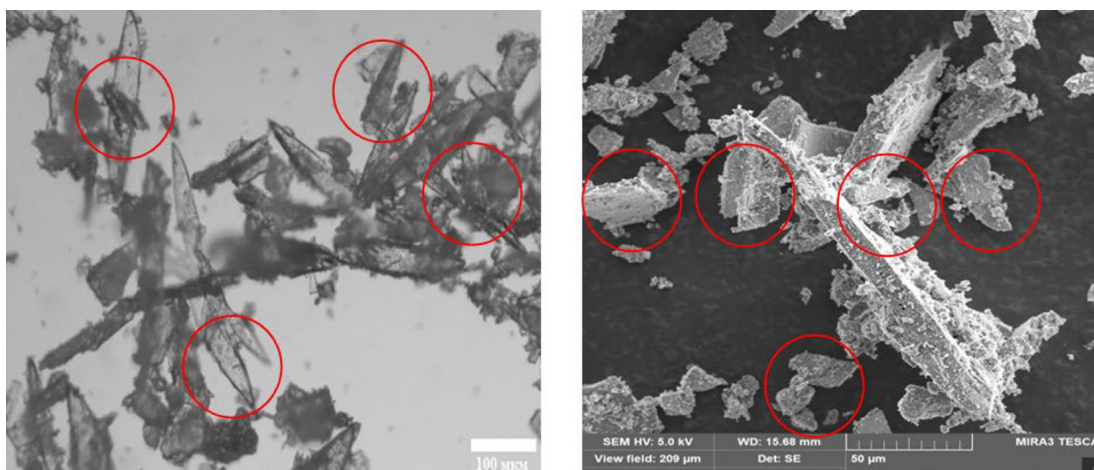


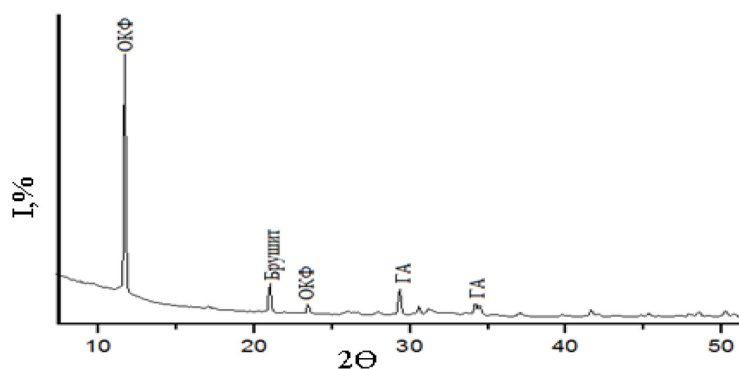
Рис. 3. Вид частиц смеси фосфатов кальция

Fig. 3. Morphology of particles of a mixture of calcium phosphates

Таблица 1. Динамическая вязкость биополимеров в присутствии наполнителя

Table 1. Dynamic viscosity of biopolymers in the presence of filler

Матрица	Динамическая вязкость матрицы, Па*с	Динамическая вязкость матрицы в присутствии 0,5 % наполнителя, Па*с	Динамическая вязкость матрицы в присутствии 1,0 % наполнителя, Па*с
Альгинат натрия	5,992±0,060	7,580±0,076	11,855±0,118
Хитозан	3,058±0,041	3,508±0,041	3,818±0,043
Гиалуроновая кислота (ГК)	4,852±0,049	4,944±0,049	5,230±0,052
ПЭК АЛГ/Хит	4,332±0,046	5,716±0,051	7,482±0,069
АЛГ/ГК	6,104±0,061	7,341±0,073	8,628±0,073

Рис. 4. Дифрактограмма композиционного материала на основе смеси фосфатов кальция и ПЭК альгинат натрия-хитозан с соотношением наполнитель/матрица 50/50, $t_{\text{сушки}} = 200^\circ\text{C}$ Fig. 4. Diffractogram of a composite material based on a mixture of calcium phosphates and PEK sodium alginate-chitosan with a filler/matrix ratio of 50/50, $t = 200^\circ\text{C}$

ИК-спектры композиционных материалов на основе ПЭК альгинат натрия-хитозан содержат полосы, характерные как для фосфатов кальция, так и для полиэлектролитов (рис. 5).

Методом БЭТ установлено, что удельная поверхность композиционного материала, характеризующегося соотношением наполнитель/матрица 30/70 и $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, уменьшается по сравнению с порошковым материалом от $23\text{ м}^2/\text{г}$ до $18\text{ м}^2/\text{г}$. А увеличение температуры сушки образца от 25 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует росту удельной поверхности до $27\text{ м}^2/\text{г}$.

Для изучения биорезорбируемости образцов было проведено их растворение в $0,1\text{ М}$ растворе HCl , ацетатном буферном растворе и $0,9\text{ \%}$ растворе NaCl . Экспоненциальная зависимость (рис. 6) соответствует кинетике реакции первого порядка, поэтому в качестве количественной меры растворения можно рассматривать начальную скорость растворения, определенную как тангенс угла наклона линейного участка прямой, построенной в координатах $\text{pCa}=f(\tau)$.

Из полученных данных (рис. 7) следует, что резорбируемость полученных композитов выше, чем у соответствующего образца без биополимера. Установлено, что при увеличении соотношения наполнитель/матрица и роста температуры сушки композита резорбируемость возрастает, что связано с увеличением пористости материала [19].

Из литературных данных [20] известно, что гиалуроновая кислота является совместимой для получения смешанных гидрогелевых систем с альгинатом натрия и не препятствует сшивке альгината натрия ионами кальция в таких системах в широком диапазоне концентраций. Для подтверждения данных выводов была построена диаграмма «состав-свойство» для $2\text{ \%}$ растворов полисахаридов (рис. 8), на диаграмме наблюдается положительное отклонение вязкости от аддитивных величин (на рис. 8 показано пунктирной линией), которое свидетельствует о наличии межмолекулярного взаимодействия между полимерами, однако такого взаимодействия недостаточно для образования интерполиэлектролитного комплекса.

При этом добавление к смеси полимеров фосфатов кальция полимерная система теряет текучесть (табл. 1). В данном случае структурирование системы достигается за счет

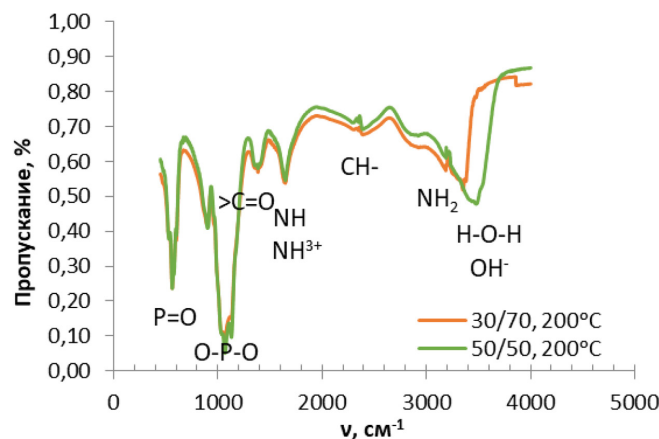


Рис. 5. ИК-спектры композиционных материалов на основе ПЭК альгинат натрия-хитозан с соотношением наполнитель/матрица 30/70 и 50/50 $t_{\text{сушки}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 5. IR spectra of composite materials based on PEK sodium alginate-chitosan with a filler/matrix ratio of 30/70 and 50/50 $t=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

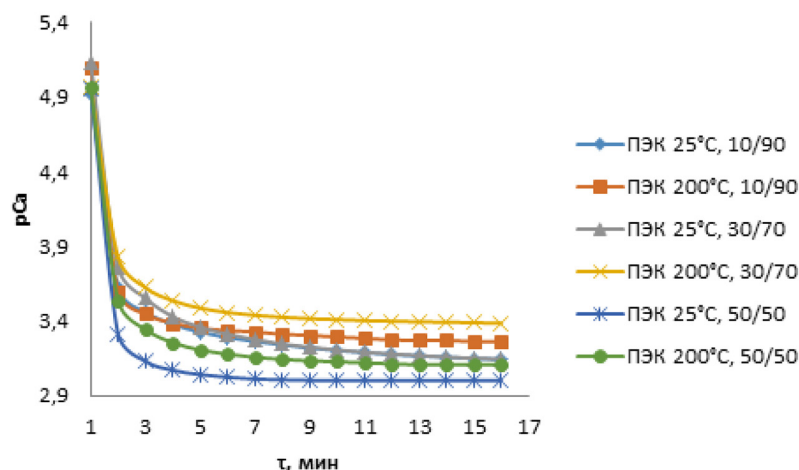


Рис. 6. Кинетические кривые растворения композиционных материалов на основе ПЭК альгинат натрия-хитозан с различным соотношением наполнитель/матрица в 0,9 % растворе хлорида натрия.

Fig. 6. Kinetic curves of dissolution of composite materials based on PEK sodium alginate-chitosan with different filler/matrix ratio in 0.9 % sodium chloride solution

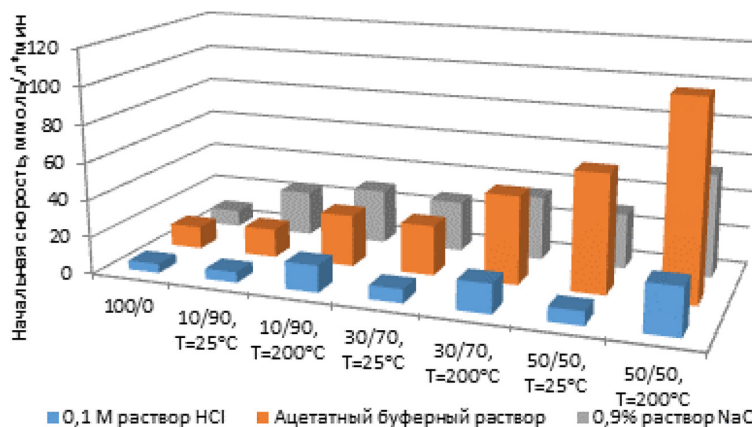


Рис. 7. Начальная скорость растворения композиционных материалов на основе ПЭК альгинат натрия-хитозан в различных средах

Fig. 7. The initial rate of dissolution of composite materials based on PEK sodium alginate-chitosan in various media

двух форм взаимодействия – химической (образование хелатных комплексов альгината натрия с ионами кальция) и физической (межмолекулярного взаимодействия между полимерами).

Методом ИК-спектроскопии установлено, что полученные композиционные материалы содержат полосы, характерные для фосфатов кальция, гиалуроновой кислоты, альгината натрия (рис. 9). Наличие пика в области 560 см^{-1} говорит о деформационных колебаниях $\text{P}=\text{O}$ в тетраэдре PO_4^{3-} . К колебаниям фосфатных групп также отнесены полосы в области $1050\text{--}1150\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям $\text{O}-\text{P}-\text{O}$. Также обнаружены валентные колебания, характерные для группы COO^- при $1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ и 1640 см^{-1} , а также колебания

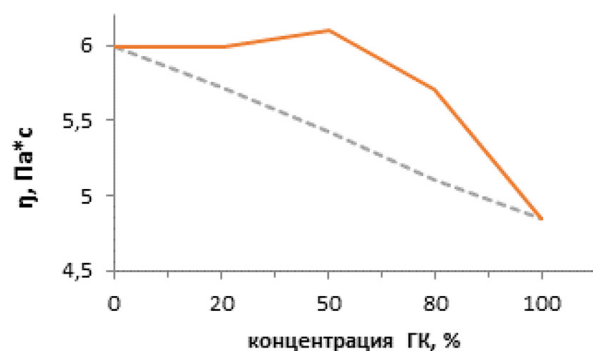


Рис. 8. Зависимость динамической вязкости от концентрации ГК в смеси альгинат натрия-ГК

Fig. 8. Dependence of dynamic viscosity on the concentration of HA in a mixture of sodium alginate-HA

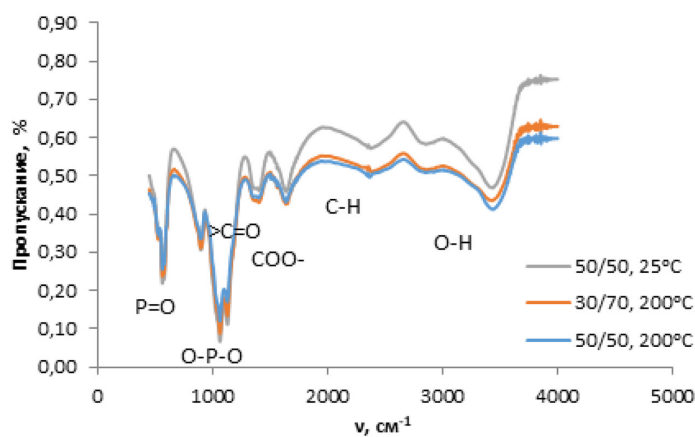


Рис. 9. ИК-спектры композиционных материалов на основе смешанного гидрогеля альгинат натрия-ГК с соотношением наполнитель/матрица 50/50 и $T_{\text{сушки}}=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30/70 и $T_{\text{сушки}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50/50 и $T_{\text{сушки}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 9. IR spectra of composite materials based on mixed sodium alginate-HA hydrogel with a filler/matrix ratio of 50/50 and $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30/70 and $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 50/50 and $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

С-Н группы при $2360\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$. Наблюдаются деформационные колебания Н-О-Н при 1640 cm^{-1} и валентные колебания О-Н в области $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ в H_2O .

Рентгенофазовый анализ показал, что внедрение наполнителя в матрицу смешанного гидрогеля не изменяет фазовый состав порошкового материала. В композиционных материалах установлено наличие фаз ГА, ОКФ и брушита (рис. 10).

Методом БЭТ установлено, что удельная поверхность композиционного материала, характеризующегося соотношением наполнитель/матрица 10/90, возрастает по сравнению с порошковым материалом от $23\text{ м}^2/\text{г}$ до $33\text{ м}^2/\text{г}$, при этом увеличение температуры сушки образца от 25 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и увеличение наполнителя уменьшает удельную поверхность до $16\text{--}17\text{ м}^2/\text{г}$.

При изучении биорезорбируемости образцов установлено (рис. 11), что резорбируемость полученных композитов снижается при увеличении температуры сушки композита и увеличении соотношения наполнитель/матрица, при этом максимальную начальную скорость растворения образцы имеют в изотоническом растворе при значениях рН, близких к физиологическим.

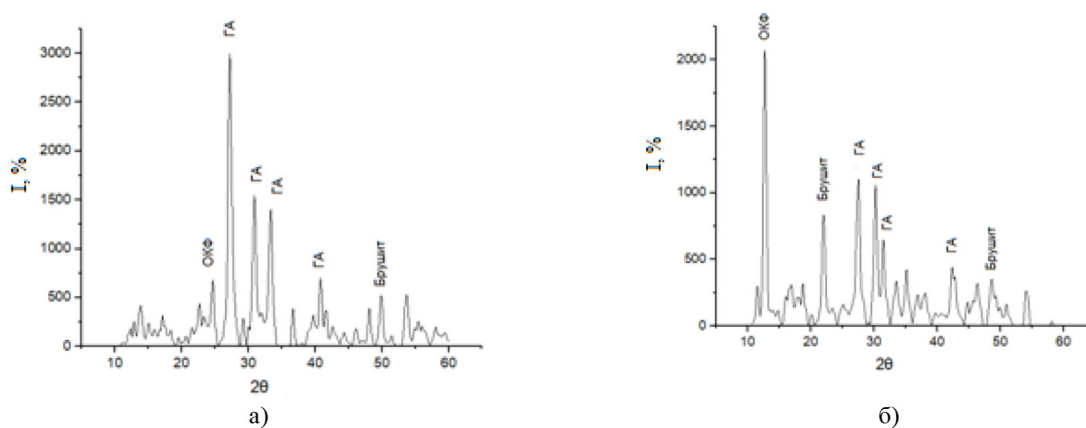


Рис. 10. Дифрактограммы композиционных материалов на основе смеси фосфатов кальция и смешанного гидрогеля альгинат натрия-ГК: А – 10/90, 25 °С; Б – 10/90, 200 °С

Fig. 10. Diffractograms of composite materials based on a mixture of calcium phosphates and mixed sodium alginate-HA hydrogel: А – 10/90, 25 °С; Б – 10/90, 200 °С

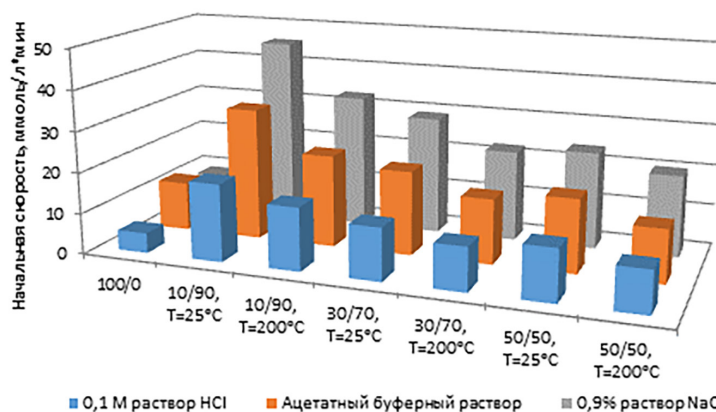


Рис. 11. Начальная скорость растворения композиционных материалов на основе смешанного гидрогеля альгинат натрия-ГК в различных средах

Fig. 11. The initial rate of dissolution of composite materials based on mixed sodium alginate-HA hydrogel in various media

Закключение

Предложены способы синтеза композиционных материалов на основе смеси ФК и смешанных полимерных систем, свойства которых возможно корректировать за счет соотношения наполнитель/матрица и температуры сушки. Установлено, что резорбируемость полученных композитов выше, чем у соответствующего образца без биополимера. При этом зависимости удельной поверхности образцов от состава и способа обработки носят разный характер, что обусловлено природой полимеров и характером взаимодействия между ними (в случае с гиалуроновой кислотой образования интерполиэлектrolитного комплекса не происходит). Однако механизмы взаимодействия наполнителя и матрицы в полученных композитах идентичны – образование комплексных соединений и полная сшивка ионами кальция.

Таким образом, в работе получен ряд материалов (композиционные материалы на основе смеси фосфатов кальция и ПЭК альгинат натрия-хитозан и смешанного гидрогеля альгинат натрия-гиалуроновая кислота), которые имеют перспективу дальнейшего применения в качестве материалов для замещения костных дефектов или биологически активного слоя на поверхности имплантатов, а отличия в свойствах полученных материалов (их разнообразие) позволяют подбирать материал под конкретный клинический случай.

Список литературы / References

- [1] Novikov V., Dolgopyatova N., Konovalova I., Kuchina Y. Polyelectrolyte complex of chitosan and chondroitin sulfate: Formation, physico-chemical properties. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy khimiya khimicheskaya tekhnologiya* 2017. № 2. P. 60–66.
- [2] Tanwar M., Gupta R.K., Rani A. Natural gums and their derivatives based hydrogels: in biomedical, environment, agriculture, and food industry. *Crit. Rev. Biotechnol* 2023. P. 1–27
- [3] Prajapati B.G., Sharma J.B., Sharma S., Trivedi N.D., Gaur M., Kapoor D.U. Harnessing polyelectrolyte complexes for precision cancer targeting: a comprehensive review. *Med Oncol* 2024. № 10. P. 145.
- [4] Tiwari R.K., Singh L., Rastogi V. Complexation of Oppositely Charged Polymer: Novel Approaches for Drug Delivery. *Curr Drug Deliv* 2021. № 18(8). P. 1085–1093.
- [5] Bediako J.K., El Ouardi Y., Massima Mouele E. S., Mensah B., Repo E. Polyelectrolyte and polyelectrolyte complex-incorporated adsorbents in water and wastewater remediation – A review of recent advances. *Chemosphere* 2023. V.325. P. 138418.
- [6] Mohanta, B.C. Chapter 12 – Polyelectrolyte complexes of alginate for controlling drug release. *Alginates in Drug Delivery, Academic Press* 2020. P. 297–321.
- [7] Усов А.И. Альгиновые кислоты и альгинаты: методы анализа, определения состава и установления строения. *Успехи химии* 1999. № 68 (11). С. 1051–1061. [Usov A.I. Alginic acids and alginates: analytical methods used for their estimation and characterisation of composition and primary structure. *Usp. Khim.* 1999, № 68:11. P. 1051–1061.]
- [8] Гурин А.Н., Комлев В.С., Федотов А.Ю. и др. Сравнительная характеристика материалов на основе хитозана, альгината и фибрина в комплексе с β -трикальцийфосфатом для остеопластики (экспериментально – морфологическое исследование). *Стоматология* 2014. Т. 93. № 1. С. 4–10. [Gurin A.N., Komlev V.S., Fedotov A. Yu., etc Comparative study of osteoplastic materials based on chitosan, alginate or fibrin with tricalcium phosphate. *Dentistry* 2014. V.93. № 1. P. 4–10.]
- [9] Vunain E., Mishra A.K., Mamba B.B. 1 – Fundamentals of chitosan for biomedical applications. *Chitosan Based Biomaterials, Woodhead Publishing* 2017. V. 1. P. 3–30.
- [10] Савченко И.В. Обзор приложений хитозана в медицине и в технологии биоотображения. *Вестник науки* 2023. № 6 (63). Т. 1. С. 1240–1254. [Savchenko I.V. Review of chitosan applications in medicine and bio-imaging technology. *Bulletin of Science* 2023. № 6 (63). V. 1. P. 1240–1254.]
- [11] Фадеева И.В., Гольдберг М.А., Фомин А.С., Шворнева Л.И., Волчёнкова В.А., Баринов С.М. Получение и некоторые свойства пористых хитозановых матриц. *Материаловедение* 2016. Т. 10. С.27–30. [Fadeeva I.V., Goldberg M.A., Fomin A.S., Shvorneva L.I.,

Volchenkova V.A., Barinov S.M. Preparation and some properties of porous chitosan matrices. *Materials Sciences Transactions* 2016. Vol.10. C.27–30.]

[12] Dovedytis M. Hyaluronic acid and its biomedical applications: A review. *Engineered Regeneration* 2020. V. 1. P. 102–113.

[13] Savoskin O. V., Semyonova E.F., Rashevskaya E. Yu., Polyakova A.A., Grybkova E.A., Agabalaeva K. O., Moiseeva I. Ya. A description of different methods used to obtain hyaluronic acid. *Scientific Review. Biological science* 2017. № 2. P. 125–135.

[14] Tsyganova A.A., Golovanova O. A. Synthesis of a Composite Material Based on a Mixture of Calcium Phosphates and Sodium Alginate. *Inorganic materials* 2019. V. 55. N. 11. P. 1156–1161.

[15] Dorozhkin S. V. Bioceramics of calcium orthophosphates. *Biomaterials* 2010. V. 31. P. 1465–1485.

[16] Golovanova O.A., Tsyganova A.A., Chikanova E.S. Targeted synthesis of octacalcium phosphate and a study of its properties. *Glass Physics and Chemistry* 2016. V. 42. № 6. P. 615–620.

[17] Brovko O., Palamarchuk I., Valchuk N., Bogolitsyn K., Chukhchin D., Boitsova T. Gels of sodium alginate–chitosan interpolyelectrolyte complexes. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2017. V. 91. № 8. P. 1580–1585.

[18] Панов Д. А. Влияние хитозана на физико-химические свойства альгината натрия. *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского Биология. Химия* 2018. Т. 4 (70). С. 311–319. [Panov D. A. The effect of chitosan on the physico-chemical properties of sodium alginate. Scientific notes of the V.I. Vernadsky Crimean Federal University Biology. *Chemistry* 2018. V. 4 (70). P. 311–319.]

[19] Tsyganova A.A., Golovanova O. A., Elovsky A. N. Manufacturing of a Composite Based on a Mixture of Calcium Phosphates and an Alginate–Chitosan Polyelectrolyte Complex. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 2020. V. 65. № 7. P. 975–980.

[20] Юсова А. А., Гусев И. В., Липатова И. М. Свойства гидрогелей на основе смесей альгината натрия с другими полисахаридами природного происхождения. *Химия растительного сырья* 2014. № 4. С. 59–66. [Yusova, A. A., Gusev I. V., Lipatova I. M. Properties of hydrogels based on mixtures of sodium alginate with other polysaccharides of natural origin. *Chemistry of vegetable raw materials* 2014. № 4. P. 59–66.]

EDN: YZHUKQ

УДК 547.786.2 + 547.786.5 + 547.792

Interaction Between Aromatic Dinitrile Oxide and Methyltriazole Containing a Substituent with a Different Type of Unsaturated Bond

Konstantin K. Bosov*, Irina A. Krupnova,
Ekaterina V. Pivovarova, Gennady T. Sukhanov,
Yulia V. Filippova and Anna G. Sukhanova
*Institute for Problems of Chemical
and Energetic Technologies SB RAS (IPCET SB RAS)
Biysk, Russian Federation*

Received 31.01.2024, received in revised form 16.04.2025, accepted 06.05.2025

Abstract. Novel hybrid polynuclear heterocyclic systems consisting of a central aromatic and alternating side 1,2,4-triazole and isoxazoline or isoxazole moieties were synthesized by a 1,3-dipolar cycloaddition reaction involving a stable aromatic dinitrile oxide and methyltriazole bearing a substituent with a different type of unsaturated bond. The conversion degree of the nitrile-oxide groups into the corresponding cycloadduct was investigated by IR spectroscopy during the reaction. It is shown that under the conditions used methyltriazole with a terminal propargyl group interacted most actively with –CNO groups, and their complete conversion was observed after a 6-h reaction. Under similar conditions of the dipolar cycloaddition, methyltriazole with a terminal allyl group was less active: the high (close to the quantitative) degree of conversion of nitrile-oxide groups was only ensured after 24 h. The structures of the synthesized polynuclear heterocyclic systems were reliably validated by a comprehensive analysis of the spectral characteristics obtained by ^1H , ^{13}C NMR and IR spectroscopies.

Keywords: 1,3-dinitrile-N-oxide-2,4,6-triethylbenzene, 1-methyl-5-prop-2-enyloxy- and 1-methyl-5-prop-2-ynyloxy-1H-[1,2,4]triazole, isoxazoline ring, isoxazole ring, 1,3-dipolar cycloaddition reaction.

Acknowledgements. The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under project No. 124021200029–1 (Research Theme Code: FUFЕ-2020-00000000000000000000) using instrumentation provided by the Biysk Regional Center for Shared Use of Scientific Equipment of the SB RAS (IPCET SB RAS, Biysk).



© 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: kosmos070@gmail.com

Citation: Bosov K. K., Krupnova I. A., Pivovarova E. V., Sukhanov G. T., Filippova Yu. V., Sukhanova A. G. Interaction Between Aromatic Dinitrile Oxide and Methyltriazole Containing a Substituent with a Different Type of Unsaturated Bond. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 241–250. EDN: YZHUKQ

Взаимодействие ароматического динитрилоксида с метилтриазолом, содержащим заместитель с различным типом непредельной связи

**К. К. Босов, И. А. Крупнова, Е. В. Пивоварова,
Г. Т. Суханов, Ю. В. Филиппова, А. Г. Суханова**

*Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН)
Российская Федерация, Бийск*

Аннотация. Реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием стабильного ароматического динитрилоксида и метилтриазола, содержащего заместитель с различным типом ненасыщенной связи, синтезированы новые гибридные полиядерные гетероциклические системы, состоящие из центрального ароматического и чередующихся боковых 1,2,4-триазоловых и изоксазолиновых или изоксазоловых фрагментов. Методом ИК-спектроскопии в ходе реакции исследована степень конверсии нитрилоксидных групп на соответствующий циклоаддукт. Показано, что в принятых условиях метилтриазол с терминальной пропаргильной группой наиболее активно взаимодействует с –CNO-группами, а полное их преобразование наблюдается после 6 ч реакции. В аналогичных условиях диполярного циклоприсоединения метилтриазол с терминальной аллильной группой менее активен: высокая (близкая к количественной) степень преобразования нитрилоксидных групп обеспечивается только после 24 ч. Структура синтезированных полиядерных гетероциклических систем надежно подтверждена комплексным анализом спектральных характеристик, полученных с помощью ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: 1,3-динитрил-N-оксид-2,4,6-триэтилбензол, 1-метил-5-проп-2-енилокси- и 1-метил-5-проп-2-инилокси-1H-[1,2,4]триазол, изоксазолиновый цикл, изоксазоловый цикл, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках «базового» бюджетного финансирования (код научной темы FUFЕ-2024–0007, номер госрегистрации проекта No 124021200029–1) при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Цитирование: Босов К. К., Крупнова И. А., Пивоварова Е. В., Суханов Г. Т., Филиппова Ю. В., Суханова А. Г. Взаимодействие ароматического динитрилоксида с метилтриазолом, содержащим заместитель с различным типом непредельной связи. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 241–250. EDN: YZHUKQ

Introduction

Isoxazolines, isoxazoles, and triazoles are reckoned among the privileged five-membered heterocyclic motifs that are widely found as key pharmacophores in biologically active compounds and pharmaceutical molecules [1, 2]. It has been discovered that their derivatives play a vital role because they can exhibit anticancer, antibacterial, anti-inflammatory, antifungal, antiviral and other activities [3–5].

Besides, the heightened interest in the above heterocycles is due to their reactivity and the possibility of using them as key synthons that enhance the desired pharmacological activity in the molecular design of various polyfunctional structures, including a complex “hybrid” arrangement [6].

It is because of a set of unique characteristics that the development of effective synthetic methodologies for designing polyfunctionalized heterocyclic systems remains a very important and relevant task so far and continues to attract researchers in various fields of heterocyclic chemistry [7].

A lot of strategies and synthetic approaches have recently emerged that are simple to perform and allow for the synthesis of new complex heterocyclic molecules whose structure contains various pharmacophore moieties, including isoxazoline, isoxazole or triazole ones [8]. One of the most important and effective approaches to forming these five-membered heterocycles is the 1,3-dipolar cycloaddition reaction between various types of dipoles (nitrile oxides, azides) and terminally or internally functionalized dipolarophiles (alkenes, alkynes) [9].

In view of the above, the present study aimed to examine the 1,3-dipolar cycloaddition reaction between a stable aromatic dinitrile-oxide derivative and a methyltriazole bearing a different type of unsaturated bond to synthesize new hybrid polynuclear heterocyclic systems whose single molecule concurrently contains central aromatic and different, alternating, pharmacologically active side moieties, such as 1,2,4-triazole, isoxazoline or isoxazole rings.

Materials and methods

The starting methyltriazoles, 1-methyl-5-prop-2-enyloxy-1H-[1,2,4]triazole (**2**) and 1-methyl-5-prop-2-ynyloxy-1H-[1,2,4]triazole (**4**) structurally containing an alkyl substituent with a different type of unsaturated bond, were obtained by the reaction of nucleophilic heterocyclic substitution of the nitro group in 1-methyl-5-nitro-1,2,4-triazole, involving allyl and propargyl alcohols, respectively, according to the procedures reported in [10, 11]. Prior to use, 1,3-dinitrile-N-oxide-2,4,6-triethylbenzene (FGUP “SKTB “Tekhnolog”, TU 2471–307–05121441–2009) was dried to constant weight. Other chemicals were purchased from commercial suppliers and used as received.

Infrared spectra (IR spectra) were recorded using a Simex FT-801 Fourier spectrometer. ^1H and ^{13}C NMR spectra were taken on a Bruker AV-400 spectrometer with an operating frequency of 400 MHz and 100 MHz for ^1H and ^{13}C nuclei, respectively. The characteristic signals of deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO- d_6 : δ 2.5 ppm for ^1H and 39.9 ppm for ^{13}C) were used as an internal standard.

*General procedure for the synthesis of hybrid polynuclear heterocyclic compounds structurally containing 1,2,4-triazole and isoxazoline (compound **3**) or isoxazole rings (compound **5**).*

To a solution of 1,3-dinitrile-N-oxide-2,4,6-triethylbenzene (0.50 mmol) in chloroform (1 mL) was added the corresponding functionalized methyltriazole (1.05 mmol) (**2**) or (**4**), and the mixture was kept at 25 °C until complete disappearance of the characteristic absorption band of the stretching vibrations of $-\text{CNO}$ groups in the region of 2286 cm^{-1} according to the IR spectroscopic data. After the solvent was removed, the residue was treated with diethyl ether (in the synthesis of compound **3**) or

water (in the synthesis of compound **5**) and filtered off. The resultant corresponding product **3** or **5** was dried at 70 °C to constant weight.

1-Methyl-5-({3-[2,4,6-triethyl-3-(5-[(1-methyl-1H-1,2,4-triazole-5-yl)oxy]methyl}-4,5-dihydro-1,2-oxazole-3-yl)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazole-5-yl}methoxy)-1H-1,2,4-triazole (3**).**

Yield 65.5 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ, ppm: 7.60 (s, 2H, C(3)_{triaz.} –H×2); 7.16 (s, 1H, C(5)–H_{arom.}); 5.16 (br. m, 2H, CH×2); 4.57 (d. d, 4H, –CH₂–O×2); 3.60 (s, 6H, N(I)_{triaz.} – CH₃×2); 3.42–3.50 (d. d, 2H, –CH×2); 3.20–3.26 (d. d, 2H, –CH×2); 2.52 (br. q, 4H, –CH₂–CH₃×2); 2.40 (br. q, 2H, –CH₂–CH₃); 1.15 (br. t, 6H, –CH₂–CH₃×2); 1.06 (br. t, 3H, –CH₂–CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆), δ, ppm: 158.78 (–C(3)×2); 156.76 (C(3)_{triaz.} – H×2); 147.79 (C(5)_{triaz.} – O×2); 144.33 (C(4)_{arom.} and C(6)_{arom.}); 141.70 (C(2)_{arom.}); 126.97 (C(I)_{arom.} and C(3)_{arom.}); 126.75 (C(5)_{arom.} – H); 78.03 (–C(5) H×2); 71.76 (–CH₂–O×2); 41.63 (–C(4) H₂×2); 33.14 (N(I)_{triaz.} – CH₃×2); 26.32 (–CH₂–CH₃×2); 24.96 (–CH₂–CH₃); 17.23 (–CH₂–CH₃); 16.18 (–CH₂–CH₃×2). IR, ν, cm^{–1}: 2969, 2933, 2875, 1569, 1524, 1436, 1179, 848, 725, 673.

1-Methyl-5-({3-[2,4,6-triethyl-3-(5-[(1-methyl-1H-1,2,4-triazole-5-yl)oxy]methyl)-1,2-oxazole-3-yl)phenyl]-1,2-oxazole-5-yl}methoxy)-1H-1,2,4-triazole (5**).**

Yield 84.5 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆), δ, ppm: 7.61 (c, 2H, C(3)_{triaz.} –H×2); 7.23 (s, 1H, C(5)–H_{arom.}); 6.85 (s, 2H, CH×2); 5.67 (s, 4H, –CH₂–O×2); 3.59 (s, 6H, N(I)_{triaz.} – CH₃×2); 2.35–2.37 (br. q, 4H, –CH₂–CH₃×2); 2.13–2.15 (br. q, 2H, –CH₂–CH₃); 1.04 (br. t, 6H, –CH₂–CH₃×2); 0.78 (br. t, 3H, –CH₂–CH₃). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO -d₆), δ, ppm: 167.01 (C(5)×2); 161.60 (C(3)×2); 158.17 (C(3)_{triaz.} – H×2); 147.77 (C(5)_{triaz.} – O×2); 145.08 (C(4)_{arom.} and C(6)_{arom.}); 142.53 (C(2)_{arom.}); 126.99 (C(I)_{arom.} and C(3)_{arom.}); 126.21 (C(5)_{arom.} – H); 107.09 (C(4) H×2); 63.37 (–CH₂–O×2); 33.29 (N(I)_{triaz.} – CH₃×2); 26.80 (–CH₂–CH₃×2); 24.70 (–CH₂–CH₃); 16.12 (–CH₂–CH₃); 16.02 (–CH₂–CH₃×2). IR, ν, cm^{–1}: 3115, 2972, 2937, 2876, 1614, 1562, 1529, 1438, 1364, 1181, 884, 722, 678.

Results and discussion

Nitrile oxides containing highly reactive –CNO groups represent a class of dipoles that actively (under mild conditions, without using catalysts) engage in a 1,3-dipolar cycloaddition reaction with different dipolarophiles whose molecular structure has multiple carbon-carbon (allylic C=C, propargylic C≡C) or carbon-heteroatom (acetonitrile C≡N) bonds, leading to the formation of the desired cycloadducts in a sufficiently high yield, without byproducts or with a very small amount thereof [12].

Depending on the type of unsaturated bond in the molecular structure of the dipolarophile, the 1,3-dipolar cycloaddition reaction involving the nitrile-oxide group resulted in structurally different cyclic adducts as the final product. For instance, the intermolecular cycloaddition of nitrile oxides to terminal alkenes took place through a simultaneous attack of the –CNO-group on both unsaturated (C=C) carbon atoms of the dipolarophile, leading to the formation of a 4,5-dihydroisoxazole or isoxazoline ring [13]. The interaction between the nitrile-oxide group and the carbon atoms located at the triple bond (C≡C) resulted in the isoxazole ring as the adduct [14].

In turn, the cycloadducts of the said reaction, isoxazolines and isoxazoles, are of interest from the perspective of biological activity [15] and, besides, can serve as convenient intermediates in the synthesis of a variety of polyfunctional compounds, including the preparation of natural compounds and their analogs [13, 15].

The present study used one of the most available and stable aromatic nitrile oxides, 1,3-dinitrile-N-oxide-2,4,6-triethylbenzene (**1**), as a scaffold for incorporating various heterocyclic moieties. The stability of compound **1** is due to the molecule having three electron-donating alkyl substituents located at the *ortho*-position relative to two nitrile-oxide groups [16]. It is because of the steric shielding effect that the quite reactive, bifunctional, triethyl-substituted benzenedinitrile oxide used herein exhibits an enhanced chemical stability and tolerance to spontaneous dimerization reactions.

Functionalized methyl-1,2,4-triazole derivatives whose molecular structure has a different type of unsaturated terminal groups, such as the allyl (precursor **2**) and propargyl (precursor **3**) ones, were employed as reaction partners (dipolarophiles) to take part in the intermolecular cycloaddition reaction with dipole **1**.

The 1,3-dipolar cycloaddition reaction (Fig. 1) between the selected substrates was carried out at 25 °C in chloroform at a 5 % molar excess of functionalized dipolarophile **2** or **4** with respect to dinitrile oxide **1**.

The progression and completion of the process were controlled through the analysis of the reaction mixtures by IR spectroscopy. In addition, the same spectral method was employed to calculate the degree of transformation (conversion) of the nitrile-oxide groups into the cycloadduct of the corresponding structure and estimate the activity of dipolarophiles **2** and **4** in the process under study (Fig. 2).

The intermolecular cycloaddition reaction of nitrile oxide **1** with allyl-functionalized methyltriazole **2** under the given conditions was found to proceed less actively compared to dipolarophile **4** whose exocyclic substituent structurally contains a triple terminal bond. For instance, the conversion of –CNO groups into isoxazoline rings was about 50 % within 1.5–1.6 h in the first case, according to IR spectroscopy. The process further slowed down significantly: the conversion reached 69.4 % in 3 h and 86.7 % in 6 h of the reaction. A high degree of conversion (close to the quantitative) of the nitrile-oxide groups involving dipolarophile **2** was observed in 24 h (98.7 %), with the yield of the target product **3** being 65.5 % after treatment of the reaction mixture.

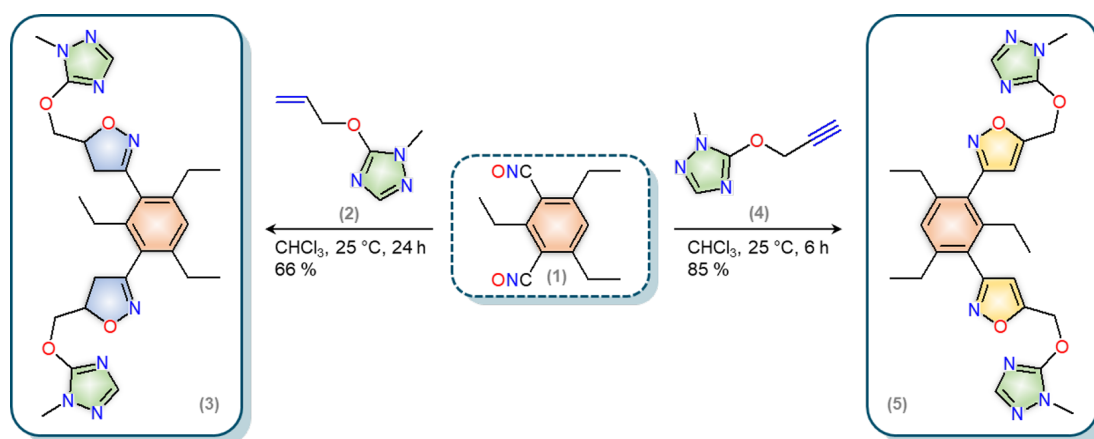


Fig. 1. A scheme of the interaction between dinitrile oxide **1** and methyltriazole whose substituent structurally contains the terminal allyl (**2**) or propargyl (**4**) group

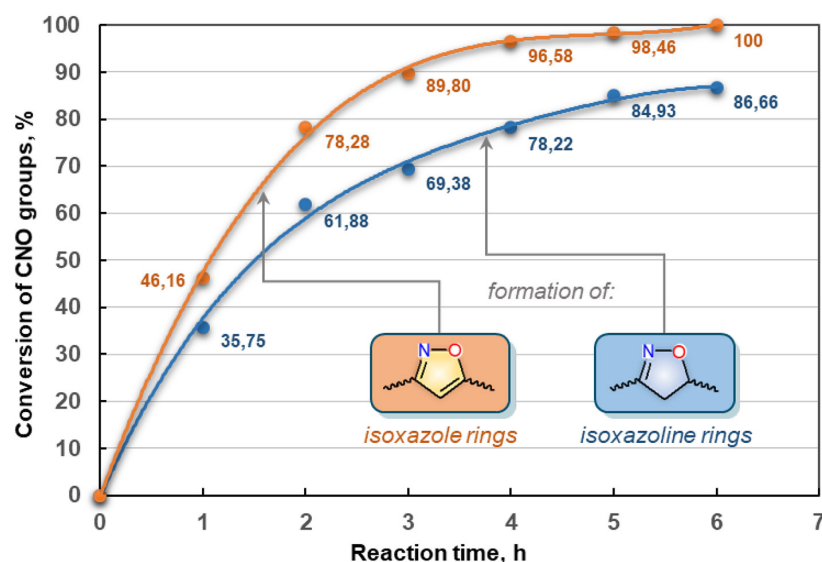


Fig. 2. Conversion of nitrile-oxide groups during the formation of isoxazoline (for compound **3**) and isoxazole rings (for compound **5**)

The terminal propargyl group in methyltriazole **4** turned out to be more active under similar conditions of the cycloaddition reaction with dipole **1**. For instance, the 50 % value of the degree of conversion of the nitrile-oxide groups into isoxazole moieties during the formation of compound **5** was attained in 1 h of the reaction, afterwards the process gradually slowed down: the conversion was 78.3 % within 2 h and 89.8 % within 3 h. A high degree of conversion of –CNO groups into isoxazole cycloadducts was observed after the 4-h reaction: 96.6 % (4 h) and 98.5 % (5 h). The complete disappearance of the absorption band of the signals of the nitrile-oxide groups in the IR spectrum, indicating a quantitative degree of conversion, was documented after 6 h of the reaction. Finally, the 1,3-dipolar cycloaddition between the starting compounds **1** and **4** under the said conditions led to the formation of product **5** in a high yield of 84.5 %.

That said, as shown below, the intermolecular cycloaddition reaction proceeded regioselectively in both of the above cases: regioisomers of only one type, 3,5-disubstituted isoxazoline (product **3**) or 3,5-disubstituted isoxazole moieties (product **5**) linked via an oxymethylene bridge to methyltriazole heterocycles, were formed at the 1,3 position in the central aromatic ring within the structure of the target “hybrid” polynuclear molecule.

The obtained results are in agreement with the literature studies indicating that most nitrile oxides generally interact with terminal alkenes or alkynes with a high regioselectivity, leading to the formation of 3,5-disubstituted cyclic adducts [12].

The presence of two reactive nitrile-oxide groups (at the 1,3 positions) in the structure of aromatic dipole **1** governs the formation of two cyclic adducts of the corresponding structure during the cycloaddition reaction. The results of integration of proton signals in the ^1H NMR spectra of the obtained compounds **3** and **5** fully confirm the target direction of the reaction towards the formation of hybrid polynuclear structures being formed in a single molecule.

According to ^1H NMR spectroscopy, the spectra of the obtained products **3** and **5** (Fig. 3a) retain characteristic proton signals of the triethyl-substituted benzene ring. For instance, the only proton of

the central aromatic ring ($C(5)_{\text{arom}} - H$) is observed downfield at 7.16 ppm for compound **3** (Fig. 3a, **f**) and at 7.23 ppm for **5** (Fig. 3a, **e**) in the spectrum. The protons of the three ethyl substituents bound to the benzene ring are observed up field at 2.40 ppm ($-CH_2-CH_3$, **g'**), 2.52 ppm ($-CH_2-CH_3 \times 2$, **g**), 1.06 ppm ($-CH_2-CH_3$, **h'**), and 1.15 ppm ($-CH_2-CH_3 \times 2$, **h**) for product **3**. For product **5**, similar proton signals are observed at 2.35–2.37 ppm ($-CH_2-CH_3 \times 2$, **f**), 2.13–2.15 ppm ($-CH_2-CH_3$, **f'**), 0.78 ppm ($-CH_2-CH_3$, **g'**) and 1.04 ppm ($-CH_2-CH_3 \times 2$, **g**).

The terminal methyltriazole heterocycles in the structure of compounds **3** and **5** are detected in the 1H spectra by the signals of the proton located on the $C(3)-H$ cyclic carbon atom and by the signals of the methyl group protons on the $N(1)-CH_3$ nitrogen atom in the 1,2,4-triazole ring at 7.60–7.61 ppm (Fig. 3a, **b**) and at 3.59–3.60 ppm (Fig. 3a, **a**), respectively. The resonance signals of protons of oxymethylene bridges ($-CH_2-O$) linking the terminal methyltriazole moieties of the dipolarophile to

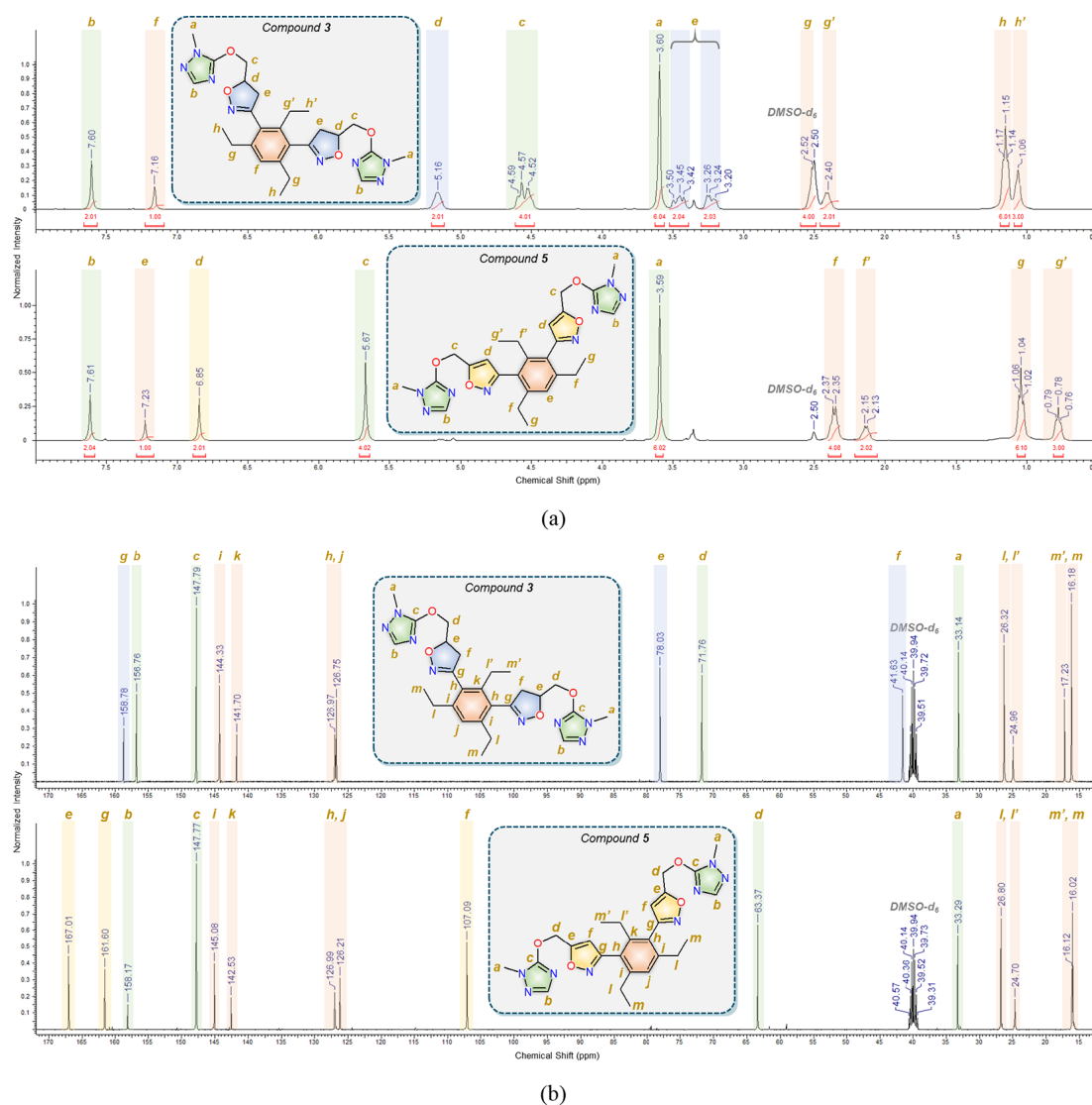


Fig. 3. 1H (a) and ^{13}C (b) NMR spectra of the synthesized compounds **3** and **5**

the cyclic adducts of the corresponding structure resulting from the reaction are detected at 4.57 ppm (Fig. 3a, c) for **3** and at 5.67 ppm (Fig. 3a, c) for **5**.

The presence of proton signals typical only for 3,5-disubstituted isoxazoline rings in the ^1H NMR spectrum of compound **3** reliably confirms the regioselectivity of the cycloaddition reaction between dinitrile oxide **1** and functional methyltriazole **2**. For instance, the signals of the proton located on the carbon atom at the fifth position ($\text{C}(5)\text{--H}$, *d*) for the formed cycloadduct are sifted downfield due to its proximity to the oxygen atom of the isoxazoline ring and resonate as a broadened multiplet at 5.16 ppm (Fig. 3a). Two non-equivalent protons on the carbon atom located at the fourth position ($\text{--C}(4)\text{--H}_2$, *e*, *e'*) in the isoxazoline moieties are observed up field as two characteristic signals at 3.42–3.50 ppm and 3.20–3.26 ppm. The obtained spectral analysis results are in full agreement with the literature data [17].

In the proton spectrum for compound **5**, a single characteristic broadened singlet is observed at 6.85 ppm (Fig. 3a), relating to the protons on the carbon atom located at the fourth position ($\text{C}(4)\text{--H}$, *d*) in the 3,5-disubstituted isoxazole rings resulting from the reaction between dipole **1** and dipolarophile **4**. The process regioselectivity in the given case is corroborated by the absent proton signals (at 8.40–9.05 ppm downfield) that correspond to the C–H proton located on the carbon atom at the fifth position in the 3,4-disubstituted isoxazoles [17].

The ^{13}C NMR spectra of compounds **3** and **5** (Fig. 3b) show resonance signals of carbon atoms of the aromatic skeleton and of its three alkyl substituents at 126.97–126.99 ppm ($\text{C}(1)$ and $\text{C}(3)$, *h*), 144.33–145.08 ppm ($\text{C}(4)$ and $\text{C}(6)$, *i*), 126.21–126.75 ppm ($\text{C}(5)\text{--H}$, *j*), 141.70–142.53 ppm ($\text{C}(2)$, *k*); 24.70–24.96 ppm ($\text{--CH}_2\text{--CH}_3$, *l'*), 26.32–26.80 ppm ($\text{--CH}_2\text{--CH}_3\times 2$, *l*), 16.02–16.18 ppm ($\text{--CH}_2\text{--CH}_3$, *m*), and 16.12–17.23 ppm ($\text{--CH}_2\text{--CH}_3$, *m'*).

The methyltriazole moieties in the structure of target products **3** and **5** appear in the carbon spectra as carbon signals of the methyl substituent at 33.14–33.29 ppm upfield ($\text{N}(1)\text{--CH}_3\times 2$, *a*), and as resonance signals of cyclic carbon atoms at 156.76–158.17 ppm ($\text{C}(3)\text{--H}\times 2$, *b*) and 147.77–147.79 ppm downfield ($\text{C}(5)\text{--O}\times 2$, *c*). The carbon atom signals of the linking oxymethylene bridges appear near 63.37–71.76 ppm ($\text{--CH}_2\text{--O}$, *d*).

For product **3**, the cyclic carbon atoms of the 3,5-disubstituted isoxazoline rings appear in the corresponding magnetic field at 41.63 ppm ($\text{--C}(4)\text{H}_2\times 2$, *f*), 78.03 ppm ($\text{--C}(5)\text{H}\times 2$, *e*) and 158.78 ppm ($\text{--C}(3)\times 2$, *g*) in the ^{13}C NMR spectrum.

For compound **5**, the signals of the unsubstituted carbon atoms of the isoxazole moieties are observed at 107.09 ppm ($\text{--C}(4)\text{H}\times 2$, *f*), while the substituted cyclic carbon atoms are located downfield at 161.60 ppm ($\text{--C}(3)\times 2$, *g*) and 167.01 ppm ($\text{--C}(5)\times 2$, *e*), respectively.

The complete consumption of the nitrile oxide groups during the intermolecular 1,3-dipolar cycloaddition reaction between the selected substrates was confirmed herein by the IR spectroscopic data: the most intense and characteristic absorption bands of the --CNO groups within the structure of the starting bifunctional dipole **1** at 2286 cm^{-1} and 1329 cm^{-1} are completely absent in the spectra of the target compounds **3** and **5**. That said, characteristic signals near 2875–2972 cm^{-1} are preserved as a complex (due to mutual overlapping) absorption band relating to symmetric and asymmetric stretching vibrations of the --CH , --CH_2 , --CH_3 groups of exocyclic alkyl substituents located on the benzene ring and 1,2,4-triazole rings. In addition, a sufficiently intense absorption band associated with the involvement of the C–O–C polar ether bond of the oxymethylene bridges linking the triazole and

isoxazoline (for compound **3**) or isoxazole (for compound **5**) moieties is preserved near 1179–1181 cm^{-1} for both compounds.

A range of absorption bands characteristic of grouped stretching and stretching-bending vibrations of C–N, C=N, N–N and N–O bonds, which form a hybrid system of alternating five-membered heterocycles of the corresponding constitution (1,2,4-triazole and isoxazoline ones for **3** and 1,2,4-triazole and isoxazole ones for **5**), and stretching vibrations of the central aromatic ring appear near 673–1569 cm^{-1} .

The distinctive feature of the IR spectrum of product **5** is that a band responsible for the stretching vibrations of the C–H groups located in the isoxazole moieties of the hybrid molecule is present in the highest frequency region at 3115 cm^{-1} . Besides, vibrations of the system of double C=C bonds in the isoxazole rings are observed at 1614 cm^{-1} .

Thus, the comprehensive analysis of the spectral characteristics suggests a successful implementation of the proposed synthetic route and confirms the structure of the isolated target compounds **3** and **5**. The adopted catalyst-free conditions provide a smooth regioselective reaction of intermolecular 1,3-dipolar cycloaddition involving a stable aromatic dinitrile oxide and functionalized 1,2,4-triazole-based dipolarophiles. In both cases, the simple treatment of the reaction mixture obtained upon completion of the process makes it possible to isolate the target products **3** and **5** individually in a sufficiently high yield, without the need for special purification techniques (no column chromatography).

Conclusion

The interaction between aromatic dinitrile oxide and functionalized dipolarophiles based on methyltriazole containing a substituent with a different type of unsaturated bond has been studied via the 1,3-dipolar cycloaddition reaction in the present study for the first time. The dipolarophile whose molecular structure has a triple carbon-carbon bond was shown to be more active in the reaction than its analog with a double C=C bond. Conditions that provide a regioselective formation and isolation of new hybrid polynuclear heterocyclic molecules consisting of a central aromatic ring and alternating 1,2,4-triazole and isoxazoline or isoxazole side moieties have been found. The structure of the synthesized compounds was reliably confirmed by ^1H , ^{13}C NMR and IR spectroscopies.

The obtained new hybrid polynuclear compounds whose molecular structure comprises isoxazoline or isoxazole rings can potentially possess quite an interesting biological activity and serve as universal building blocks for further chemical transformation.

Declaration of interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- [1] Shinde Y., Khairnar B., Bangale S. Exploring the diverse biological frontiers of isoxazole: a comprehensive review of its pharmacological significance. *Chemistry Select* 2024. Vol. 9(32), e202401423.
- [2] Bai H., Liu X., Chenzhang P., Xiao Y., Fu B., Qin Z. Design, synthesis and fungicidal activity of new 1,2,4-triazole derivatives containing oxime ether and phenoxy pyridinyl moiety. *Molecules* 2020. Vol. 25(24):5852.

- [3] Pairas G.N., Perperopoulou F., Tsoungas P.G., Varvounis G. The isoxazole ring and its N-oxide: a privileged core structure in neuropsychiatric therapeutics. *ChemMedChem* 2017. Vol. 12(6), P. 408–419.
- [4] Qadir T., Amin A., Sharma P.K., Jeelani I., Abe H. A review on medicinally important heterocyclic compounds. *The Open Medicinal Chemistry Journal* 2022. Vol. 16, e187410452202280.
- [5] Rathod B., Kumar K. Synthetic and medicinal perspective of 1,2,4-triazole as anticancer agents. *Chemistry & Biodiversity* 2022. Vol. 19(11), e202200679.
- [6] Bissantz C., Kuhn B., Stahl M. A medicinal chemist's guide to molecular interactions. *Journal of Medicinal Chemistry* 2010. Vol. 53(14), P. 5061–5084.
- [7] Li J., Lin Z., Wu W., Jiang H. Recent advance in metal catalyzed or mediated cyclization/functionalization of alkynes to construct isoxazoles. *Organic Chemistry Frontiers* 2020. Vol. 7(16), P. 2325–2348.
- [8] Hu F., Szostak M. Recent developments in the synthesis and reactivity of isoxazoles: metal catalysis and beyond. *Advanced Synthesis & Catalysis* 2015. Vol. 357(12), P. 2583–2614.
- [9] Plumet J. 1,3-Dipolar cycloaddition reactions of nitrile oxides under “non-conventional” conditions: green solvents, irradiation, and continuous flow. *ChemPlusChem* 2020. Vol. 85(10), P. 2252–2271.
- [10] Krupnova I.A., Filippova Yu.V., Pivovarova E.V., Bosov K.K., Sukhanov G.T., Sukhanova A.G. Study of the interaction of 1-methyl-5-nitro-1,2,4-triazole with allyl alcohol. *South-Siberian Scientific Bulletin* 2024. Vol. 58(6), P. 292–299. (In Russ.)
- [11] Pivovarova E. V., Krupnova I. A., Bosov K. K., Sukhanov G. T., Sukhanova A. G., Filippova Yu. V. Synthesis and properties of 1-methyl-5-prop-2ynyloxy-1H-[1,2,4]triazole. *South-Siberian Scientific Bulletin* 2023. Vol. 52(6), P. 192–198. (In Russ.)
- [12] Belen'kii L. I. Nitrile oxides, nitrones, and nitronates in organic synthesis: novel strategies in synthesis. New York: Wiley, 2008. 753 p.
- [13] Litvinovskaya R. P., Khripach V. A. Regio- and stereochemistry of 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxides to alkenes. *Russian Chemical Reviews* 2001. Vol. 70(5), P. 405–424.
- [14] Ooba S., Nakajima N., Hamada M., Takata T., Koyama Y. Synthesis and reactions of homoditopic stable nitrile N-Oxide as a powerful tool for catalyst-free constructions of macromolecular architectures. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2022. Vol. 223(20): 2200183.
- [15] Drach S. V., Litvinovskaya R. P., Khripach V. A. Steroidal 1,2-oxazoles. Synthesis and biological activity. (Review). *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 2000. Vol. 36(3), P. 233–255.
- [16] Koyama Y., Lee Y-G., Kuroki S., Takata T. Synthesis, ^{13}C NMR, and UV spectroscopic study of ^{13}C -labeled nitrile N-oxide. *Tetrahedron Letters* 2015. Vol. 56(50), P. 7038–7042.
- [17] Lopez S.E., Mitani A., Pena P., Ghiviriga I., Dolbier W.R. Use of 1-pentafluorosulfanyl-phenylacetylenes for the preparation of SF₅-substituted five-membered ring heterocycles through 1,3-dipolar cycloadditions. Isoxazoles and isoxazolines. *Journal of Fluorine Chemistry* 2015. Vol. 176, P. 121–126.

EDN: IZDLLM

УДК 54.057

Sulfation of Pectin with Inorganic Salts in Dimethyl Sulfoxide

**Aleksandr S. Kazachenko^{a, b, c*},
Yaroslava D. Berezhnaya^b and Svetlana A. Novikova^b**

*^a Siberian State University of Science and Technology
named after Academician M. F. Reshetnev,
Institute of Chemical Technology
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^bInstitute of Chemistry and Chemical Technology
SB RAS, FRC “Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

*^cSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 07.02.2025, received in revised form 16.05.2025, accepted 28.05.2025

Abstract. Sulfates of natural polysaccharides have a complex of valuable biologically active properties, including antioxidant, hypolipidemic, anticoagulant and other activities. The development of new environmentally friendly methods for obtaining sulfates of natural polysaccharides is important at present. In this work, a new method for obtaining sulfate of the natural polysaccharide pectin using potassium persulfate and disulfite in DMSO is developed. The effect of temperature and duration on this process was studied. It was found that potassium persulfate has a higher sulfating activity in the reaction of pectin sulfation. This is indicated by the lower process temperature and duration, as well as higher yields of pectin sulfate and sulfur content in it. The original and sulfated pectin were analyzed by IR spectroscopy, X-ray diffraction and elemental analysis. The introduction of a sulfate group into the pectin macromolecule was proven by elemental analysis and IR spectroscopy. Thus, the IR spectra of sulfated pectin contain an absorption band at 1248 cm⁻¹, which corresponds to the vibration of sulfate groups.

Keywords: pectin, sulfation, potassium persulfate, potassium disulfite, DMSO. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021–0017 for ICCT SB RAS 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: leo_lion_leo@mail.ru

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021-0017 for ICCT SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS»

Citation: Kazachenko A. S., Berezhnaya Ya. D., Novikova S. A. Sulfation of Pectin with Inorganic Salts in Dimethyl Sulfoxide. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 251–261. EDN: IZDLLM



Сульфатирование пектина неорганическими солями в диметилсульфоксиде

А. С. Казаченко^{а, б, в}, Я. Д. Бережная^б, С. А. Новикова^б

^аСибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнёва
Институт химических технологий
Российская Федерация, Красноярск

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

^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Сульфаты природных полисахаридов обладают комплексом ценных биологически активных свойств, включая антиоксидантную, гипополипидемическую, антикоагулянтную и другие активности. Развитие новых экологически безопасных методов получения сульфатов природных полисахаридов является важным в настоящее время. В данной работе разработан новый метод получения сульфата природного полисахарида пектина с использованием персульфата и дисульфита калия в ДМСО. Исследовано влияние температуры и продолжительности на данный процесс. Установлено, что персульфат калия обладает большей сульфатирующей активностью в реакции сульфатирования пектина. На это указывают более низкая температура процесса и продолжительность, а также более высокие выходы сульфата пектина и содержание серы в нем. Исходный и сульфатированный пектин проанализированы методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции и элементным анализом. Введение сульфатной группы в макромолекулу пектина доказано методом элементного анализа и ИК-спектроскопией. Так, на ИК-спектрах сульфатированного пектина присутствует полоса поглощения при 1248 см⁻¹, которая соответствует колебанию сульфатных групп.

Ключевые слова: пектин, сульфатирование, персульфат калия, дисульфит калия, ДМСО.

Благодарности. Работа выполнена в рамках бюджетного плана № 0287–2021–0017 Института химии и химической технологии СО РАН с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Цитирование: Казаченко А. С., Бережная Я. Д., Новикова С. А. Сульфатирование пектина неорганическими солями в диметилсульфоксиде. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 251–261. EDN: IZDLLM

Введение

Пектин – это природный полисахарид, основным источником которого являются клеточные стенки большинства растений, особенно в плодах и овощах [1, 2]. Он играет важную роль в обеспечении механической прочности и целостности клеток, а также выполняет функции в процессе созревания и старения плодов. Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам пектин с каждым годом привлекает всё большее внимание исследователей и производителей в различных отраслях, таких как пищевая, фармацевтическая и косметическая [3].

В пищевой промышленности пектин широко используется в качестве загустителя, стабилизатора и желирующего агента, что делает его незаменимым компонентом в производстве желе, мармелада, напитков и соусов. Его способность образовывать гели и эмульсии делает пектин ценным ингредиентом для создания текстурированных продуктов, отвечающих современным требованиям потребителей по качеству и внешнему виду [4, 5].

Химическая модификация пектина позволяет расширить области его применения благодаря введению новых функциональных групп в макромолекулу [6]. Среди различных методов химической модификации пектина особое внимание можно уделить его сульфатированным производным. Сульфатирование пектина представляет собой одну из наиболее перспективных стратегий модификации, позволяющую изменить его физико-химические свойства, включая растворимость, вязкость и гелеобразование. Процесс сульфатирования подразумевает введение сульфатных групп в молекулу пектина, что может значительно увеличить его размеры, улучшить стабильность при различных температурах и pH, а также расширить его функциональные возможности, например, повысить биологическую активность или способность к взаимодействию с ионами металлов [7–10].

В традиционных методах сульфатирования полисахаридов обычно используются коррозионно-агрессивные сульфатирующие агенты (хлорсульфоновая кислота, серная кислота, одеум) и токсичные амины (пиридин, пиперидин и др.) в качестве растворителей [11]. Развитие же экологически безопасных методов является актуальной задачей.

Целью данной работы являлась разработка метода сульфатирования пектина персульфатом и дисульфитом калия в ДМСО, а также исследование полученных сульфатов пектина методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Материалы и методы

В работе использован промышленный яблочный пектин производства Shanghai Zhangguan International Trade Co., Ltd. (Китай). Моносахаридный состав (моль): Галактуриновая кислота/Арабиноза/ Галактоза/ Глюкоза/ Ксилоза 3,5/ 1,0/ 0,76/ 0,16/ 0,11 соответственно.

Сульфатирование пектина пероксидисульфатом калия

Сульфатирование пектина пероксидисульфатом калия проводили по модифицированной методике [12].

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 2 г пектина, 10 г пероксидисульфата калия. Полученную смесь растворяли в 20 мл ДМСО. Реакцию проводили согласно условиям, указанным в табл. 1.

По истечении 3 часов растворитель декантировали, нейтрализовывали 10 %-ным раствором КОН, оставшийся осадок растворяли в 50 мл дистиллированной воды. После водный раствор фильтровали для удаления нерастворившегося исходного полисахарида.

Раствор, содержащий сульфат пектина и продукты реакции, подвергали диализу против дистиллированной воды на целлофановом диализном мешке MF-503–46 MFPI (США) с размером пор 3.5 кДа (–0.1 мкм). Продукт диализировали в течение 10 часов, меняя воду каждые 1–2 часа.

После процесса диализа раствор сульфата пектина переносили в чашку Петри и сушили в сушильном шкафу при температуре 50 °С до постоянной массы.

Сульфатирование пектина дисульфитом калия

Сульфатирование пектина дисульфитом калия проводили по модифицированной методике [13].

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 2 г пектина и 6,32 г дисульфита калия. Полученную смесь растворяли в 24 мл ДМСО. Реакцию проводили согласно условиям, указанным в табл. 1.

По истечении 3 часов растворитель декантировали, оставшийся осадок растворяли в 50 мл дистиллированной воды. После водный раствор фильтровали для удаления нерастворившегося исходного полисахарида.

Раствор, содержащий сульфат пектина и продукты реакции, подвергали диализу против дистиллированной воды на целлофановом диализном мешке MF-503–46 MFPI (США) с размером пор 3.5 кДа (–0.1 мкм). Продукт диализировали в течение 10 часов, меняя воду каждые 1–2 часа.

После процесса диализа раствор сульфата пектина переносили в чашку Петри и сушили в сушильном шкафу при температуре 50 °С до постоянной массы.

Выход сульфатированного пектина был рассчитан по формуле:

$$Y = \frac{m_s}{m_i} \times 100\%, \quad (1)$$

где m_i – масса исходного пектина, г; m_s – масса сульфатированного пектина, г.

Содержание серы в полученных сульфатах пектина определяли с помощью элементного анализатора Flash EATM-112 (ThermoQuest, Италия).

ИК-спектры исходного и сульфатированного полисахарида получали на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (Япония) в диапазоне длин волн 400–4000 см^{–1}. Затем спектры идентифицировали в программном обеспечении OPUS, версия 5.0. Твердые образцы для ИК-Фурье исследования в виде таблеток содержали 2 мг вещества на 1000 мг КВг.

Рентгеновское дифракционное исследование проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (монохроматическое CuKα-излучение, $\lambda = 0,154$ нм) при напряжении 30 кВ и силе тока 25 мА. Шаг сканирования составлял 0,02 градуса, а интервалы – 1 с на точку данных. Измерения проводились в диапазоне углов Брэгга 2 Θ от 5,00 до 70,00°.

Результаты и обсуждение

В данной работе были рассмотрены персульфат и дисульфит калия в качестве сульфатирующих агентов в процессе сульфатирования пектина.

Персульфат калия является не самым распространенным сульфатирующим агентом при сульфатировании природных полисахаридов, хотя имеет большой потенциал и ряд преимуществ [14]. Например, он обладает высокой реакционной способностью, что позволяет ему эффективно сульфатировать широкий спектр органических соединений, включая спирты, фенолы и другие соединения [15]. Эта способность позволяет получать разнообразные производные, которые могут быть использованы в синтезе более сложных молекул [16]. Кроме того, персульфат калия является стабильным соединением при обычных условиях, что делает его удобным для хранения и использования. Он не требует особых условий для обработки и может быть легко интегрирован в различные процессы синтеза [17]. Еще одним преимуществом является то, что персульфат калия является более экологически чистым и безопасным вариантом по сравнению с некоторыми другими сульфатирующими агентами. Он имеет низкий уровень токсичности и может использоваться в более щадящих условиях [18].

Дисульфит калия представляет собой важный сульфатирующий агент с рядом значительных преимуществ, которые делают его ценным инструментом в химическом синтезе и промышленности. Во-первых, дисульфит калия обладает высокой реакционной способностью при взаимодействии с различными органическими соединениями, что позволяет ему эффективно проводить сульфатирование [19]. Во-вторых, дисульфит калия отличается относительной стабильностью и безопасностью при хранении и использовании. Это делает его удобным для лабораторной практики и промышленного применения, так как он может храниться при обычных условиях, что снижает риски при обращении с ним [20].

Процесс сульфатирования пектинов персульфатом и дисульфитом калия проводили по схеме (рис. 1).

Результаты влияния персульфата и дисульфита калия, температуры и продолжительности на выход и содержание серы в сульфате пектина в процессе сульфатирования приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 демонстрируют, что персульфат калия ($K_2S_2O_8$) существенно превосходит дисульфит калия ($K_2S_2O_5$) по эффективности сульфатирования. При 30 °C и увеличении времени реакции с 3 до 7 часов выход продукта с $K_2S_2O_8$ возрастает с 38,2 до 57,2 %, а содержа-

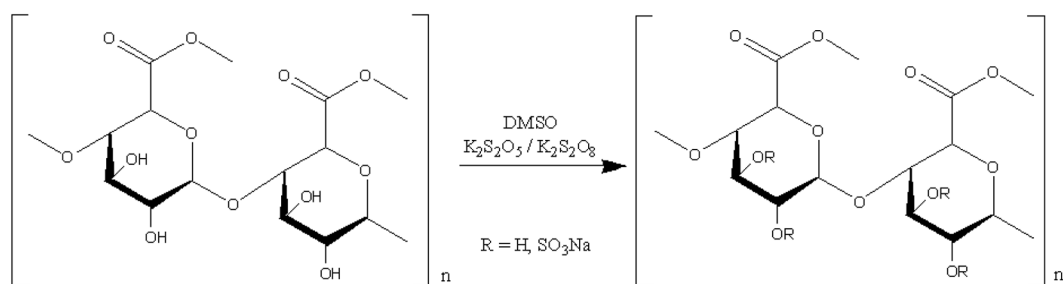


Рис. 1. Схема реакции сульфатирования пектина

Fig. 1. Scheme of pectin sulfation reaction

Таблица 1. Влияние сульфатирующего агента, температуры и продолжительности процесса сульфатирования пектина на выход и содержание серы

Table 1. Effect of sulfating agent, temperature and duration of pectin sulfation process on yield and sulfur content

№	Сульфатирующий агент	Температура, °C	Продолжительность, ч	Выход, %	Содержание S, %
1	$K_2S_2O_8$	30	3	38,2	7,0
2	$K_2S_2O_8$	30	5	50,4	10,1
3	$K_2S_2O_8$	30	7	57,2	11,4
4	$K_2S_2O_8$	40	1	27,1	5,5
5	$K_2S_2O_8$	40	3	42,3	7,3
6	$K_2S_2O_8$	50	1	29,1	4,2
7	$K_2S_2O_8$	50	3	32,3	3,1
8	$K_2S_2O_5$	30	3	11,5	9,9
9	$K_2S_2O_5$	40	3	20,1	10,5
10	$K_2S_2O_5$	40	5	23,7	9,5
11	$K_2S_2O_5$	50	2	24,8	0,7

ние серы – с 7,0 до 11,4 %. Это связано с высокой окислительной способностью персульфата, который генерирует радикалы $SO_4^{\cdot-}$ в ДМCO, обеспечивая интенсивное введение сульфатных групп в полисахаридную матрицу [14, 16]. Напротив, $K_2S_2O_5$, являясь менее реакционноспособным агентом, демонстрирует низкий выход ($\leq 23,7$ %) даже при удлинении времени реакции до 5 часов. При повышении температуры до 50 °C эффективность $K_2S_2O_5$ резко падает (содержание серы – 0,7 %), что объясняется термическим разложением дисульфита с образованием неактивных продуктов (SO_2 , S^-) [19].

При использовании персульфата калия в качестве сульфатирующего агента при температуре 30 °C при увеличении продолжительности с 3 до 7 часов наблюдается увеличение содержания серы с 7,0 до 11,4 мас.%. Увеличение температуры для данного сульфатирующего агента приводит к уменьшению выхода сульфата пектина, и к уменьшению содержания серы в нем, что может быть связано с процессами деструкции и дезактивации сульфатирующего агента. Использование дисульфита калия в качестве сульфатирующего агента в аналогичных условиях приводит к получению сульфата пектина с меньшим выходом (до 23,7 мас.%) и меньшим содержанием серы (до 10,5 мас.%).

Оптимальные условия для $K_2S_2O_8$ – 30 °C и 7 часов. При 40 °C наблюдается снижение выхода (42,3 % за 3 часа), а при 50 °C – значительное падение содержания серы (3,1 %), что связано с деструкцией пектина и окислением сульфатных групп. Термическая нестабильность $K_2S_2O_8$ при повышенных температурах подтверждается данными термогравиметрического анализа (ТГА), где начало разложения реагента наблюдается уже при 45 °C [17]. Для $K_2S_2O_5$ максимальная эффективность достигается при 40 °C и 3 часах (10,5 % серы), однако дальнейший нагрев приводит к десульфатации и деградации полисахарида.

Таким образом, персульфат калия является более эффективным сульфатирующим агентом, обеспечивающим высокие выходы сульфата пектина и содержание серы в нем. Следует

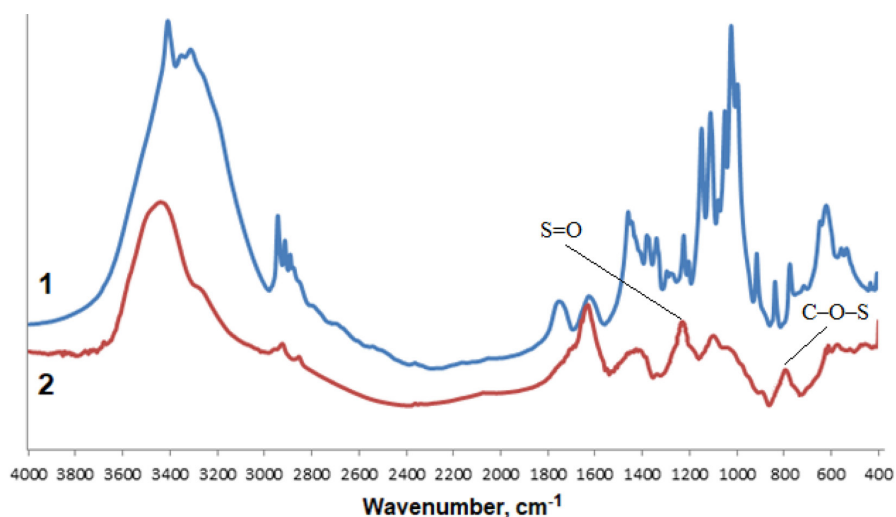


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – исходный пектин, 2 – сульфат пектина

Fig. 2. IR spectra: 1 – initial pectin, 2 – pectin sulfate

отметить, что использование данного сульфатирующего агента целесообразно проводить при температуре до 40 °С, а выход и содержание серы регулировать продолжительностью процесса.

Исходный и сульфатированный пектин были проанализированы методом ИК-спектроскопии (рис. 2).

Исходный и сульфатированный пектин были проанализированы методом ИК-спектроскопии (рис. 2). Характеристические полосы исходного пектина наблюдаются в областях:

3100–3600 cm^{-1} : Широкая полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям О–Н гидроксильных групп и карбоксильных групп галактурановой кислоты.

1750 cm^{-1} : Резкий пик, характерный для карбонильных групп (C=O) этерифицированных галактурановых остатков.

1600–1650 cm^{-1} : Полосы, связанные с асимметричными колебаниями карбоксилатов (COO^-) в деэтерифицированных участках пектина.

1100–1200 cm^{-1} : Область колебаний C–O–C в гликозидных связях и эфирных группах.

950–1050 cm^{-1} : Пики, отвечающие валентным колебаниям C–O в пиранозных кольцах моносахаридов.

В процессе сульфатирования наблюдается появление новых полос:

1248 cm^{-1} : Интенсивная полоса асимметричных валентных колебаний S=O в сульфатных группах ($-\text{OSO}_3^-$). Этот пик является ключевым маркером успешного сульфатирования и коррелирует с содержанием серы, определенным элементным анализом.

810 cm^{-1} : Деформационные колебания C–O–S, подтверждающие образование эфирных связей между сульфатными группами и гидроксилами пектина.

600–700 cm^{-1} : Слабые полосы, соответствующие симметричным валентным колебаниям S–O в сульфатах.

Кроме того, в процессе сульфатирования пектина идет полное исчезновение пика карбонильных групп (при 1750 cm^{-1}), что указывает на деэтерификацию пектина в ходе реакции. Это

согласуется с механизмом сульфатирования, при котором щелочные условия (нейтрализация КОН) способствуют гидролизу метиловых эфиров. Также наблюдается уменьшение интенсивности широкой полосы О–Н ($3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) на 40 %, что свидетельствует о замещении гидроксильных групп сульфатными.

Согласно данным ИК-спектроскопии можно наблюдать смещение пиков С–О–С ($1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) в область $1150\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, что связано с изменением электронной плотности в гликозидных связях из-за введения сульфатных групп. А также наблюдается увеличение интенсивности полос карбоксилатов ($1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), что может объясняться частичной деградацией пектина и увеличением доли свободных COO^- -групп.

Сравнение спектров подтверждает, что сульфатные группы ковалентно связаны с гидроксильными группами пектина, преимущественно в положениях С-2 и С-3 галактуроновой кислоты и нейтральных сахаров (арабиноза, галактоза). Это согласуется с литературными данными, где сульфатирование полисахаридов чаще происходит по вторичным гидроксилам [21]. Исчезновение карбонильных групп (1750 см^{-1}) указывает на снижение степени этерификации пектина, что может влиять на его желеобразующие свойства, но повышает реакционную способность за счет увеличения числа свободных COO^- -групп.

Исходный и сульфатированный пектин проанализированы методом рентгеновской дифракции (рис. 3).

Рентгенофазовый анализ исходного пектина и полученного сульфата пектина дает ценную информацию о структурных изменениях, происходящих в процессе сульфатирования. На рис. 3 представлена рентгеновская дифрактограмма чистого пектина и его сульфатированного производного. Из дифрактограммы исходного пектина видны кристаллические пики, которые подтверждают кристаллическую природу пектина, что согласуется с работой [22]. Эта кристаллическая природа предполагает стабильную молекулярную организацию, что обеспечивает однородность физических свойств и биологической активности [23].

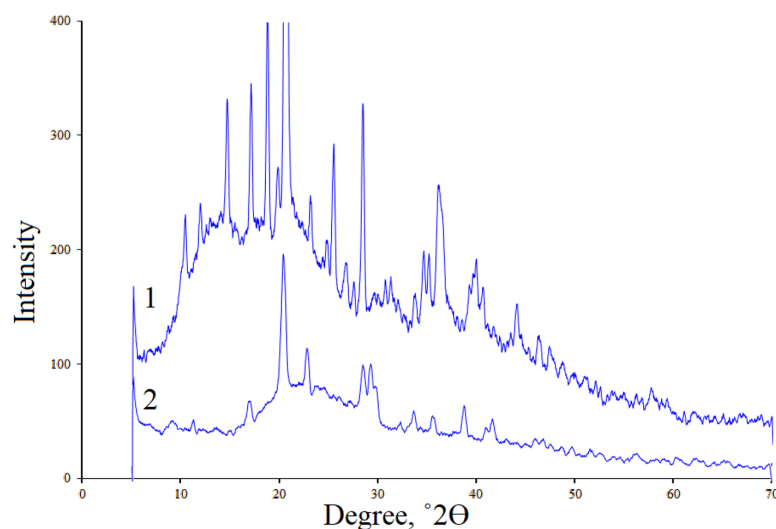


Рис. 3. РФА-дифрактограммы: 1 – исходный пектин, 2 – сульфат пектина

Fig. 3. X-ray diffractograms: 1 – initial pectin, 2 – pectin sulfate

Интенсивность кристаллических пиков исходного пектина ($2\theta = 14,5^\circ$ и $22,3^\circ$), соответствующих упорядоченной структуре α -полигалактуроновой кислоты [21], снижается на 68 % после модификации. Это объясняется внедрением объемных сульфатных групп, которые нарушают водородные связи и упорядоченную упаковку цепей [24].

При введении сульфатных групп в процессе сульфатирования наблюдается заметное изменение кристаллической структуры пектина. Анализ указывает на значительную степень аморфизации, которая отмечена ослаблением или полной потерей высокоинтенсивных дифракционных пиков, характерных для исходной кристаллической фазы. Переход от кристаллического к аморфному материалу подтверждается предыдущими исследованиями, упомянутыми в [25–27], в которых также отмечены аналогичные структурные преобразования в процессе сульфатирования других соединений.

Процесс аморфизации можно объяснить нарушением исходных межмолекулярных взаимодействий и образованием новых типов связей [28] с участием сульфатных групп. Это нарушение часто приводит к повышению молекулярной подвижности и изменению физических свойств [29], что может повысить растворимость и биодоступность сульфата пектина по сравнению с исходным пектином.

Выводы

Впервые получены сульфаты пектина с использованием персульфата и дисульфита калия в ДМСО. Показано, что персульфат калия обладает более высокой активностью в реакции сульфатирования пектина в сравнении с дисульфитом калия, обеспечивая более высокий выход целевого продукта и содержание серы в нем. Установлено, что сульфатирование пектина целесообразно проводить с использованием персульфата калия в качестве сульфатирующего агента при температурах до 40°C и продолжительности – до 7 часов.

Введение сульфатной группы в молекулу пектина подтверждено методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, появлением соответствующих полос поглощения при 1248 см^{-1} и 810 см^{-1} . Следует отметить, что в процессе сульфатирования наблюдается аморфизация исходного пектина и нарушение его кристаллической структуры.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

- [1] Sultana N. Biological Properties and Biomedical Applications of Pectin and Pectin-Based Composites: A Review. *Molecules* 2023, 28, 7974. <https://doi.org/10.3390/molecules28247974>
- [2] Bonner J. The chemistry and physiology of the pectins. *Bot. Rev* 1936, 2, 475–497. <https://doi.org/10.1007/BF02869919>
- [3] Freitas C.M.P.; Coimbra J.S.R.; Souza V.G.L.; Sousa R.C.S. Structure and Applications of Pectin in Food, Biomedical, and Pharmaceutical Industry: A Review. *Coatings* 2021, 11, 922. <https://doi.org/10.3390/coatings11080922>
- [4] Analese Roman-Benn, Carolina A. Contador, Man-Wah Li, Hon-Ming Lam, Kong Ah-Hen, Pilar E. Ulloa, María Cristina Ravanal, Pectin: An overview of sources, extraction and applications

in food products, biomedical, pharmaceutical and environmental issues. *Food Chem. Adv.* 2023, 2, 100192, <https://doi.org/10.1016/j.focha.2023.100192>. /

[5] Swarup Roy, Ruchir Priyadarshi, Łukasz Łopusiewicz, Deblina Biswas, Vinay Chandel, Jong-Whan Rhim, Recent progress in pectin extraction, characterization, and pectin-based films for active food packaging applications: A review. *Int. J. of Biol. Macromolecules* 2023, 239, 124248, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124248>

[6] Chen J, Liu W, Liu CM, Li T, Liang RH, Luo SJ. Pectin modifications: A review. *Crit. Rev. Food Sci Nutr.* 2015, 55(12): 1684–98. doi: 10.1080/10408398.2012.718722.

[7] Barboza MGL, Dyna AL, Lima TF, Tavares ER, Yamada-Ogatta SF, Deduch F, Orsato A, Toledo KA, Cunha AP, Ricardo NMPS, Galhardi LCF. In vitro antiviral effect of sulfated pectin from *Mangifera indica* against the infection of the viral agent of childhood bronchiolitis (Respiratory Syncytial Virus – RSV). *Int. J. Biol. Macromol.* 2024 Sep 10;280(Pt 1):135387. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.135387.

[8] Jiao X.; Li, F.; Zhao J.; Wei Y.; Zhang L.; Yu W.; Li, Q. The Preparation and Potential Bioactivities of Modified Pectins: A Review. *Foods* 2023, 12, 1016. <https://doi.org/10.3390/foods12051016>

[9] Mohamed Aymen Chaouch, Khaoula Mkhadmini Hammi, Manel Dhahri, Mohamed Ben Mansour, Mounir Raoui Maaroufi, Didier Le Cerf, Hatem Majdoub, Access to new anticoagulant by sulfation of pectin-like polysaccharides isolated from *Opuntia ficus indica* cladodes. *Int. J. of Biol. Macromolecules* 2018, 120, Part B, 1794–1800, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.130>.

[10] In Young Bae, Yu Na Joe, Hyun Jae Rha, Suyong Lee, Sang-Ho Yoo, Hyeon Gyu Lee, Effect of sulfation on the physicochemical and biological properties of citrus pectins. *Food Hydrocolloids* 2009, 23(7), 1980–1983, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.02.013>

[11] Berezhnaya Y.D.; Kazachenko A. S.; Kazachenko, A.S.; Malyr, Y.N.; Borovkova V. S. Sulfation of Various Polysaccharide Structures: Different Methods and Perspectives. *Chemistry* 2024, 6, 640–665. <https://doi.org/10.3390/chemistry6040038>

[12] Костыро Я. А., Станкевич В. К. Новый подход к синтезу субстанции препарата «Агсулар®» для профилактики и лечения атеросклероза. *Известия Академии наук. Серия химическая* 2015, 7, 1576 [Kostyro Ya. A., Stankevich V.K. A new approach to the synthesis of the substance of the drug “Agsular®” for the prevention and treatment of atherosclerosis. *Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical series* 2015, 7, 1576 (In Russ.)]

[13] A.c. 1244151 СССР; *Бюл. изобрет.*, 1986, № 26 [A.S. 1244151 USSR; Bulletin of Inventions, 1986, No. 26. (In Russ.)]

[14] Kostyro Y.A., Smirnov V.I., Sinegovskaya L. M. et al. A mechanistic study of arabinogalactan sulfation with potassium persulfate in dimethyl sulfoxide. *Russ. Chem. Bull.* 2017, 66, 2317–2320. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-2022-2>

[15] Shuaishuai Yue, Ye Zheng, Chunlang Song, and Jiakun Li. More than Oxidants: Persulfates as Efficient Sulfonate Donors in O-Sulfation. *CCS Chemistry* 2025. <https://doi.org/10.31635/ccschem.024.202405148>

[16] Lisa J. Lobree and Alexis T. Bell. K2S2O8-Initiated Sulfonation of Methane to Methanesulfonic. *Acid. Industrial & Engineering Chemistry Research* 2001, 40 (3), 736–742. DOI: 10.1021/ie000725b

[17] Ahmad Mir B. & Rajamanickam S. Potassium Persulfate as an Eco-Friendly Oxidant for Oxidative Transformations. *IntechOpen* 2022. doi: 10.5772/intechopen.104715

- [18] Shuaishuai Yue, Ye Zheng, Chunlang Song and Jiakun Li. More than Oxidants: Persulfates as Efficient Sulfonate Donors in O-Sulfation. *CCS Chemistry* 2025. <https://doi.org/10.31635/ccschem.024.202405148>
- [19] Bingxu Han, Xin Gu, Ke Li, Yunkun Qi, and Shuai Liang. Homolytic Aromatic Sulfonation with K₂S₂O₅ Promoted by a Combination of Mn(OAc)₃·2H₂O and HFIP. *The J. of Organic Chem.* 2022, 87 (11), 7124–7135. DOI: 10.1021/acs.joc.2c00321
- [20] Shavnya A., Hesp K.D., Mascitti V. and Smith, A.C., Palladium-Catalyzed Synthesis of (Hetero)Aryl Alkyl Sulfones from (Hetero)Aryl Boronic Acids, Unactivated Alkyl Halides, and Potassium Metabisulfite. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 13571–13575. <https://doi.org/10.1002/anie.201505918>
- [21] Barboza M. G. L., Dyna A. L., Lima T. F., Tavares E. R., Yamada-Ogatta S. F., Deduch F., Orsato A., Toledo K. A., Cunha A. P., Silva Ricardo N. M. P., Galhardi L. C. F., In vitro antiviral effect of sulfated pectin from *Mangifera indica* against the infection of the viral agent of childhood bronchiolitis (Respiratory Syncytial Virus – RSV). *Int. J. of Biol. Macromolecules* 2024, 280, P. 1, 135387, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135387>
- [22] Mishra R.K., Majeed A.B.A. & Banthia A.K. Development and characterization of pectin/gelatin hydrogel membranes for wound dressing. *Int. J. Plast. Technol.* 2011, 15, 82–95. <https://doi.org/10.1007/s12588-011-9016-y>
- [23] Egli M. Diffraction techniques in structural biology. *Curr. Protoc. Nucleic Acid Chem.* 2010 Jun; Chapter 7: Unit 7.13. doi: 10.1002/0471142700.nc0713s41.
- [24] Guo M. Q., Hu X., Wang C., & Ai L. Polysaccharides: Structure and Solubility. *InTech.* 2017. doi: 10.5772/intechopen.71570
- [25] Kazachenko A.S.; Akman F.; Vasilieva N. Y.; Issaoui N.; Malyar Y.N.; Kondrasenko A. A.; Borovkova V.S.; Miroshnikova A.V.; Kazachenko A.S.; Al-Dossary O.; et al. Catalytic Sulfation of Betulin with Sulfamic Acid: Experiment and DFT Calculation. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 1602. <https://doi.org/10.3390/ijms23031602>
- [26] Kazachenko A.S., Vasilyeva N. Yu., Feride Akman, Fetisova O. Yu., Berezhnaya Ya. D., Karacharov A.A., Noureddine Issaoui, Borovkova V.S., Malyar Yu. N., Ivanenko T. Sulfation of agarose with ammonium sulfamate: A combined experimental and theoretical study. *J. of Molecular Structure* 2023, 1294, Part 2, 136471, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.136471>.
- [27] Kuznetsov B.N., Vasilyeva N. Y., Levdansky A. V., Karacharov A. A., Krylov A. S., Mazurova E. V., Bondarenko G. N., Levdansky V. A., Kazachenko A. S. The Raman Spectroscopy, XRD, SEM, and AFM Study of Arabinogalactan Sulfates Obtained Using Sulfamic Acid. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2017, 43, 722–726 <https://doi.org/10.1134/S106816201707010X>
- [28] Shelton H.; Dera P.; Tkachev S. Evolution of Interatomic and Intermolecular Interactions and Polymorphism of Melamine at High Pressure. *Crystals* 2018, 8, 265. <https://doi.org/10.3390/cryst8070265>
- [29] Chovnik O., Cohen S. R., Pinkas I., Houben L., Gorelik T. E., Feldman Y., Shimon L. J. W., Iron M. A., Lahav M., M. E. van der Boom. Noncovalent Bonding Caught in Action: From Amorphous to Cocrystalline Molecular Thin Films. *ACS Nano* 2021, 15 (9), 14643–14652. DOI: 10.1021/acsnano.1c04355

EDN: OIKBZW

УДК 544.2, 544.7

The Mechanism of Interaction of Ketoximes with the Metal Surface. Beckman Rearrangement on the Surface of Iron Sulfide

Daniil Yu. Karachevsky^{a, b*} and Akhat G. Mustafin^b

^a*RN-BashNIPIneft LLC (Company of Rosneft Group)
Ufa, Russian Federation*

^b*Ufa Institute of Chemistry – a separate structural
of the Ufa Federal Research Center RAS
Ufa, Russian Federation*

Received 07.06.2024, received in revised form 16.05.2025, accepted 28.05.2025

Abstract. The rearrangement of acetophenone oxime on the surface of iron sulfide has been studied, in which the mechanism of interaction of ketoximes with the metal surface has been established. As an example, the mechanism of interaction of acetophenone oxime with iron sulfide, which is the main corrosion product in the NACE+H₂S environment, is considered. The study was conducted using solid-phase NMR (nuclear magnetic resonance). It was found that acetophenone oxime performs a Beckman rearrangement to the corresponding acetanilide and N-methylbenzamide (NMB). Additionally, the inhibitory properties of compounds obtained as a result of the rearrangement of acetophenone oxime were evaluated.

Keywords: acetophenone oxime, Beckman rearrangement, acetanilide, n-methylbenzamide.

Citation: Karachevsky D. Y., Mustafin A. G. The Mechanism of Interaction of Ketoximes with the Metal Surface. Beckman Rearrangement on the Surface of Iron Sulfide. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 262–274. EDN: OIKBZW



Механизм взаимодействия кетоксимов с поверхностью металла.

Перегруппировка Бекмана на поверхности сульфида железа

Д. Ю. Карачевский^{а, б}, А. Г. Мустафин^а

^аООО «РН-БашНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»)

Российская Федерация, Уфа

^бУфимский Институт химии –

обособленное структурное подразделение

Уфимского ФИЦ РАН

Российская Федерация, Уфа

Аннотация. Исследована перегруппировка ацетофенон оксима на поверхности сульфида железа, в рамках которой установлен механизм взаимодействия кетоксимов с поверхностью металла. В качестве примера рассмотрен механизм взаимодействия ацетофенон оксима с сульфидом железа, который является основным продуктом коррозии в среде $\text{NACE}+\text{H}_2\text{S}$. Исследование проводилось при помощи твердофазного ЯМР (ядерно-магнитного резонанса). Было установлено, что ацетофенон оксим совершает перегруппировку Бекмана до соответствующих ацетанилида и *N*-метилбензамида (НМБ). Дополнительно проведена оценка ингибирующих свойств соединений, получаемых в результате перегруппировки ацетофенон оксима.

Ключевые слова: ацетофенон оксим, перегруппировка Бекмана, ацетанилид, *N*-метилбензамид.

Цитирование: Карачевский Д. Ю., Мустафин А. Г. Механизм взаимодействия кетоксимов с поверхностью металла. Перегруппировка Бекмана на поверхности сульфида железа. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 262–274. EDN: OIKBZW

Введение

Оксимы ранее были предложены [1–4] как аналитические реагенты для выделения никеля, палладия и платины. Методы выделения металлов оксимами развиваются по пути синтеза новых оксимов. Особый интерес могут представлять оксимы на основе гетероциклических соединений, обладающих разнообразной биологической активностью [5, 6].

Важно отметить, что данные соединения можно применять как ингибиторы коррозии, так как механизм адсорбции кетоксимов схож с механизмом взаимодействия кетонов с металлом. Но существует важное отличие: данный класс соединений (кетоксимы) обладает кетокси-группой – $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ с электроотрицательными атомами N, O.

По результатам коррозионных исследований ряда ингибиторов [7–8] кетоксимы как класс соединений обладают всеми свойствами, которые должны быть у универсальных ингибиторов коррозии. Высокие энергии адсорбции свидетельствуют о склонности к хемосорбции на поверхности металла и способности к формированию прочных пленок на поверхности, что очень

важно для эффективного замедления коррозии, в особенности при сложных температурных и гидродинамических параметрах.

Ранее не было известно, по какому механизму происходит адсорбция и ингибирование поверхности. В ряде случаев [7–8] было отмечено изменение термодинамических показателей взаимодействия кетоксима с поверхностью металла, причиной этого, вероятнее всего, является перегруппировка Бекмана.

Бекмановская перегруппировка кетоксимов в амиды является распространенной реакцией, используемой в органической химии, и широко изучалась в течение многих лет [9]. В рамках нашей работы представлена и изучена перегруппировка Бекмана для ацетофенон оксима в среде NACE с добавлением сероводорода и углекислого газа. Исследования проводились на стали Ст3 с составом (определенный портативным оптико-эмиссионным спектрометром), масс. %: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2, в имитате пластовой воды NACE состава: NaCl – 5 г/л, CH₃COOH – 0,25 мг/л. Среда насыщалась сероводородом и углекислым газом раздельно. Давление CO₂ составляло 1 изб. атм. (манометрический контроль). Сероводород (400 мг/л) получали непосредственно в рабочем растворе (в среду вводились соответствующие количества Na₂S и HCl), концентрация которого контролировалась йодометрическим титрованием [21]. Коррозионные испытания проводились в герметичных сосудах емкостью 1 л на образцах стали размером 30×15×3 мм продолжительностью 24 часа.

В качестве твердой фазы использовался основной продукт коррозии, получаемый в процессе взаимодействия железа и коррозионно-агрессивной среды – сульфид железа (рис. 1).

Коррозия железа и стали в серосодержащих растворах в значительной степени лимитируется образованием малорастворимых сульфидов железа [10]. Различными методами установлено, что структура образовавшихся сульфидов зависит от содержания сероводорода в среде [11].

1. При концентрации H₂S менее 2,0 мг/л приоритетно образуется троилит (FeS) и пирит или марказит FeS₂.

2. При концентрации более 20 мг/л преобладает канзит (Fe₉S₈).

При этом важно отметить, что в начале коррозионного процесса происходит образование адсорбированного комплекса FeHS[•]. Затем через небольшой промежуток времени на поверхности металла начинает расти оксидная пленка состава FeO_{адс}, причем скорости образования FeHS⁺_{адс} и FeO_{адс} с этого момента становятся почти одинаковыми и намного превышают скорость образования первичного адсорбированного вещества на начальном этапе анодного растворения железа, но со временем все перетекает в образование гидросульфидных образований, и формируется пленка из сульфидов железа, осложняющая коррозионные процессы.

Оценку перегруппировки Бекмана проводили на предварительно подготовленном порошковом сульфиде железа. Ингибитор коррозии (ацетофенон оксим) наносили на сульфид железа и впоследствии перемешивали.

Экспериментальная часть

Спектроскопия ЯМР твердого тела

Спектры ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) твердого тела регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Bruker AV 400 WB. Образцы обезвоживали в течение 8 часов

при температуре 673 К, достигая конечного давления 10^{-5} мбар. Для записи ^1H ЯМР-спектров часть образца переносили в ротор в атмосфере N_2 . Спектры были записаны с помощью зонда BL4, вращающего образец с частотой 10 кГц, с использованием 90° импульса продолжительностью 5 μs и задержками повторного включения 15 с. Для изучения реакции 300 мг сульфида железа смешивали с 50 мг ($\alpha\text{-}^{13}\text{C}$, ^{15}N) – оксим ацетофенона и гомогенизировали в инертной среде. Часть смеси помещали в стеклянный контейнер, который после дегазации при комнатной температуре герметично закрывали. От 1 часа до 15 минут (1 час/15 минут) спектры MAS с перекрестной поляризацией (CP) регистрировали с помощью ^1H 90° импульса длительностью 5 μs , временем контакта 5 мс и задержкой повторного включения 5 с. Спектры с использованием техники кросс-поляризации (CP) и вращения под магическим углом (MAS) от ^1H до ^{13}C ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) регистрировали при подаче 90° импульса продолжительностью 5 μs в течение 1 часа, временем контакта 5 мс и задержкой повторного включения 5 с.

Поверхность сульфида железа и кислотные центры были смоделированы при помощи кластерных моделей, описанных в работе [12]. Геометрия кластеров и комплексов, образующихся в результате адсорбции ацетофенон оксима и продуктов реакции, была оптимизирована при помощи метода функционала плотности В 3PW91 и стандартного базового набора 6–31G (d, p) [10–12].

Химические сдвиги на ^{15}N и ^{13}C были рассчитаны как $d = s_{\text{ref}} - s$ и скорректированы с помощью уравнений, полученных из проведенного предварительного исследования работоспособности функционала В 3PW91. Все расчеты в этой работе были выполнены с использованием компьютерной программы GAUSSIAN 98 [13].

Обсуждение результатов

Предварительно была изучена адсорбция ацетофенон оксима [14], н-протонированный оксим легко образуется в процессе адсорбции на бренстедовских кислотных центрах.

Продуктом реакции бекмановской перегруппировки ацетофенон оксима является ацетанилид, который образуется в результате перемещения фенильной группы в противоположное положение по отношению к гидроксильной группе. Хотя эта реакция в высшей степени стереоспецифична, дополнительно рассматривался изомер НМБ, поскольку сообщалось, что он образуется как побочный продукт перегруппировки ацетофенон оксима [15–18].

На основании результатов были оптимизированы адсорбированные комплексы ацетанилида и НМБ на кислотных центрах и были получены их модели. Расстояния между амидными и цеолитными гидроксильными группами соответствуют образованию водородных связей, которые являются достаточно короткими, чтобы образовывать стабильные комплексы.

Что касается химических сдвигов, результаты, обобщенные в табл. 1, показывают, что химические сдвиги ($d^{15}\text{nalc}$) ацетанилида и Н-метилбензамида испытывают большие сдвиги в сторону пониженного поля, когда они взаимодействуют с мостиковыми гидроксильными группами, где они адсорбируются сильнее. Структурные модели, рассчитанные для ацетанилида и НМБ, позволяют предположить, что ни один из двух амидов не протонируется по кислотным центрам Бренстеда.

Присутствие остаточной воды, которую трудно полностью удалить из реакционной среды, может привести к некоторому гидролизу оксима и/или уже полученного амида. Соответ-

Таблица 1. Энергии адсорбции. Рассчитанные и экспериментальные изотропные химические сдвиги ^{15}N и ^{13}C для ацетанилида и НМБ, ацетофенон оксима, анилина, метиламина и для ацетанилида, взаимодействующего с водой

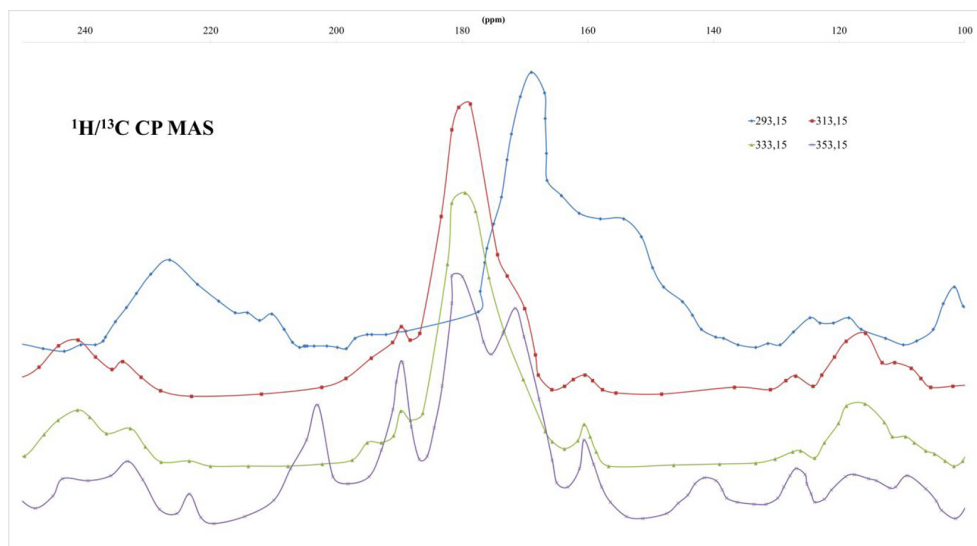
Table 1. Adsorption energies. Calculated and experimental isotropic chemical shifts of ^{15}N and ^{13}C for acetanilide and NMB, acetophenone oxime, aniline and methylamine, and for acetanilide interacting with water

Соединение	Энергия адсорбции и химические сдвиги				
	$E_{\text{ads}}/\text{kcal mol}^{-1}$	$d^{15}\text{N}_{\text{calc}}/\text{ppm}$	$d^{13}\text{C}_{\text{calc}}/\text{ppm}$	$d^{15}\text{N}_{\text{exp}}/\text{ppm}$	$d^{13}\text{C}_{\text{exp}}/\text{ppm}$
Ацетанилид	-	-247,8	165,5	-	-
Ацетанилид/Сульфид железа	-22,2	-235,9	175,6	-230,0	177,0
Ацетанилид/ H_2O		-248,2	168,2	-250,0	176,0
НМБ	-	-293,2	165,8	-	166,0
НМБ/ Сульфид железа	-21,8	-255,7	177,3	-245,0	168,0

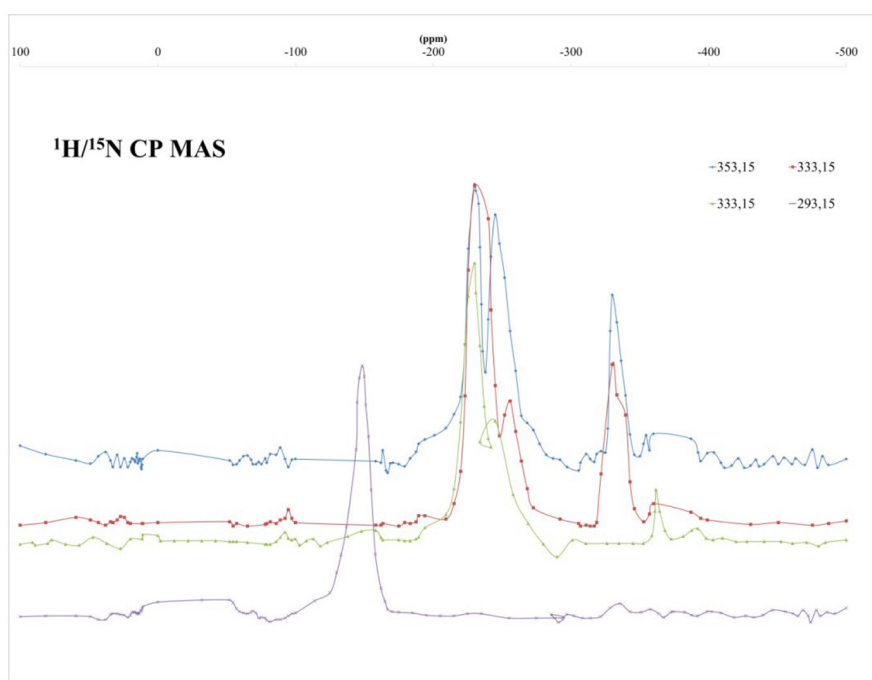
ственно, мы также теоретически рассчитали комплексы, образующиеся в результате взаимодействия продуктов гидролиза ацетанилида (анилина и уксусной кислоты) и НМБ (бензойной кислоты и метиламина).

На рис. 1 показаны спектры ЯМР ^{13}C и ^{15}N , полученные для перегруппировки Бекмана (α - ^{13}C , ^{15}N)-ацетофенон оксима на поверхности сульфида железа, содержащего брэнстедовские кислотные центры.

Сигналы ЯМР ^{13}C поступают от α -атомов углерода оксима, меченных ^{13}C , карбонильных групп ^{13}CO амидов и карбоксилатных групп $^{13}\text{COOH}$ кислот, образующихся при гидролизе амида. Оксим адсорбируется при комнатной температуре путем захвата кислотного протона железа; он становится ^{15}N -протонированным, образуя широкие пики ^{13}C и ^{15}N при 166,5 ppm и 148,5 ppm соответственно (рис. 1). Более резкий и слабый ^{13}C компонент при 155 ppm в спектре на рис. 1 может указывать на присутствие некоторого количества невзаимодействующего оксима. Нагрев реакционной системы при температуре 313,15 К приводит к исчезновению сигналов ^{13}C и ^{15}N оксима и появлению новых резонансов, что можно наблюдать в спектрах на рис. 1. Спектр ЯМР ^{15}N на рис. 1 показывает два пика в диапазоне химического сдвига, типичном для амидов: один при 230 ppm и другой, более слабый, при 245 ppm, которые относятся к ^{15}N -ацетанилиду и ^{15}N -НМБ соответственно. Это назначение выполняется сравнением с химическими сдвигами в ^{15}N , рассчитанными теоретически для двух амидов, взаимодействующих с мостиковой гидроксильной группой, приведенной в табл. 1. Следует отметить, что сигнал на уровне 245 ppm также может быть связан с взаимодействием ^{15}N -ацетанилида с силанольными группами или со следовыми количествами воды, присутствующими в системе (см. табл. 1). Однако присутствие НМБ в продуктах было подтверждено с помощью масс-спектрологии, что подтверждает отнесение сигнала в 245 ppm к ^{15}N -НМБ, адсорбированному на Брэнстедовой кислоте. Помимо этих два пика в спектре ^{15}N (рис. 1(b0)) демонстрируют слабые сигналы при 330 ppm и 360 ppm, связанные с ^{15}N -протонированным анилином и ^{15}N -протонированным метиламином в кислотных центрах Брэнстеда, в соответствии с химическими сдвигами, перечисленными в табл. 2. Эти амины, должно быть, получены в результате гидролиза ацетанилида (анилина) и НМБ (метиламина) с остаточным количеством воды, присутствующей в реакцион-



a



б

Рис. 1. Спектры перегруппировки Бекмана на бренстедовских кислотных центрах сульфида железа. Спектры $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ и $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP-MAS ЯМР ($\alpha\text{-}^{13}\text{C}$, ^{15}N)-ацетофенон оксима: адсорбированный на поверхности сульфида железа при 293,15K, который затем обрабатывали в течение 1 часа при 313,15 K, 333,15 K и 353,15 K

Fig. 1. Beckman rearrangement spectra on Brensted acid centers of iron sulfide. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ and $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP-MAS NMR spectra ($\alpha\text{-}^{13}\text{C}$, ^{15}N)-acetophenone oxime: adsorbed on the surface of iron sulfide at 293.15K, which was then treated for 1 hour at 313.15 K, 333.15 K and 353.15 K

ной системе. ^{13}C ЯМР-спектр, полученный после нагревания при той же температуре (313,15 К, рис. 1), показывает полосу при 176 ppm, обусловленную ^{13}CO -ацетанилидом, и более слабый сигнал при 168 ppm от ^{13}CO -НМБ (см. табл. 1) с содержанием 182 ppm из-за $^{13}\text{COOH}$ -уксусной кислоты, что снова указывает на гидролиз ацетанилида. Сигнал бензойной кислоты ($\delta^{13}\text{C} = 175,8$ ppm), сигнал, поступающий в результате гидролиза НМБ, должен перекрываться в основном широком резонансе спектра. Помимо этих сигналов при 193 ppm появляется очень слабый сигнал ^{13}CO -ацетофенона, указывающий на некоторый гидролиз оксима.

Повышение температуры реакции ацетофенон оксима с поверхностью металла до 333,15 К не вызывает существенного изменения спектров ^{13}C и ^{15}N , приводя только к лучшему разрешению пика ^{15}N -НМБ при 245 ppm и увеличению относительной интенсивности катиона анилина, как показано на рис. 1. Изменения в распределении продуктов становятся очевидными после достижения температуры реакции 353,15 К; ЯМР-спектр ^{15}N (рис. 1) показывает лишь некоторое увеличение относительной интенсивности ЯМР, но новые сигналы заметны в спектре ^{13}C с лучшим разрешением (рис. 2). Спектр на рис. 1 четко показывает пики ^{13}C ацетанилида (и, вероятно, бензойной кислоты) при 176 ppm, НМБ составляет 168 ppm, а также уксусная кислота – 182 ppm и очень слабый пик ацетофенона – 193 ppm. Помимо этих сигналов, которые уже наблюдались при более низких температурах реакции, появляется новый при 155 ppm (рис. 1). Этот последний пик относится к вторичному продукту, образовавшемуся из НМБ и/или ацетанилид при более высоких температурах реакции (выше 353,15 К) на поверхности железа, содержащей брэнстедовские кислотные центры.

Спектры ЯМР ^{15}N очень похожи на спектры, показанные на рис. 1 для превращения (а- ^{13}C , ^{15}N)-ацетофенон оксима в силикалит-N.

Спектр, записанный после адсорбции оксима при комнатной температуре, изображенный на рис. 2, показывает очень резкий пик при 21 ppm из-за неадсорбированного оксима; однако анализ спектра показывает очень слабый широкий резонанс с центром при 48 ppm из-за ^{15}N -оксима, адсорбированного на сульфиде железа.

Как показано на рис. 2, когда система (а- ^{13}C , ^{15}N)-оксим-сульфид железа нагревается до температуры 293 К, новый сигнал увеличивается до 250 ppm. Хотя положение этого пика близко к положению ^{15}N - НМБ на цеолите сульфид железа, $d_{15}\text{nalc}$ двух амидов, взаимодействующих с силанольными группами, позволяет отнести его к ^{15}N -ацетанилиду ($d_{15}\text{nalc} = 248$ ppm для модели ацетанилид/силанол, табл. 1). Когда температуру реакции повышают до 313 К, получают спектр на рис. 2, который показывает уникальный сигнал ацетанилида при $D_{15}\text{N} = 250$ ppm, указывающий на то, что реакция завершена при такой температуре.

Важно отметить, что образование изомера НМБ на Брэнстедовских кислотных центрах является неожиданным процессом, учитывая высокую степень стереоспецифичности миграции алкильной группы в противоположное положение по отношению к гидроксильной группе. Стоит отметить, что ранее сообщалось о 5 %-ном выходе НМБ при бекмановской перегруппировке ацетофенон оксима на сульфиде железа. Образование изомера НМБ, вероятно, требует предварительной изомеризации оксима, при которой метильная группа располагается в антипериплоскостной ориентации по отношению к гидроксильной группе. Этот процесс влечет за собой вращение вокруг связи C-N, которое затруднено в нейтральном оксиме с двойной связью C=N (рис. 3). И наоборот, вращение может происходить в некоторой степени

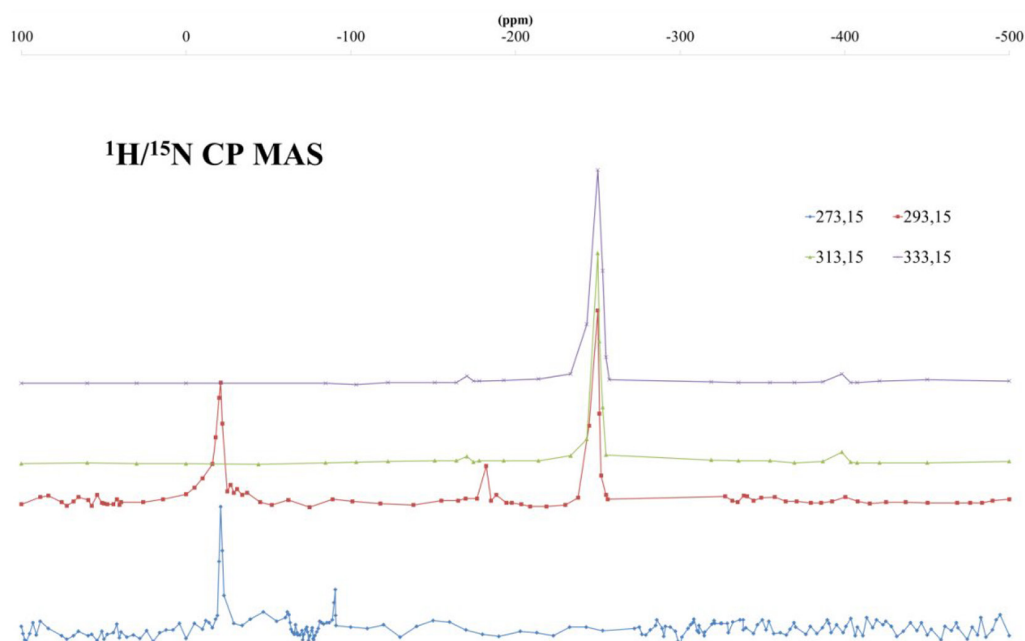


Рис. 2. Спектры ЯМР CP-MAS $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ оксима ацетофенона ($\alpha\text{-}^{13}\text{C}$, ^{15}N): адсорбированный на сульфиде железа при комнатной температуре и затем обработанный в течение 1 ч при 293 K, 313 K и 333 K

Fig. 2. NMR spectra of CP-MAS $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ acetophenone oxime ($\alpha\text{-}^{13}\text{C}$, ^{15}N): adsorbed on iron sulfide at room temperature and then treated for 1 hour at 293 K, 313 K and 333 K

в протонированных оксимах N-ацетилфенона с единственной C–N-связью. Следовательно, н-метилацетофенон образуется в кислых соединениях железа.

Важно отметить, что ингибирование железа ацетофенон оксимом проводится в водной среде, вода подвергается частичному гидролизу ацетанилида и н-метилбензамида, поэтому важным этапом является оценка влияния воды на перегруппировку Бекмана. Как показано выше, когда перегруппировка Бекмана проходит на сульфиде железа, который используется

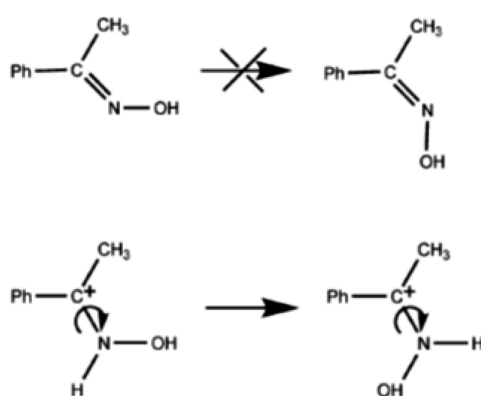


Рис. 3. Вращение связи C–N для (а) нейтрального ацетофенон оксима и (б) N-протонированного оксима

Fig. 3. Rotation of the C–N bond for (a) neutral acetophenone oxime and (б) N-protonated oxime

в качестве катализатора, остаточная вода в реакционной системе частично гидролизует ацетанилид и н-метилбензамид. Чтобы лучше определить влияние воды, мы дополнительно рассмотрели процесс взаимодействия ацетофенон оксима с недегидратированным сульфидом железа.

На рис. 4 представлены результаты, полученные с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{15}N и ^{13}C для реакции ацетофенон оксима, меченного $\alpha\text{-}^{13}\text{C}$, с поверхностью сульфида железа в различных условиях. Несмотря на присутствие воды, ацетофенон оксим, адсорбированный на кислом адсорбате, подвергается н-протонированию при комнатной температуре, что видно из спектра ЯМР ^{15}N NMR на рис. 4.

Когда температура реакции была повышена до 313,15 К, как показано на рис. 4б, сигнал ^{15}N , соответствующий протонированному оксиму, исчез, и появились два новых сигнала, один из которых составлял 250 ppm в амидной области. Спектр ^1H ЯМР (рис. 4) показывает два пика при 332 ppm от ^{15}N анилина, протонированного по кислотным центрам Бренстеда. Спектр ^{13}C (рис. 4) демонстрирует пик при 176 ppm, соответствующий ацетанилиду, и другой пик при 183 ppm, относящийся к уксусной кислоте. Присутствие ионов анилина и уксусной кислоты однозначно указывает на гидролиз ацетанилида. Резонанс амидной группы слегка смещен в сторону более высоких полей и находится в положении, аналогичном резонансу ^{15}N - НМБ в кислотных центрах Бренстеда (250 ppm), но ни спектры ^{15}N , ни спектры ^{13}C не дают никаких свидетельств образования НМБ или продуктов его гидролиза. Это говорит о том, что пик в 250 ppm на рис. 4 следует отнести к ацетанилиду, химический сдвиг которого был изменен в присутствии воды,

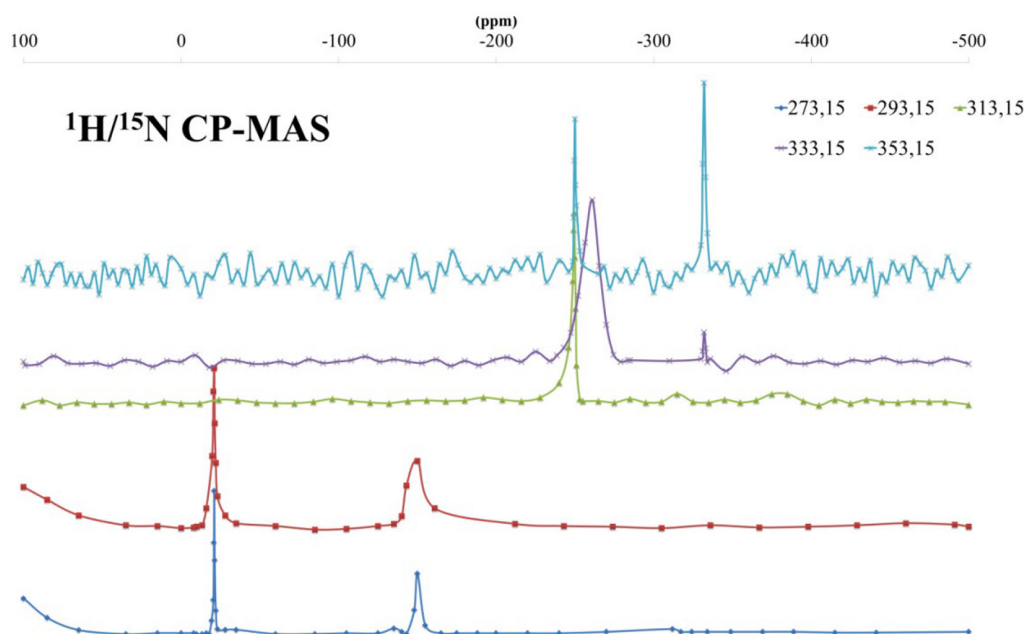


Рис. 4. $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP-MAS ЯМР-спектры ($\alpha\text{-}^{13}\text{C}$, ^{15}N)-ацетофенон оксима, адсорбированного на поверхности железа (сульфид железа) при комнатной температуре и затем обработанного при различных температурах в течение 1 часа: 293,15 К, 313,15 К, 333,15 К и 353,15 К

Fig. 4. $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP-MAS NMR spectra ($\alpha\text{-}^{13}\text{C}$, ^{15}N)-acetophenone oxime adsorbed on the surface of iron (iron sulfide) at room temperature and then treated at various temperatures for 1 hour: 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K and 353.15 K

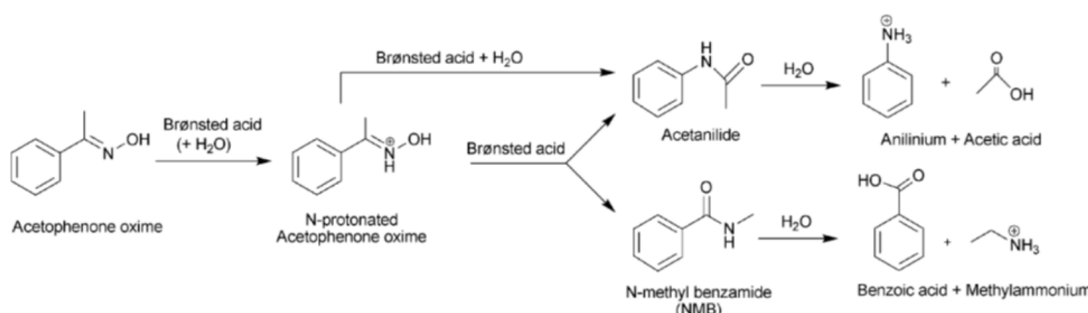


Рис. 5. Схема бекмановской перегруппировки, проходящей в условиях ингибирования железа ацетофенон оксимом

Fig. 5. The Beckman rearrangement scheme under conditions of iron inhibition by acetophenonoxim

что подтверждается расчетным химическим сдвигом комплекса, образовавшегося между ацетанилидом и водой. Отдельная молекула воды, как показано в табл. 1, демонстрирует заметное отсутствие НМБ в продуктах реакции. Дополнительно подтвержденное масс-спектрометрией, это позволяет предположить, что вода эффективно ингибирует изомеризацию оксима или миграцию син-метильной группы в процессе перегруппировки.

Более того, повышение температуры реакции, как правило, способствует гидролизу ацетанилида, при этом почти полное превращение происходит при температуре 313,15 К. Это явление видно из спектров, показанных на рис. 4. На рис. 5 представлены спектры ЯМР ^{15}N , полученные после нагревания смеси, содержащей сульфид железа (адсорбент), не подвергнутой предварительной дегидратации, и ^{15}N -ацетофенон оксим. Эти результаты показывают, что присутствие воды не оказывает существенного влияния на реакцию перегруппировки Бекмана. Вместо этого вода в первую очередь влияет на процесс двумя способами: она повышает температуру, необходимую для начала перегруппировки, с 313,15 до 333,15 К и способствует гидролизу некоторого количества ацетанилида, когда температура реакции достигает 353,15 К или выше.

Заключение о механизме чистого кетоксима

Результаты, полученные при перегруппировке ацетофенон оксима по Бекману с использованием кислых центров Бренстеда (сульфид железа), как обезвоженных, так и в присутствии воды, позволили нам предложить ряд путей реакции. При комнатной температуре н-протонированный ацетофенон оксим легко образуется на кислотных центрах Бренстеда в присутствии воды. При нагревании до 313,15 К или выше образуются как ацетанилид, так и н-метилбензамид (НМБ), причем новый вторичный продукт, полученный из амида, появляется при температурах, превышающих 333,15 К. Остаточная вода в реакционной смеси частично гидролизует ацетанилид с образованием анилина и уксусной кислоты, в то время как НМБ дает бензойную кислоту и метиламин. Оба амина, метиламин и анилин, протонируются кислотными центрами Бренстеда в цеолите. Присутствие воды в реакционной среде препятствует образованию НМБ, что приводит к получению исключительно ацетанилида, который подвергается почти полному гидролизу при температуре выше 333,15 К [18–20].

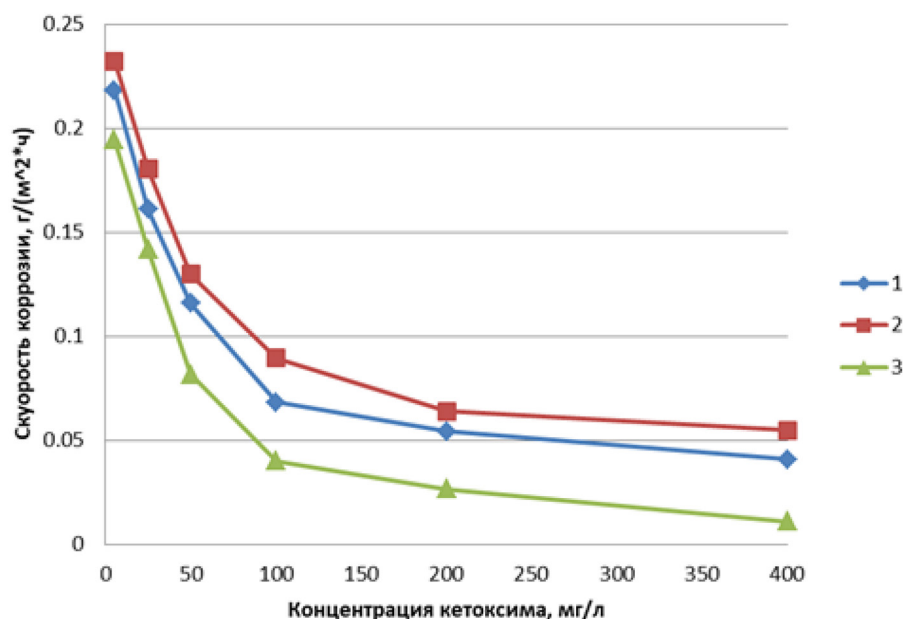


Рис. 6. Скорость коррозии при температуре 20 °С, времени экспозиции 6 ч: 1 – ацетанилид, 2 – НМБ, 3 – ацетофенон оксим

Fig. 6. Corrosion rate at a temperature of 20 °C, exposure time of 6 hours: 1 – acetanilide, 2 – NMB, 3 – acetophenone oxime

На основании всех полученных данных дополнительно оценены ингибирующие свойства каждого из продуктов реакции перегруппировки Бекмана ацетофенон оксима, результаты испытаний представлены на рис. 6.

По представленным данным видно, что исходный ацетофенон оксим (3) лучше защищает поверхность металла от коррозии, чем соединения, полученные в результате перегруппировки Бекмана: ацетанилид (1), НМБ (2), степень защиты которых достаточно близка. Наиболее эффективной дозировкой для ацетофенон оксима является 50 мг/л, так как данная дозировка позволяет снизить скорость коррозии менее 0,1 г/(м²·ч). Для остальных соединений необходимо повышать дозировку до 100 мг/л.

Заключение

По итогам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- на модифицированной поверхности железа сульфидом железа происходит перегруппировка Бекмана адсорбированных оксимов до образования соответствующих аминов и амидов;
- влияние воды незначительно, обнаружено образование НМБ, который является продуктом взаимодействия ацетанилида с сульфидом железа в водной фазе;
- изучены ингибирующие свойства ацетофенон оксима и продуктов его перегруппировки в среде NACE с добавлением сероводорода и углекислого газа.

Список литературы / References

- [1] Fernandez Pereira C., Gasch Gomez J. *Anal. Lett.* 1985, 18, 2219.
- [2] Fernandez Pereira C., Gasch Gomez J., *Mikrochim. Acta* 1985, 2, 357; *Chem. Abstr.* 1986, 104, 198957.
- [3] Om Prakash K.L., Chandra Pal A.V., Reddy M.L.N. *Natl. Acad. Sci. Lett. (India)* 1981, 4, 407; *Chem. Abstr.* 1982, 97, 12647.
- [4] Reddy G. G., Omprakash K.L., Chandra Pal A.V., Reddy M.L.N. *Natl. Acad. Sci. Lett. (India)* 1985, 8, 319; *Chem. Abstr.* 1986, 105, 233252.
- [5] Camoutsis Ch., Nikolaropoulos S.J. *J. Heterocycl chem.* 1998, 35, 731.
- [6] Баренбойм Г.М., Маленков А. Г. *Биологически активные вещества*. М.: Наука, 1986. 363 с. [Barenboim G. M., Malenkov A. G. *Biologically active substances*. Moscow: Nauka, 1986. 363 p.]
- [7] Карачевский Д.Ю., Мустафин А. Г., Валекжанин И. В. Подбор оптимальной композиции ингибитора а на основе имидазолина с кетоном или кетоксимом в кислотной среде. *Экспозиция Нефть Газ 2024*, 3 (104), 50–55 [Karachevsky D. Yu., Mustafin A. G., Valekzhanin I. V. Selection of the optimal composition of an imidazoline-based a inhibitor with ketone or ketoxime in an acidic environment. *Oil and Gas Exposition 2024*, 3 (104), 50–55].
- [8] Карачевский Д.Ю., Мустафин А. Г., Валекжанин И. В. Изучение ингибирующих свойств кетоксимов в сероводородсодержащих средах. *Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов 2024*, 2 (148), 86–98 [Karachevsky D. Yu., Mustafin A. G., Valekzhanin I. V. Study of the inhibitory properties of ketoximes in hydrogen sulfide-containing media. *Problems of collecting, preparing and transporting oil and petroleum products 2024*, 2 (148), 86–98].
- [9] Карачевский Д.Ю., Мустафин А. Г. Изучение термодинамических особенностей имидазолинового ингибитора адсорбционного принципа действия в сероводородсодержащих средах. *Изв. Дагестанского гос. пед. ун-та. Сер. «Естественные и точные науки» 2024*, 18(2) [Karachevsky D. Yu., Mustafin A. G. Study of the thermodynamic features of an imidazoline inhibitor of the adsorption principle of action in hydrogen sulfide-containing media. *Proceedings of the Dagestan State Pedagogical University. Series “Natural and Exact Sciences” 2024*, 18(2)].
- [10] DeRosha D.E., Chilkuri V.G., Van Stappen C. et al. *Nat. Chem.* 2019, 11, 1019–1025. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0341-7>
- [11] Вигдорович В.И., Тамыгина Е. Д., Брюске Я. Э., Вигдорович М. В. *Влияние добавок сероводорода и сульфидов щелочных металлов на pH и равновесные концентрации сероводородсодержащих частиц в нейтральных и подкисленных водных растворах*. М.: ВИНТИ, 1991. 14 с [Vigdorovich V.I., Tamygina E.D., Bryuske Ya.E., Vigdorovich M.V. *The effect of additives of hydrogen sulfide and alkali metal sulfides on the pH and equilibrium concentrations of hydrogen sulfide-containing particles in neutral and acidified aqueous solutions*. Moscow, 1991. 14 p.].
- [12] Лебедев А.Н., Поляк Э.А. *Защита металлов 1976*, 12(1), 41–44 [Lebedev A.N., Polyak E. A. *Protection of metals 1976*, 12(1), 41–44].
- [13] Becke D.J. *Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
- [14] Perdew J.P., Wang Y. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1992, 45, 13244.
- [15] Hariharan P.C., Pople J.A. *Theor. Chim. Acta.* 1973, 28, 213.
- [16] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 98 (Revision A. 7)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

- [17] Evangelisti M., Candini A., Ghirri A. et al. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 072504.
- [18] Shaw R., Laye R. H., Jones L. F. et al. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 4968–4978.
- [19] Rbaa M., Benhiba F., Obot I. B. et al. *J. Mol. Liq.* 2019, 276, 120–133.
- [20] Shaikhutdinov Sh.K., Ritter M., Wang X.-G. et al. *Phys. Rev. B.* 1999, 60, 11062.
- [21] Карачевский Д.Ю., Мустафин А.Г. Исследование квантово-химических параметров адсорбции нейтральной и протонированной формы ацетофенон оксима. *Вестн. Башкирского гос. ун-та* 2024, 29(4), 213–217 [Karachevsky D. Yu., Mustafin A. G. Investigation of quantum chemical parameters of adsorption of neutral and protonated forms of acetophenone oxime. *Bulletin of Bashkir State University* 2024, 29(4), 213–217].
- [22] Карачевский Д.Ю., Мустафин А.Г. Влияние структуры кетоксима на процесс ингибирования коррозии металла в сероводородсодержащих средах. *Вестн. Томского гос. ун-та. Химия* 2024, 36, 69–80 [Karachevsky D. Yu., Mustafin A. G. The effect of the ketoxime structure on the process of inhibiting metal corrosion in hydrogen sulfide-containing media. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry* 2024, 36, 69–80].

EDN: RFWO AQ

УДК 54.05

Study of Structure and Thermochemical Properties of Product's Obtained by Sulfation of Arabinogalactan with Sulfamic Acid in DMSO in the Presence of Urea

Alexander V. Levdansky^{a*}, Natalia Y. Vasilyeva^{a, b},
Olga Y. Fetisova^a, Anton A. Karacharov^a,
Elena V. Mazurova^a, Galina N. Bondarenko^a,
Vladimir A. Levdansky^a and Boris N. Kuznetsov^{a, b}

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

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 28.04.2025, received in revised form 15.05.2025, accepted 28.05.2025

Abstract. The structure of sodium salts of arabinogalactan (AG) sulfates, obtained by sulfation of AG with sulfamic acid – urea mixture in the homogeneous medium of dimethyl sulfoxide (DMSO) was studied for the first time. According to thermal analysis (TA) data, the onset temperature of thermal decomposition of sulfated AG is 218 °C, and that of the initial AG is 235 °C. The quantitative characteristics of the kinetics of the main stage of sample pyrolysis were determined using the Coates-Redfern method. It was found that the activation energy of AG is 150 kJ/mol, whereas with the introduction of sulfate groups the activation energy decreases to 35 kJ/mol. The XRD method shows that the amorphization of arabinogalactan structure occurs during its sulfation. With the use of SEM method, it was found that the morphology of the obtained arabinogalactan sulfates differs from the morphology of the initial arabinogalactan. The initial AG consists mainly of globular particles with size of 10–90 µm, while sulfated AG – of spherical particles with a diameter of 1–10 µm. According to AFM data, the surface of film of arabinogalactan sulfates is formed by the rather homogeneous spherical particles with an average diameter of 50 nm and does not contain any impurities in its phase composition.

Keywords: sulfated arabinogalactan, sulfamic acid, urea, DMSO, thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic-force microscopy.

© 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: alexsander.l@mail.ru

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project FWES-2021–0017 for ICCT SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS”

Citation: Levdansky A. V., Vasilyeva N. Y., Fetisova O. Y., Karacharov A. A., Mazurova E. V., Bondarenko G. N., Levdansky V. A., Kuznetsov B. N. Study of Structure and Thermochemical Properties of Product's Obtained by Sulfation of Arabinogalactan with Sulfamic Acid in DMSO in the Presence of Urea. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 275–286. EDN: RFWO AQ



Изучение строения и термохимических свойств продуктов сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в ДМСО в присутствии мочевины

А. В. Левданский^а, Н. Ю. Васильева^{а, б},
О. Ю. Фетисова^а, А. А. Карачаров^а, Е. В. Мазурова^а,
Г. Н. Бондаренко^а, В. А. Левданский^а, Б. Н. Кузнецов^{а, б}

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

Российская Федерация, Красноярск

^бСибирский федеральный университет
Российская Федерация Красноярск

Аннотация. Впервые изучено строение и термохимические свойства сульфата арабиногалактана (АГ), полученного сульфатированием АГ сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в гомогенной среде диметилсульфоксида (ДМСО). Согласно данным термического анализа (ТА), температура начала термического разложения сульфатированного АГ составляет 218 °С, а исходного АГ – 235 °С. С помощью метода Коутса-Редферна определены количественные характеристики кинетики основной стадии пиролиза образцов. Определено, что энергия активации АГ составляет 150 кДж/моль, тогда как с введением сульфатных групп энергия активации снижается до 35 кДж/моль. Методом РФА показано, что в процессе сульфатирования АГ происходит его аморфизация. С помощью РЭМ установлено, что полученные сульфаты АГ имеют морфологию, отличную от исходного полисахарида. Исходный АГ преимущественно состоит из частиц глобулярной формы размером от 10 до 90 мкм, а сульфатированный АГ – из сферических частиц с диаметром от 1 до 10 мкм. Согласно данным АСМ поверхность плёнки сульфатированного АГ образована достаточно однородными сферическими частицами с величиной среднего диаметра 50 нм и по своему фазовому составу не содержит посторонних примесей.

Ключевые слова: сульфатированный арабиногалактан, сульфаминовая кислота, мочевина, ДМСО, термический анализ, рентгеновская дифрактометрия, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН, проект FWES-2021–0017, с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Левданский А. В., Васильева Н. Ю., Фетисова О. Ю., Карачаров А. А., Мазурова Е. В., Бондаренко Г. Н., Левданский В. А., Кузнецов Б. Н. Изучение строения и термохимических свойств продуктов сульфатирования арабиногалактана сульфаминовой кислотой в ДМСО в присутствии мочевины. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 275–286. EDN: RFWOAO

Введение

Арабино-3,6-галактаны представляют собой гетерополимеры высокоразветвленного строения с главной цепью из звеньев β -D-галактопиранозы и боковыми цепями, включающими β -D-галактопиранозу, α -L-арабинофуранозу, β -L-арабинопиранозу [1, 2]. Такие полисахаридные структуры являются интересной платформой для функционализации и дериватизации с целью улучшения их биологической активности, физических и химических свойств [3]. Кроме того, арабиногалактан (АГ) является основным водорастворимым полисахаридом древесины лиственницы, составляя 10–35 % в зависимости от вида, района произрастания, возраста, условий и факторов роста дерева [4]. Достаточно широкое распространение лиственницы на территории Северного полушария свидетельствует о доступности сырья для промышленного производства АГ.

Одним из перспективных путей химической модификации полисахаридов является сульфатирование, так как присутствие сульфатных групп в макромолекуле способствует появлению антикоагулянтной и антитромботической активности [5]. По всей видимости, это связано со способностью отрицательно заряженных сульфатных групп нейтрализовать положительно заряженные аминокислотные остатки факторов свертывания крови [6].

Для получения сульфатов АГ традиционно используются агрессивные и экологически опасные сульфатирующие реагенты и растворители, такие как серный ангидрид, хлорсульфоновая кислота, пиридин и N, N-диметилформамид [7–9]. Это в первую очередь создает технологические трудности и часто приводит к высокой деструкции полисахарида. Поэтому при разработке новых способов сульфатирования АГ все чаще находят своё применение более мягкие и безопасные сульфатирующие агенты.

Так, предложено сульфатировать АГ сухим персульфатом калия в среде ДМСО [10]; сульфаматом аммония в среде 1,4-диоксана, пиридина, морфолина, пиперидина в присутствии основных активаторов (мочевина, тиомочевина) и окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) [11]; сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане в присутствии мочевины [12] или её производных [13]. Однако данные методы не лишены недостатков. В первом случае требуется использование многостадийных процессов ультрафильтрации и сублимационной или распылительной сушки для очистки и выделения конечных продуктов, в остальных – процесс сульфатирования протекает в гетерогенных условиях, что приводит к получению неоднородных по химическому составу продуктов.

Для решения этой проблемы нами был разработан новый экологически безопасный способ сульфатирования АГ в гомогенных условиях с использованием сульфаминовой кислоты и мочевины в среде ДМСО [14]. Этот способ позволил синтезировать сульфаты АГ с высоким содержанием серы (12.0–12.5 мас.%) при температуре 85–90 °C за 2–3 часа. Тем не менее, чтобы

полученные сульфатированные производные нашли свое применение в медицине, необходимо всестороннее изучение их структуры и физико-химических свойств [5]. В частности, важными характеристиками полимера при создании функциональных покрытий для контактирующих с кровью медицинских изделий являются кристалличность, морфология, шероховатость поверхности [15], а при создании носителей для адресной доставки лекарств – его термическая стабильность [16].

В настоящей работе сульфаты арабиногалактана, полученные новым способом [14], дополнительно исследованы методами термического анализа (ТА), рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали арабиногалактан (АГ) древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica Ledeb.*), производства ООО «Химия древесины» (Иркутск, Россия) под наименованием препарата «ФиброларС».

Сульфатирование АГ осуществляли в гомогенных условиях по методике [14] сульфаминовой кислотой в ДМСО в присутствии мочевины. Затем полученную аммониевую соль сульфата АГ переводили в натриевую соль (содержание серы 12.4 % масс.). Прозрачные плёнки сульфатированных образцов АГ получали испарением 6–7 % водных растворов на гладкой стеклянной подложке аналогично [17, 18] в тех же условиях.

Термический анализ выполнен с помощью STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Образцы (6.7 мг) нагревали со скоростью 10 °C/мин до 700 °C в инертной атмосфере (Ar). Результаты измерений были обработаны с помощью программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis 5.1.0, поставляемого вместе с прибором.

Рентгенофазовый анализ проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием Cu K α монохроматизированного излучения ($\lambda = 0.154$ нм), напряжение U 30 кВ, сила тока 25 мА. Шаг сканирования 0.02 град., время накопления в точке 1 сек. Съемку проводили в интервале брэгговских углов 2Θ от 5.00 до 70.00 град.

Электронные микрофотографии получены на растровом электронном микроскопе ТМ-1000 (НИТАСНИ, Япония) с ускоряющим напряжением 15 kV и с увеличением от 100 до 10 000 крат с разрешением 30 нм.

Исследования пленок сульфатированного АГ методом АСМ в полуконтактной моде проводились с использованием мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТ-МДТ, Москва). В работе использовались кремниевые прямоугольные кантилеверы NSG30 (НТ-МДТ, Москва) с типичной резонансной частотой колебаний около 320 кГц и константой жёсткости ≈ 40 Н/м; длина балки составляла 14–16 мкм, радиус кривизны иглы был менее 10 нм. Сканирование производилось не менее чем в 3–4 точках на нескольких площадках. Скорость сканирования составляла 40–55 мкм/с, разрешение получаемого изображения 256×256 точек.

Результаты и обсуждение

В продолжение работы [14] по изучению сульфатов АГ, полученных сульфатированием сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в гомогенной среде ДМСО, их термохимические свойства исследованы методом ТА. На рис. 1 представлен результат дифферен-

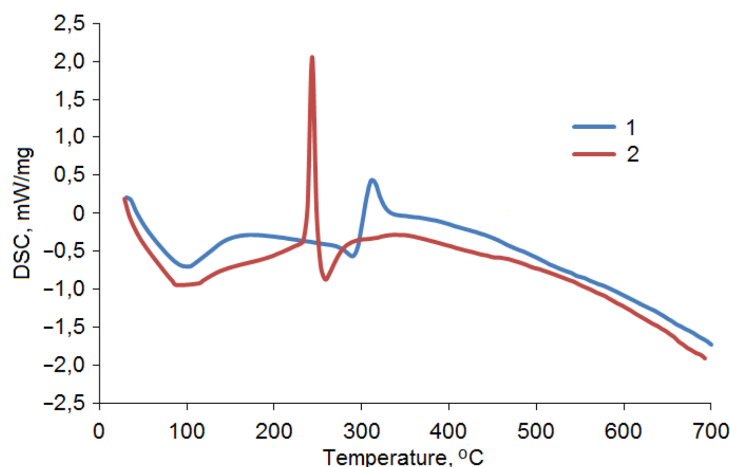


Рис. 1. Кривые ДСК термического разложения образцов: исходного (1) и сульфатированного АГ (2)

Fig. 1. DSC curves of thermal decomposition of samples: initial (1) and sulfated AG (2)

циальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов исходного и сульфатированного АГ. В диапазоне температур 45–150 °С у обоих образцов наблюдается выраженный эндоэффект, связанный с потерей воды. Причем исходный образец теряет на этом этапе 1.4 %, а сульфатированный 4.6 % от исходного веса. Вероятно, это связано с гидрофильной природой функциональных групп.

Температура стеклования (T_g) не была зарегистрирована. Причина может быть связана с помехами перехода T_g эндотермическим пиком влажности. Стеклование также может происходить при температурах ниже начальной температуры анализа ДСК, т.е. 30 °С.

При дальнейшем нагревании исходный арабиногалактан демонстрирует экзотермический пик при 310 °С. Этот эффект вполне характерен для множества полисахаридов и, вероятно, связан с образованием H_2O , CO , CH_4 в результате дегидратации, деполимеризации и пиролического разложения структуры вещества [19]. Полисахариды, как известно, состоят из функциональных групп карбоксилата или карбоновой кислоты. Следовательно, термическое расщепление карбоксилатных групп и выделение CO_2 из соответствующего углеводного скелета может быть вероятным механизмом для тепловых эффектов. Точное определение термических переходов является предметом дискуссии.

У сульфатированного образца присутствует острый, ярко выраженный экзотэффект, с пиковой температурой 243 °С.

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) анализы являются простым и точным методом изучения картины разложения и термической стабильности полимеров. На рис. 2 приведены результаты ТГ и ДТГ анализа образцов.

Ранняя незначительная потеря веса в образцах объясняется десорбцией влаги в виде связанной водородом воды в структуре полимера. Основное разложение арабиногалактана начинается при температуре 235 °С. На кривой ДТГ (рис. 2б) этап основного разложения АГ характеризуется ярко выраженным пиком ($T_{max} = 300$ °С), в интервале 235–315 °С. Сульфатированный образец начинает разлагаться раньше, интервал температур 218–253 °С ($T_{max} = 238$ °С).

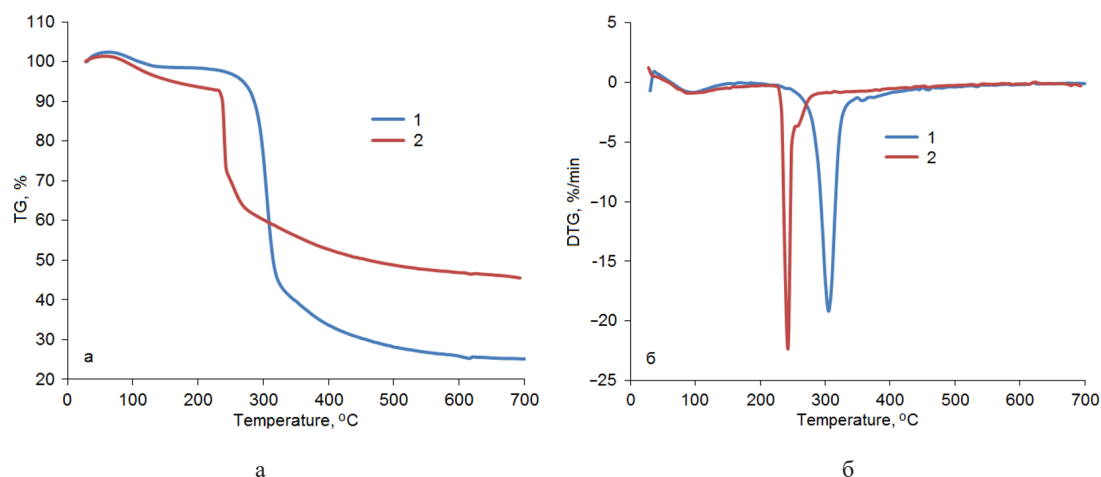


Рис. 2. ТГ (а) и ДТГ (б) кривые термического разложения образцов: исходного (1) и сульфатированного АГ (2)

Fig. 2. TG (a) and DTG (б) curves of thermal decomposition of samples: initial (1) and sulfated AG (2)

Дальнейший нагрев вплоть до 700 °C для обоих образцов характеризуется низким значением потери массы, что может быть связано с ароматизацией структуры арабиногалактана, приводящей к образованию коксового остатка [20].

Термическую деградацию можно количественно представить, определив кажущуюся энергию активации (E_a) для различных стадий термического разложения вещества. Энергии активации были рассчитаны интегральным методом Коутса-Редферна [21], используя уравнение:

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = -\left(\frac{E}{RT} \right) + \left(\frac{AR}{\beta E} \right) \times \left(1 - \frac{2RT}{E} \right), \text{ при } (n=1),$$

где α – степень превращения вещества, β – скорость нагрева, T – температура, n – порядок реакции, R – универсальная газовая постоянная, A – предэкспоненциальный множитель. Обычно $RT/E \ll 1$ и $1-2RT/E \approx 1$. При обработке экспериментальных результатов использовали $n = 1$. Если n выбрано правильно, зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ от $1/T$ аппроксимируется линейной функцией с максимальной величиной квадрата коэффициента корреляции (R^2). Тангенс угла наклона прямой пропорционален энергии активации (E_a).

Энергию активации, рассчитанную этим методом, называют эффективной. Величина эффективной энергии активации термического разложения является одним из важнейших показателей, который характеризует устойчивость природных и синтетических полимеров к действию высоких температур.

Графики Коутса-Редферна приведены на рис. 3.

Согласно графикам, энергия активации основного этапа разложения образцов АГ и сульфата АГ определена как 150 и 35 кДж/моль соответственно. Энергия активации является одним из критических кинетических параметров, обозначающих минимальное количество энергии, необходимое для расщепления химической связи. Термодеструкция сульфатиро-

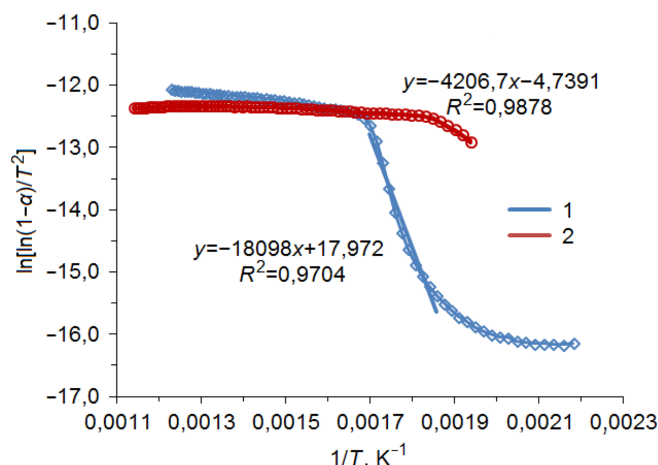


Рис. 3. Линеаризация данных ТГА методом Коутса–Редферна: исходного (1) и сульфатированного АГ (2)

Fig. 3. Linearization of TGA data by the Coates–Redfern method: initial (1) and sulfated AG (2)

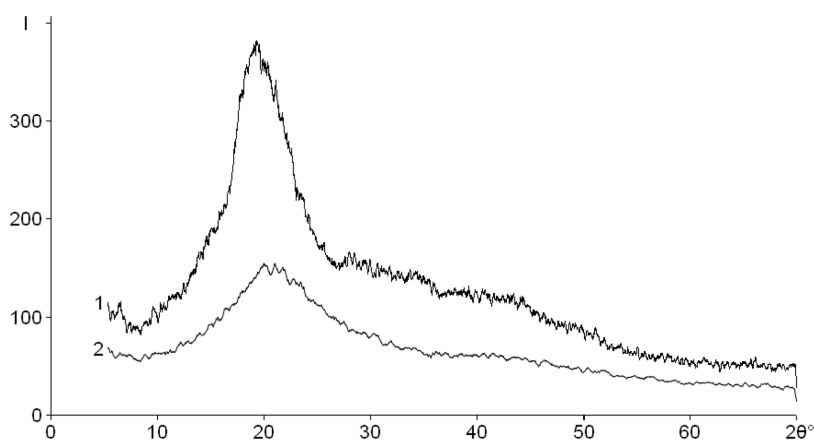


Рис. 4. Рентгенограммы образцов: исходного (1) и сульфатированного АГ (2)

Fig. 4. XRD patterns of samples: initial (1) and sulfated AG (2)

ванного арабиногалактана характеризовалась значительным уменьшением энергии активации по сравнению с исходным АГ. Эти данные свидетельствуют о значительном разупорядочении структуры АГ в ходе модификации. Это предположение подтверждается данными РФА, свидетельствующими об аморфизации структуры арабиногалактана в результате сульфатирования.

Согласно данным РФА, исходный АГ древесины лиственницы имеет аморфное строение. Об этом свидетельствует наличие на рентгенограмме (рис. 4) широкого дифракционного максимума в области $15\text{--}25^\circ$, характерного для аморфной фазы полисахарида.

В результате введения сульфатных групп в макромолекулу полимера происходит более полная аморфизация образца. На рентгенограмме сульфата АГ (рис. 4) в указанном интервале углов наблюдается уменьшение интенсивности дифракционного максимума по сравнению

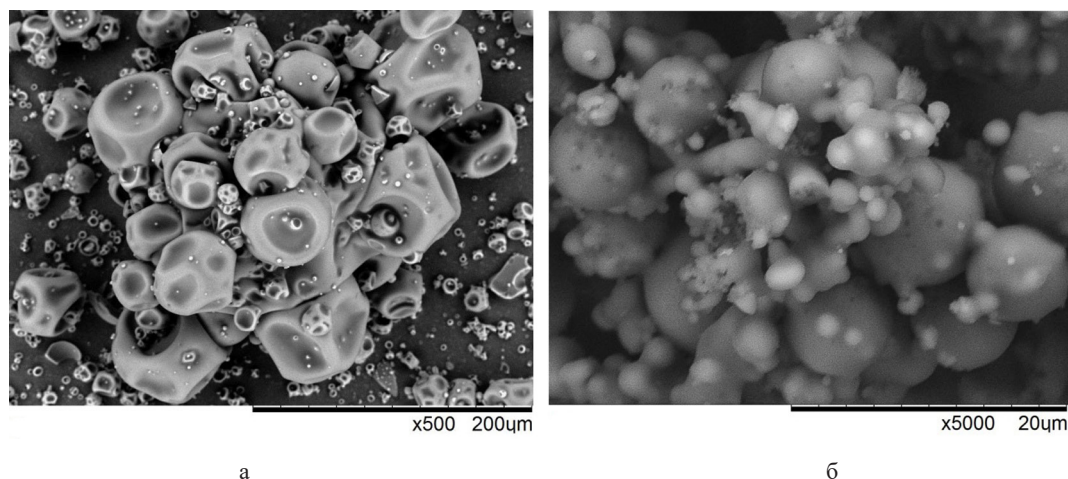


Рис. 5. РЭМ-изображения образцов: исходного (а) и сульфатированного (б) АГ

Fig. 5. SEM images of samples: initial (a) and sulfated (b) AG

с исходным АГ. Рефлексы кристаллической фазы на представленных рентгенограммах отсутствуют. Аналогичная картина наблюдалась и для сульфатов АГ, полученных с использованием других сульфатирующих реагентов [17, 18].

Морфология образцов АГ до и после сульфатирования сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в ДМСО исследована методом растровой электронной микроскопии. Как видно из рис. 5а, исходный АГ состоит из агрегированных и одиночных частиц различной формы и размера. Преимущественно частицы имеют глобулярную форму с диаметром от 10 до 90 мкм. Также присутствуют агломераты частиц, размер которых достигает 300 мкм.

После сульфатирования образцы имеют морфологию, отличную от исходного АГ. Сульфатированный АГ состоит главным образом из сферических частиц (рис. 5б), образующих агломераты со средними размерами около 5–25 мкм. Размеры отдельных частиц лежат в диапазоне от 1 до 10 мкм.

Синтезированные плёнки сульфатированного АГ исследованы методом АСМ, которая позволяет определить не только латеральные размеры объектов, но и их высоту с точностью до 0,1 нм [22].

Как видно на АСМ-изображениях (рис. 6а и 6б), поверхность плёнки сульфатированного АГ образована достаточно однородными сферическими частицами с преобладающими размерами 40–70 нм. Частицы расположены равномерно по поверхности образца и не образуют агрегатов. Среднеквадратичная шероховатость, рассчитанная по профилю поперечного сечения поверхности (рис. 6в), составляет 22 нм.

Согласно изображениям фазового контраста (рис. 6б), поверхность плёнки сульфатированного АГ достаточно однородна и по своему фазовому составу не содержит посторонних примесей, отличающихся по физическим свойствам. Гистограмма (рис. 6д), построенная по данным АСМ, имеет унимодальное распределение частиц по размерам с величиной среднего диаметра 50 нм и среднеквадратичным отклонением, равным 10,7.

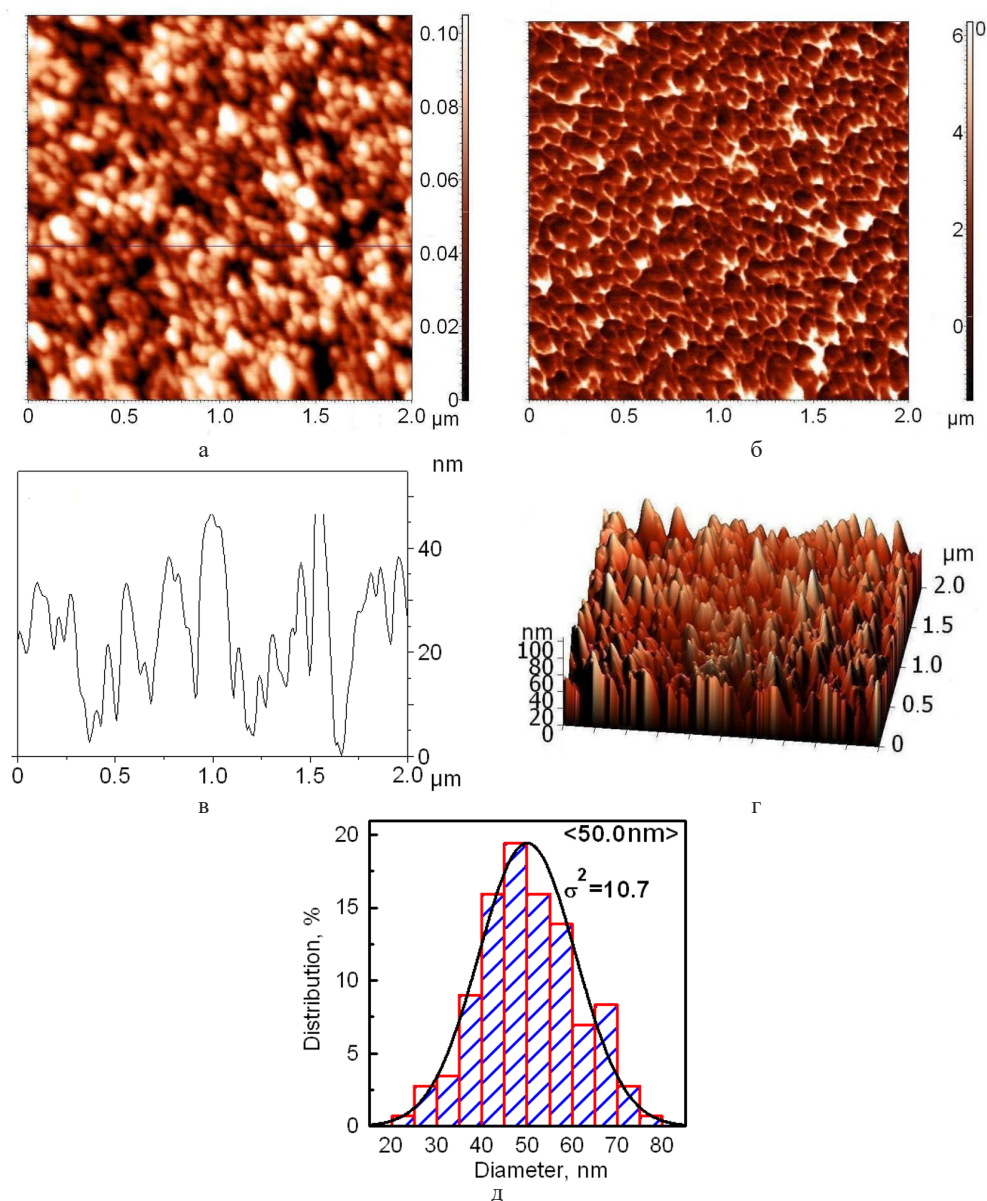


Рис. 6. АСМ-изображения пленки сульфатированного образца АГ: а – рельеф, б – фазовый контраст, в – профиль поперечного сечения вдоль линии на изображении а, г – рельеф в 3D-представлении, д – распределение частиц по размерам

Fig. 6. AFM images of film of sulfated AG sample: (a) relief; (б) phase contrast; (в) cross-sectional profile along the line in image (a); (г) relief in 3D representation; (д) particle size distribution

Сравнение этих данных с результатами исследования методом АСМ сульфатов АГ, полученных с использованием сульфаминовой кислоты и мочевины в 1,4-диоксане [18], показывает, что в случае гомогенного сульфатирования в среде ДМСО происходит образование более мелких частиц (50 нм). Это, в свою очередь, приводит к меньшей величине среднеквадратичной шероховатости поверхности получаемых образцов.

Заключение

Выполнено физико-химическое исследование термохимических свойств и строения сульфата арабиногалактана, полученного в гомогенных условиях сульфатированием АГ сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в ДМСО.

По данным термического анализа, начало разложения АГ составило 235 °С, тогда как сульфатированный АГ начинает разлагаться при 218 °С. Таким образом, введение сульфатных групп снижает термическую стабильность, по сравнению с исходным АГ, вероятно, вследствие разупорядочивания структуры вещества. Проведенный на основе термогравиметрических данных кинетический анализ основной стадии разложения показал снижение энергии активации при сульфатировании АГ со 150 кДж/моль (АГ) до 35 кДж/моль (сульфатированный АГ).

По данным РФА исходный АГ древесины лиственницы является аморфным полисахаридом, а при сульфатировании происходит дальнейшая аморфизация его структуры. С помощью РЭМ установлено, что АГ преимущественно состоит из частиц глобулярной формы размером от 10 до 90 мкм, а сульфатированный АГ – из сферических частиц с диаметром от 1 до 10 мкм.

Плётки сульфатов АГ исследованы методом АСМ, показано, что поверхность образцов сформирована достаточно однородными сферическими частицами с величиной среднего диаметра 50 нм.

Список литературы / References

- [1] Ghosh K., Takahashi D., Kotake T. Plant type II arabinogalactan: Structural features and modification to increase functionality. *Carbohydr Res.* 2023, 529, 108828 <https://doi.org/10.1016/j.carres.2023.108828>
- [2] Ponder G.R., Richards G. N. Arabinogalactan from western larch, part III; alkaline degradation revisited, with novel conclusions on molecular structure. *Carbohydr. Polym.* 1997, 34(4), 251–261. [https://doi.org/10.1016/S 0144–8617\(97\)00099–4](https://doi.org/10.1016/S 0144–8617(97)00099–4)
- [3] Li Z.-W., Du Z.-M., Wang Y.-W., Feng Y.-X., Zhang R., Yan X.-B. Chemical modification, characterization, and activity changes of land plant polysaccharides: a review. *Polymers* 2022, 14(19), 4161. <https://doi.org/10.3390/polym14194161>
- [4] Babkin V.A., Neverova N.A., Medvedeva E.N., Fedorova T.E., Levchuk A.A. Investigation of physicochemical properties of arabinogalactan of different larch species. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2016, 42(7), 707–711. <https://doi.org/10.1134/S 1068162016070025>
- [5] Mestechkina N.M., Shcherbukhin V.D. Sulfated polysaccharides and their anticoagulant activity: A review. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2010, 46(3), 267–273. <https://doi.org/10.1134/S 000368381003004X>
- [6] Chen Q., Zhang M., Liu Y., Liu W., Peng C., Zheng L. Sulfated polysaccharides with anticoagulant potential: A review focusing on structure-activity relationship and action mechanism. *Chem. Biodiversity* 2024, 21(6), e202400152 <https://doi.org/10.1002/cbdv.202400152>
- [7] Патент 2319707 РФ. Костыро Я.А., Ганенко Т.В., Медведева С.А., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана, обладающих антикоагулянтной и гиполипидемической активностью. Оpubл. 20.03.2008 [Patent 2319707 RU. Kostyroy Ya.A., Ganenko T.V., Medvedeva S.A., Sukhov B.G., Trofimov B.A. *Method for preparing sulfated derivatives of arabinogalactan possessing anticoagulating and hypolipidemic activity.* Publ. Date 20.03.2008. (in Russ.)]

- [8] Tang S., Wang T., Huang C., Lai C., Fan Y., Yong Q. Sulfated modification of arabinogalactans from *Larix principis-rupprechtii* and their antitumor activities. *Carbohydr. Polym.* 2019, 215, 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.069>
- [9] Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Казаченко А.С., Дьякович Л., Пинель К., Кузнецов Б.Н. Сульфатирование механоактивированного арабиногалактана комплексом серный ангидрид–пиридин в среде пиридина. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия* 2013, 6(2), 158–169. [Vasilyeva N. Yu., Levdansky A. V., Kazachenko A. S., Djakovitch L., Pinel C., Kuznetsov B. N. Sulfation of mechanically activated arabinogalactan by complex sulfuric anhydride – pyridine in pyridine medium. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2013, 6(2), 158–169 (in Russ.)].
- [10] Костыро Я.А., Станкевич В.К. Новый подход к синтезу субстанции препарата «Агсулар®» для профилактики и лечения атеросклероза. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2015, 64(7), 1576–1580 [Kostyuro Ya. A., Stankevich V. K. New approach to the synthesis of an active substance of Agsular® pharmaceutical for the prevention and treatment of atherosclerosis. *Rus. Chem. Bull.* 2015, 64(7), 1576–1580]. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-1044-x>
- [11] Kazachenko A. S., Vasilieva N. Y., Malyar Y. N., Karacharov A. A., Kondrasenko A. A., Levdanskiy A. V., Borovkova V. S., Miroshnikova A. V., Issaoui N., Kazachenko A. S., Al-Dossary O., Wojcik M. J. Sulfation of arabinogalactan with ammonium sulfamate. *Biomass Conv. Bioref.* 2024, 14(1), 719–731. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02250-x>
- [12] Vasil'eva N.Y., Levdansky A. V., Kuznetsov B. N., Skvortsova G. P., Kazachenko A. S., Djakovitch L., Pinel C. Sulfation of arabinogalactan by sulfamic acid in dioxane. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2015, 41(7), 725–731. <https://doi.org/10.1134/S 1068162015070158>
- [13] Malyar Y. N., Vasilyeva N. Yu., Kazachenko A. S., Borovkova V. S., Skripnikov A. M., Miroshnikova A. V., Zimonin D. V., Ionin V. A., Kazachenko A. S., Issaoui N. Modification of arabinogalactan isolated from *Larix sibirica* Ledeb. into sulfated derivatives with the controlled molecular weights. *Molecules* 2021, 26(17), 5364. <https://doi.org/10.3390/molecules26175364>
- [14] Levdansky A. V., Vasilyeva N. Yu., Kondrasenko A. A., Levdansky V. A., Malyar Yu. N., Kazachenko A. S., Kuznetsov B. N. Sulfation of arabinogalactan with sulfamic acid under homogeneous conditions in dimethylsulfoxide medium. *Wood Sci. Technol.* 2021, 55(6), 1725–1744. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01341-2>
- [15] Luu C. H., Nguyen N.-T., Ta H. T. Unravelling surface modification strategies for preventing medical device-induced thrombosis. *Adv. Healthc. Mater.* 2024, 13(1), 2301039. <https://doi.org/10.1002/adhm.202301039>
- [16] Alfinaiikh R. S., Alamry K. A., Hussein M. A. Sustainable and biocompatible hybrid materials-based sulfated polysaccharides for biomedical applications: a review. *RSC Adv.* 2025, 15(6), 4708–4767. <https://doi.org/10.1039/D 4RA07277D>
- [17] Васильева Н.Ю., Левданский А.В., Карачаров А.А., Мазурова Е.В., Бондаренко Г.Н., Левданский В.А., Казаченко А.С., Кузнецов Б.Н. Изучение строения продуктов сульфатирования арабиногалактана из древесины лиственницы хлорсульфоновой кислотой в пиридине. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия.* 2014, 7(4), 547–555 [Vasilyeva N. Yu., Levdansky A. V., Karacharov A. A., Mazurova E. V., Bondarenko G. N., Levdansky V. A., Kazachenko A. S., Kuznetsov B. N. Study of structure of product's obtained by sulfation of arabinogalactan from larch wood with chlorosulfonic acid in pyridine. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2014, 7(4), 547–555. (in Russ.)].

- [18] Kuznetsov B.N., Vasilyeva N.Y., Levdansky A.V., Karacharov A.A., Krylov A.S., Mazurova E.V., Bondarenko G.N., Levdansky V.A., Kazachenko A.S. The Raman spectroscopy, XRD, SEM, and AFM study of arabinogalactan sulfates obtained using sulfamic acid. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2017, 43(7), 722–726. https://doi.org/10.1134/S_106816201707010X
- [19] Zohuriaan M.J., Shokrolahi F. Thermal studies on natural and modified gums. *Polym. Test.* 2004, 23(5), 575–579. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.11.001>
- [20] Lobo R.E., Gómez M.I., Font de Valdez G., Torino M.I. Physicochemical and antioxidant properties of a gastroprotective exopolysaccharide produced by *Streptococcus thermophilus* CRL1190. *Food Hydrocoll.* 2019, 96, 625–633. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.05.036>
- [21] Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature* 1964, 201, 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
- [22] Bhushan B., Fuchs H., Hosaka S. *Applied Scanning Probe Methods I*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004. 476 p.

EDN: BJDTP

УДК 54.057:547.773:54.061

Synthesis and Features of 4-aminopyrazoles with Perfluoroalkyl Substituent

Evgeniy V. Root^{a, b}, Alexey A. Kukushkin^{c, d},
Darya S. Volkova^e, Diana A. Masharova^a,
Yana Yu. Pushnina^a and Timur Yu. Ivanenko^{f*}

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

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

^c*Siberian Federal University School of Petroleum
and Gas Engineering
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^d*Russia Siberian Fire and Rescue Academy of the State Fire Service
Zheleznogorsk, Russian Federation*

^e*Sirius University of Science and Technology
Sochi, Russian Federation*

^f*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 28.04.2025, received in revised form 15.05.2025, accepted 28.05.2025

Abstract. Previously synthesized 4-nitrosopyrazoles with a perfluoroalkyl substituent containing thienyl, phenyl and naphthalene fragments were reduced to amines with hydrazine hydrate. The Sandmeyer reaction for 4-aminopyrazoles was carried out using 3(5)-(thiophen-2-yl)-4-amino-5(3)-(trifluoromethyl)-1H-pyrazole as an example. Identification of new compounds was proved by ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: pyrazole, aminopyrazole, polyfluorinated pyrazoles, Sandmeyer reaction.

© 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: timivonk@mail.ru

Acknowledgements. The study was performed using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment, “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” Federal Research Center SB RAS. The NMR study was performed in the framework of the State Assignment for the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (project no. FWES-2021–0012).

Citation: Root E. V., Kukushkin A. A., Volkova D. S., Masharova D. A., Pushnina Ya. Yu., Ivanenko. T. Yu. Synthesis and Features of 4-aminopyrazoles with Perfluoroalkyl Substituent. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 287–293. EDN: BJDTPD



Синтез и свойства 4-аминопиразолов с перфторалкильным заместителем

Е. В. Роот^{а, б}, А. А. Кукушкин^{в, г}, Д. С. Волкова^д,
Д. А. Машарова^а, Я. Ю. Пушнина^а, Т. Ю. Иваненко^{е*}

^аСибирский государственный университет науки и технологий
им. М. Ф. Решетнева

Российская Федерация, Красноярск

^бКрасноярский государственный медицинский университет
им. В. Ф. Войно-Ясенецкого

Российская Федерация, Красноярск

^вСибирский федеральный университет

Российская Федерация, Красноярск

^гСибирская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС

Российская Федерация, Железнодорожск

^дНаучно-технологический университет «Сириус»,
Научный центр трансляционной медицины (Сочи)

Российская Федерация, Сочи

^еИнститут химии и химической технологии СО РАН,

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Ранее синтезированные 4-нитрозопиразолы с перфторалкильным заместителем, содержащие тиенильные, фенильные и нафталиновые фрагменты, восстановлены до соответствующих аминов гидразин-гидратом. Для 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразола проведена реакция Зандмейера. Строение новых соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: пиразол, аминозопиразол, полифторированные пиразолы, реакция Зандмейера.

Благодарности. ЯМР-исследования проведены в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (FWES-2021–0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Роот Е. В., Кукушкин А. А., Волкова Д. С., Машарова Д. А., Пушнина Я. Ю., Иваненко Т. Ю. Синтез и свойства 4-аминопиразолов с перфторалкильным заместителем Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 287–293. EDN: BJD TDP

Введение

Актуальным направлением для химиков-синтетиков является химия пиразолов, поскольку пиразольный цикл присутствует в молекулах с широким спектром биологической активности [1]. Ряд производных аминопиразолов успешно используется как лекарственные препараты, которые применяют в качестве анальгетиков, противовоспалительных и жаропонижающих средств. Введение перфторалкильной группы в молекулу аминопиразола открывает возможность получения производных, обладающих фармакологической активностью [2–4].

Присутствие незамещенной аминогруппы в аминопиразолах открывает возможности для дальнейшей функционализации, например галогенирования. Классическими способами замены аминогруппы через диазогруппу получают йодпроизводные, которые усиливают фармакологическую активность соединений, а также имеют выраженное антисептическое действие [5].

Ранее циклоконденсацией соответствующих полифторированных β -дикетонных гидразидов нами были синтезированы 4-нитрозопиразолы [6]. Однако условия и возможность восстановления полученных соединений до соответствующих аминов и дальнейшее замещение по реакции Зандмейера ранее показаны не были.

Результаты и обсуждение

Прямое введение аминогруппы в 4-положение пиразолов невозможно [7]. Поэтому основным способом получения 4-аминопиразолов является восстановление соответствующих азотсодержащих групп в пиразольном ядре.

В настоящее время известны несколько способов восстановления нитрозопиразолов: водородом на катализаторе палладия на угле в среде хлороформа или в среде соляной кислоты, дитионитом натрия в среде этилацетата, однако недостатками этих способов являются низкие выходы и сложности в очистке целевых продуктов [8–11].

Восстановление 4-нитрозопиразолов проводили гидразин-гидратом в присутствии катализатора палладия на угле в среде этилового спирта (рис. 1). Такой способ позволяет получать целевые соединения без примесей, так как образующиеся в ходе реакции побочные продукты выделяются в виде газов, кроме того, целевые 4-аминопиразолы выделяются в свободном виде.

В выбранных условиях были получены 3(5)-арил(гетерил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразолы (IIa-c). Выход и температура плавления полученных аминопиразолов (IIa-c) представлены в табл. 1.

Таким образом при проведении реакции восстановления наибольшего выхода удалось достичь для соединения, содержащего в своей структуре тиенильный заместитель, а наименьший – незамещенный бензол. По всей видимости, это связано с донорными свойствами тиенильного заместителя, связанного с пиразольным ядром.

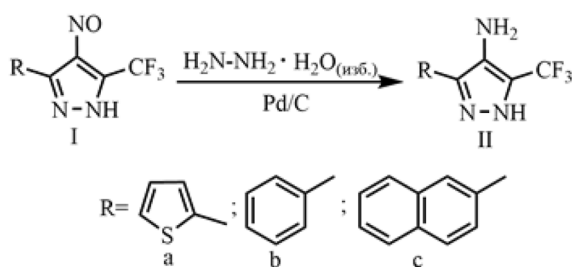


Рис. 1. Схема синтеза 4-аминопиразолов

Fig. 1. Scheme for obtaining of 4-aminopyrazoles

Таблица 1. Выход 3(5)-арил(гетерил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразолов (IIa-c)

Table 1. Yield of 3(5)-aryl(heteryl)-4-amino-5(3)-(trifluoromethyl)-1H-pyrazoles (IIa-c)

Соединение		Выход, %	Т _{пл} , °С
II	a	96	116
	b	69	104
	c	84	154

Строение синтезированных 3(5)-арил(гетерил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразолов (IIa-c) установлено методами ИК-, ¹Н ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Во всех масс-спектрах синтезированных веществ обнаружены молекулярные ионы, соответствующие рассчитанным (*m/z*, отн. ед.: 231 (IIa), 227 (IIb), 277 (IIc)). Согласно «азотному правилу» нечетная молекулярная масса соединения свидетельствует о наличии нечетного количества атомов азота в структуре. Кроме того, аналогично исходным 4-нитропиразолам, полученное соединение распадается на фрагментные ионы (*m/z* 105, 77, 64, 50).

В ИК-спектрах наблюдается полоса поглощения в области 1620 см⁻¹, принадлежащая деформационным колебаниям N–H связей, что служит подтверждением успешного восстановления нитропиразолов.

В ¹Н ЯМР-спектрах всех 4-аминопиразолов сохраняются все сигналы протонов, соответствующих исходным 4-нитропиразолам [6], а также имеются характерные сигналы протонов аминогруппы при 7,18 м.д. Кроме того, в области слабого поля сохраняется сигнал при 13.45 м.д., принадлежащий протону пиразольного кольца водорода, что свидетельствует о сохранении ароматичности гетероцикла.

Аминогруппа позволяет осуществить переход к различным функциональным группам. Так, по реакции Зандмейера в структуру полифторированного пиразола был введен йод в 4 положение пиразольного ядра. Диазотирование 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразола IIa проводили нитритом натрия в избытке серной кислоты. Для замещения диазогруппы на йод к образовавшейся соли диазония прибавляли водный раствор йодистого калия и йода (рис. 2).

В масс-спектре синтезированного вещества обнаружены молекулярный ион, соответствующий рассчитанному (*m/z*, отн. ед.: 343 (IIIa)). Кроме того, аналогично 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-

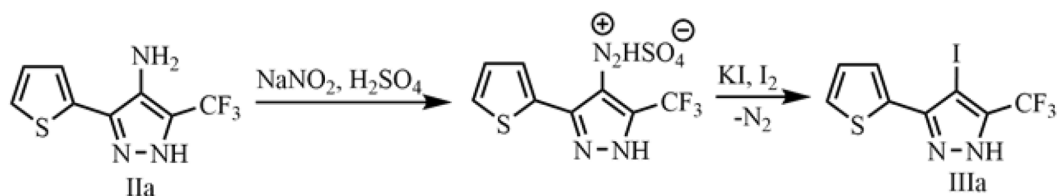


Рис. 2. Схема реакции дезаминирования с последующим йодированием

Fig. 2. Scheme of the deamination reaction followed by iodination

амино-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразолу (IIa) полученное соединение распадается на фрагментные ионы (m/z 105, 77, 64, 50).

В ИК-спектрах отсутствует поглощение в области 1620 см^{-1} , принадлежащее деформационным колебаниям N–H связей, что служит подтверждением успешного замещения аминогруппы.

В ^1H ЯМР-спектре сохраняются все сигналы, соответствующие исходному 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразолу (IIa), но отсутствуют характерные сигналы протонов аминогруппы при 7,18 м.д.

Экспериментальная часть

Спектры ^1H ЯМР зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III на рабочей частоте 600 МГц. Химические сдвиги представлены относительно сигналов дейтерированного растворителя $\text{DMSO-}d_6$.

Хромато-масс-спектры получены на приборах ISQ 7610 Single Quadrupole GC–MS и Shimadzu LC/MS-2020. В качестве подвижной фазы применяли метиловый спирт.

ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 (FT-801) «СИМЕКС» со спектральным диапазоном от 450 до 5700 см^{-1} .

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

Общий метод синтеза 3(5)-арил(гетерил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразолов (IIa-c). 4-нитропиразолы (Ia-c) растворяли в этиловом спирте, вносили каталитическое количество Pd/C. Далее постепенно, не допуская разогрева выше $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, прикапывали гидразин-гидрат (2,4 ммоль), после чего реакционную массу термостатировали при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч. Катализатор из реакционной массы удаляли фильтрованием, растворитель упаривали в вакууме, собирали осадок желто-оранжевого цвета, при необходимости проводили перекристаллизацию из этилового спирта.

3(5)-(тиофен-2-ил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол (IIa) – осадок оранжевого цвета. Выход = 96 %. $T_{\text{пл}}=116\text{ }^{\circ}\text{C}$ (EtOH). ВЭЖХ–МС, m/z (%): 233 $[\text{M}]^+$ (69), 216 (72), 189 (89), 150 (100), 140 (61), 107 (65). ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 13.45 ($1\text{H}_{\text{пир}}$), 7.62 ($J = 5.1, 1.2\text{ Hz}$, $^2\text{H}_{\text{аром}}$), 7.43 ($J = 3.7, 1.2\text{ Hz}$, $1\text{H}_{\text{аром}}$), 7.18 ($J = 5.1, 3.6\text{ Hz}$, $2\text{H}_{\text{аминогр}}$). ИК-спектр (CH_2Cl_2), ν , см^{-1} : 1620 (NH_2), 1312 (CF_3), 1280 (C–N).

3(5)-фенил-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1H-пиразол (IIb) – кристаллы оранжевого цвета. Выход = 69 %. $T_{\text{пл}}=104\text{ }^{\circ}\text{C}$ (EtOH). ВЭЖХ–МС, m/z (%): 227 $[\text{M}]^+$ (100), 211 (75), 191 (69), 152 (56), 68 (50), 52 (38). ИК-спектр (CH_2Cl_2), ν , см^{-1} : 1620 (NH_2), 1312 (CF_3), 1282 (C–N).

3(5)-(нафталин-2-ил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразол (IIc) – осадок желтого цвета. Выход = 84 %. $T_{пл}=154\text{ }^{\circ}\text{C}$ (EtOH). ВЭЖХ–МС, m/z (%): 277 $[M]^+$ (100), 269 (37), 237 (40), 221 (98), 201 (30), 115 (14). ИК-спектр (CH_2Cl_2), ν , cm^{-1} : 1620 (NH_2), 1313 (CF_3), 1286 (C-N).

3(5)-(тиофен-2-ил)-4-йод-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразол (IIIa). К 0,8 ммоль 4-аминопиразола (IIa) растворяли в 5 мл этанола, затем добавляли 0,94 мл 94 %-ную H_2SO_4 . Смесь охлаждали до $14\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего приливали водный раствор 1,1 ммоль NaNO_2 и выдерживали 20 минут. Затем добавляли водные растворы 0,8 ммоль I_2 и 1,2 ммоль KI. Реакционную смесь кипятили 2 часа до окончания газообразования и промывали 32 мл 10 %-ным Na_2SO_3 до обесцвечивания. Экстрагировали диэтиловым эфиром, эфирные вытяжки упаривали на воздухе. Образовавшееся масло затирали с пентаном, полученный осадок бежевого цвета отфильтровали. Выход = 40 %. $T_{пл}=93\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разл.). ВЭЖХ–МС, m/z (%): 343 $[M]^+$ (37), 317 (23), 260 (24), 202 (100), 85 (25), 51 (5). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 14.12 ($1\text{H}_{\text{пир.}}$), 13.43 ($1\text{H}_{\text{пир.}}$), 8.51 ($J = 11.7\text{ Гц}$, $1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.66 ($J = 5.1\text{ Гц}$, $1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.61 ($1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.56 ($J = 3.6\text{ Гц}$, $1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.43 ($J = 3.6\text{ Гц}$, $1\text{H}_{\text{аром.}}$), 7.02 ($1\text{H}_{\text{аром.}}$). ИК-спектр (CH_2Cl_2), ν , cm^{-1} : 1281 (C-N), 1313 (CF_3).

Заключение

Таким образом, впервые синтезированы новые, ранее неизвестные 4-аминопиразолы, содержащие тиофен-2-ил, фенил- и нафталиновые фрагменты из соответствующих 4-нитропиразолов. Тонкое строение впервые полученных соединений доказано методами ^1H ЯМР, ИК- и масс-спектрометрии. Для 3(5)-(тиофен-2-ил)-4-амино-5(3)-(трифторметил)-1Н-пиразола изучена возможность замещения аминогруппы на йод по реакции Зандмейера.

Список литературы / References

- [1] Naim MJ, Alam O, Nawaz F, Alam MJ, Alam P. Current status of pyrazole and its biological activities. *J Pharm Bioallied Sci.* 2016, 8, 2–17. DOI: 10.4103/0975–7406.171694
- [2] Akhtar W., Marella A., Alam M. M., Khan M. F., Akhtar M., Anwer T., Khan F., Naematullah M., Azam F., Rizvi M. A. Design and synthesis of pyrazole-pyrazoline hybrids as cancer-associated selective COX-2 inhibitors. *Archiv. Pharm.* 2021, 354, 2000116. DOI: 10.1002/ardp.202000116
- [3] Ebenezer O., Shapi M., Tuszyński J. A. A Review of the Recent Development in the Synthesis and Biological Evaluations of Pyrazole Derivatives. *Biomedicines* 2022, 10, 1124. DOI: 10.3390/biomedicines10051124
- [4] Kabi A.K. Overview on Biological Activities of Pyrazole Derivatives. Nanostructured Biomaterials. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. *Springer* 2022, 229–306. DOI: 10.1007/978–981–16–8399–2_7
- [5] Wilcken R., Markus O. Zimmermann A. Principles and Applications of Halogen Bonding in Medicinal Chemistry and Chemical Biology. *J. Med. Chem.* 2013, 56(4), 1363–1388. DOI: 10.1021/jm3012068
- [6] Зырянов М.А., Медведев С.О., Кукушкин А.А., Пономарев И.С., Гаврилова Н.А., Волкова Д.С., Роот Е.В. Повышение эффективности использования биомассы дерева за счет придания специальных свойств. *Сибирский журнал естественных наук и сельского хозяйства* 2023, 15(6), 180–196 [Zyryanov M. A., Medvedev S. O., Kukushkin A. A., Ponomarev I. S., Gavrilova N. A., Volkova D. S., Root E. V. Improving the efficiency of using wood biomass by imparting

special properties]. *Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture* 2023, 15(6), 180–196. DOI: 10.12731/2658–6649–2023–15–6–965

[7] 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, 243–250. DOI: 10.17516/1998–2836–0289

[8] Любяшкин А.В., Ефимов В.В., Бобров П.С. Получение 4-амино-3-метил-5-(2-нафтил)-1H-пиразола и его ацильных производных. *Вестник Технологического университета* 2016, 19(15), 15–16 [Lyubyashkin A. V., Efimov V. V., Bobrov P. S. Preparation of 4-amino-3-methyl-5-(2-naphthyl)-1H-pyrazole and its acyl derivatives. *Bulletin of the Technological University* 2016, 19(15), 15–16.].

[9] Любяшкин А.В., Задов В.Е., В.А. Соколенко, Товбис М.С. Синтез алкилзамещенных аминопиразолов с 2-нафтильным заместителем. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология* 2010, 53(4), 3–5 [Lyubyashkin A. V., Zador V.E., V. A. Sokolenko, Tovbis M. S. Synthesis of alkyl-substituted aminopyrazoles with a 2-naphthyl substituent. *News of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology* 2010, 53(4), 3–5].

[10] Ефимов В.В., Андреева А. В., Любяшкин А. В., Товбис М. С. Синтез новых производных пиразола. *Решетневские чтения* 2016, 2, 334–336 [Efimov V. V., Andreeva A. V., Lyubyashkin A. V., Tovbis M. S. Synthesis of new pyrazole derivatives. *Reshetnev Readings* 2016, 2, 334–336].

[11] O'Callaghan C.N., Dermot T. Antitubercular Substances: XX. The Synthesis of 4-Nitrosopyrazoles and Their Derivatives. *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section B: Biological, Geological, and Chemical Science.* 1964, 64, 187–93.

EDN: HKMVXX

УДК 532.12

Synthesis and Study of Viscoelastic Properties of Aminosilane and Glyoxal Crosslinked Polyacrylamide Gels

Maxim I. Pryazhnikov*, Hedi Ben Ahmed,
Elizaveta N. Volchenko and Andrey V. Minakov
*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 07.05.2025, received in revised form 09.06.2025, accepted 10.06.2025

Abstract. The relevance of the study is due to the need for a detailed study and optimization of the viscoelastic properties of cross-linked gels to improve the efficiency of hydraulic fracturing technologies. Of particular importance is the establishment of the relationship between the structure of cross-linked gels and rheological characteristics, in particular, viscoelastic moduli. Original thermal cross-linking gel systems based on partially hydrolyzed polyacrylamide with a mass concentration of 0.7wt.% were synthesized. Aminosilane and glyoxal were used as crosslinkers, their mass concentration varied from 0.2 to 1 %. Thermal stability tests were carried out, with the gels kept for 12 hours at a temperature of 80 °C. A study of the viscosity and viscoelastic properties of the synthesized gels before and after holding was conducted. It is shown that it is possible to control the rheological parameters of the synthesized gels by varying the concentration of crosslinkers and temperature. The use of thermally crosslinkable polymers, in which the viscoelastic characteristics increase during the crosslinking process, can serve as one of the ways to solve the problem of thermal destruction of polymers.

Keywords: polyacrylamide, cross-linked gels, hexamine, glyoxal, aminosilane, rheology, viscoelasticity, concentration, temperature holding.

Acknowledgements. The research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 23–79–30022, <https://rscf.ru/project/23–79–30022/>

Citation: Pryazhnikov M. I., Ben Ahmed H., Volchenko E. N., Minakov A. V. Synthesis and Study of Viscoelastic Properties of Aminosilane and Glyoxal Crosslinked Polyacrylamide Gels. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 294–304. EDN: HKMVXX



© 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: mpryazhnikov@sfu-kras.ru

Синтез и изучение вязкоупругих свойств сшитых аminosиланом и глиоксалем гелей на основе полиакриламида

**М. И. Пряжников, Х. Бен Ахмед,
Е. Н. Волченко, А. В. Минаков**
*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Актуальность исследования обусловлена необходимостью детального изучения и оптимизации вязкоупругих свойств сшитых гелей для повышения эффективности технологии гидроразрыва пласта. Особое значение имеет установление взаимосвязи между структурой сшитых гелей и реологическими характеристиками, в частности вязкоупругими модулями. Синтезированы оригинальные термосшивающиеся гелевые системы на основе 0,7 масс.% частично гидролизованного полиакриламида. В качестве сшивателей использовались аminosилан и глиоксаль, их массовая концентрация варьировалась от 0,2 до 1 %. Проведены тесты на термостабильность – гели выдерживались в течение 12 ч при температуре 80 °С. Проведено исследование вязкости и вязкоупругих свойств синтезированных гелей до и после выдержки. Показано, что путем варьирования концентрации сшивателей и температуры можно управлять реологическими параметрами синтезированных гелей. Применение термосшивающихся полимеров, у которых в процессе сшивки повышаются вязкоупругие характеристики, может служить одним из путей решения проблемы термодеструкции полимеров.

Ключевые слова: полиакриламид, сшитые гели, глиоксаль, аminosилан, реология, вязкоупругость, концентрация, температурная выдержка.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–79–30022, <https://rscf.ru/project/23–79–30022/>

Цитирование: Пряжников М. И., Бен Ахмед Х., Волченко Е. Н., Минаков А. В. Синтез и изучение вязкоупругих свойств сшитых аminosиланом и глиоксалем гелей на основе полиакриламида. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 294–304. EDN: HKMVXK

Введение

В современных условиях развития нефтегазовой отрасли особую актуальность приобретает проблема эффективной эксплуатации месторождений с трудноизвлекаемыми запасами углеводородов. Одним из наиболее перспективных методов интенсификации добычи является технология гидроразрыва пласта (ГРП), которая в сочетании с горизонтальным бурением позволяет экономически целесообразно разрабатывать такие месторождения [1, 2]. Ключевым фактором успешного проведения операции ГРП является правильный выбор рабочей жидкости. Современные жидкости для гидроразрыва представляют собой водные растворы с добавлением

загустителей, позволяющих снизить трение. Особое внимание в последние годы уделяется разработкам растворов на основе полиакриламида (РАА), обладающего оптимальными эксплуатационными характеристиками и экологической безопасностью [3].

Сшитые гели на основе полиакриламида демонстрируют ряд уникальных свойств, включая улучшенные вязкоупругие характеристики, термодинамическую устойчивость и способность эффективно транспортировать расклинивающий агент [4–6] при гидроразрыве пласта. При этом полимерная структура полиакриламида позволяет использовать его как в качестве традиционного понизителя трения при низких концентрациях, так и в качестве эффективного гелеобразующего агента при высоких концентрациях. Сшитые полиакриламидные гели являются одним из наиболее эффективных материалов ГРП для увеличения нефтеотдачи. Их основное назначение – создание непроницаемых экранов в высокопроницаемых зонах пласта, что позволяет перераспределить потоки закачиваемой воды и вовлечь в разработку ранее недренируемые участки залежи.

Реологическое поведение сшитых гелей определяется их способностью проявлять как вязкие, так и упругие свойства при деформации [7]. Изучение вязкоупругих характеристик таких материалов позволяет прогнозировать их поведение в различных условиях эксплуатации и оптимизировать технологические процессы их применения. При этом особое значение приобретает выбор материала и концентрации сшивающих агентов, а также методов их введения в полимерную матрицу.

В последнее время такие смолы, как аминокформальдегидные и фенолформальдегидные, используются в качестве сшивающего агента для водорастворимых полимеров, таких как полиакриламид, для синтеза геля с двойной сеткой. Однако традиционно используемые молекулы, фенол и формальдегид, являются высокотоксичными. В качестве альтернативы формальдегиду и производным молекулам фенола предлагается использовать малотоксичные соединения – аминосилан и глиоксаль. В данной работе проведено изучение влияния сшивающих агентов, таких как аминосилан и глиоксаль, на вязкоупругие свойства получаемых гелей [8–9].

Глиоксаль представляет собой органическое соединение, являющееся диальдегидом щавелевой кислоты и представляющее собой желтую жидкость с характерным запахом формалина. Глиоксаль широко применяется как сшивающий агент, способный сформировать поперечные связи в полимерных структурах, что значительно улучшает их физико-механические свойства. В технологии получения сшитых гелей это соединение позволяет создавать материалы с заданными характеристиками прочности и эластичности, а также обеспечивает их стабильность в различных средах [10]. Полиакриламидные гели в присутствии глиоксаля имеют несколько практических применений, в первую очередь в промышленных и нефтяных областях. Образующиеся стабильные трехмерные сети геля способны блокировать водные каналы, помогая снизить нежелательную добычу воды и повысить эффективность добычи нефти в условиях различной солености и умеренных температур [11].

Целью данной работы является изучение вязкоупругих свойств термосшивающихся гелей на основе полиакриламида в присутствии аминосилана и глиоксаля. Актуальность работы обусловлена необходимостью детального понимания взаимосвязи между концентрацией сшивателей и реологическими характеристиками гелей с использованием современных методов анализа. Особое внимание уделяется изучению процесса термосшивания при температуре 80 °С

в течение 12 ч, что позволяет оценить влияние термической обработки на формирование пространственной сетки и изменение вязкоупругих модулей.

Материалы и методы

В разработанных гелях основой выступал частично гидролизованный полиакриламид с массовой концентрацией 0,7 % с молекулярной массой 10,5 МДа, приобретенный у Schlumberger Limited. Глиоксаль (далее – GLX), приобретенный у ООО «Химкрафт», и аминосилан (3-(триметоксисилил)-пропиламин, далее – AS), приобретенный у Sinograce Chemical, использовались в качестве сшивателей. Массовая концентрация в сшитом геле глиоксаля и аминосилана была равной и варьировалась от 0,2 до 1 %.

Процесс синтеза полимерных и гелевых систем начинается со стабилизации водного раствора полиакриламида в течение 12 ч, что обеспечивает равномерное распределение макромолекул и формирование предварительной сетки за счёт слабых физических взаимодействий. На следующем этапе в систему вводится аминосилан при температуре 40 °С с одновременным механическим перемешиванием в течение 15 мин. После этого добавляется глиоксаль. На данном этапе отбирается проба для реологического анализа. Далее смесь выдерживается при 80 °С в течение 12 ч. После завершения температурной выдержки также проводятся измерения динамической вязкости и вязкоупругих свойств, что позволяет оценить степень сшивки и структурную стабильность полученного геля.

Для определения вязкоупругих свойств гелей использовалось динамическое осцилляторное тестирование на вращающемся реометре. Это основной и самый информативный метод, при котором измеряются вязкоупругие модули в зависимости от деформации сдвига. Реологические и вязкоупругие характеристики были получены на реометре MCR 302e (Anton Paar, Австрия). Эксперименты проводились с использованием измерительной геометрии типа конус/плита (25 мм, 2°) при постоянной температуре 25 °С. Вязкоупругие модули (упругости G' и вязкости G'') были измерены в колебательном режиме амплитудной развертки с увеличивающейся амплитудой деформации сдвига при угловой частоте 10 рад/с. Диапазон деформации сдвига составлял от 0,001 до 1000 %.

Результаты и их обсуждение

Реологические характеристики сшитых гелей полиакриламида играют ключевую роль в их эффективности при повышении нефтеотдачи при проведении ГРП. Основным параметром, определяющим успешность применения гелей, является их способность проявлять не-ньютоновское поведение, то есть изменять вязкость в зависимости от скорости сдвига. При низких скоростях сдвига гель должен обладать высокой вязкостью для эффективного блокирования высокопроницаемых каналов, а при высоких скоростях – снижать вязкость, что позволяет ему проникать в удаленные участки пласта.

Определение вязкости и напряжения сдвига сшитых гелей важно для понимания их реологических свойств, которые помогают предсказать поведение системы при различных условиях, например при течении, механическом воздействии или изменении температуры. Зависимости вязкости и напряжения сдвига от скорости сдвига гелей на основе полиакриламида с GLX/AS представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Как и следовало ожидать, вязкость гелей

существенным образом зависит от скорости сдвига. Поведение вязкости от скорости сдвига определяется внутренней структурой геля и силами взаимодействия между его компонентами. Вязкость исследуемых гелей при увеличении скорости сдвига уменьшалась, это характерно для псевдопластичных материалов.

Было получено, что вязкость геля на основе полиакриламида со сшивателями возрастает по сравнению с полимерной основой (0,7 % РАА без сшивателей). При увеличении концентрации сшивателей до 1 % наблюдалось увеличение вязкости гелей во всём исследуемом диапазоне скоростей сдвига (рис. 1а). Рост напряжения сдвига сшитого геля при фиксированной скорости сдвига означает, что гель оказывает большее сопротивление течению (рис. 2). Такое поведение может быть связано с изменением структуры геля, усилением межмолекулярных взаимодействий [12]. Трёхмерная структура геля формируется в результате реакции, в которой аminosилан и глиоксаль выступают в качестве сшивающих агентов, связывающих полиакриламидные цепи в сеть [13,14].

На рис. 3 приведены зависимости вязкости от концентрации GLX/AS образцов РАА+GLX+AS при двух скоростях сдвига. Использование глиоксала с аminosиланом позволяет увеличить вязкость системы. Так, например, вязкость 0,7 % РАА при скорости сдвига 0,1 с⁻¹ составляла 37,2 Па·с, а гели с 0,2 и 0,4 % GLX/AS – 47,6 и 37,7 Па·с соответственно. Дальнейший рост концентрации сшивателей приводил к росту вязкости свыше 100 Па·с (рис. 3а). После выдержки при высокой температуре основа гелей деградировала (вязкость базового образца РАА снижалась более чем на два порядка, как видно из рис. 3). Так, вязкость 0,7 % РАА при скорости 0,1 и 1 с⁻¹ после температурной выдержки снизилась с 37,2 до 0,223 Па·с и с 7,07 до 0,183 Па·с соответственно. Это свидетельствует о том, что после нагревания произошла деструкция полиакриламида. Деструкция полимера при высокой температуре является серьезной проблемой. Это существенно осложняет проведение операции ГРП и снижает эффективность полимерного заводнения – еще одного распространенного метода увеличения нефтеотдачи. Поэтому разработка методов повышения термостабильности полимеров является очень актуальной задачей.

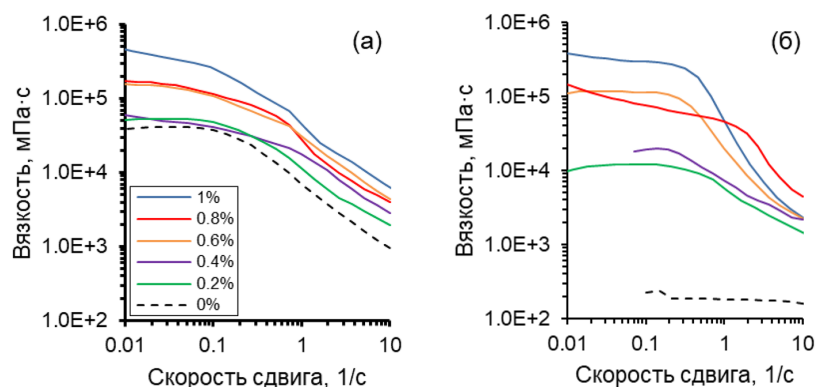


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига образцов РАА+AS+GLX: (а) до температурной выдержки; (б) после выдержки при 80 °С в течение 12 ч

Fig. 1. Viscosity dependence on shear rate of PAA+AS+GLX samples: (a) before temperature holding; (b) after holding at 80 °C for 12 h

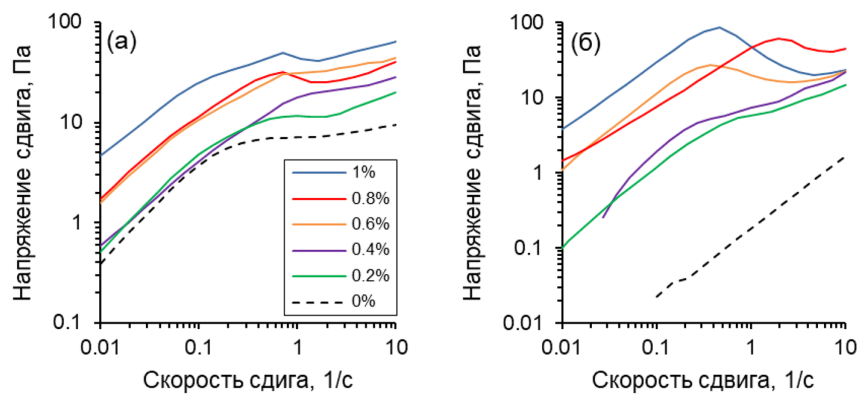


Рис. 2. Зависимость напряжения от скорости сдвига образцов PAA+AS+GLX: (а) до температурной выдержки; (б) после выдержки при 80 °С в течение 12 ч

Fig. 2. Dependence of stress on shear rate of PAA+AS+GLX samples: (a) before temperature holding; (b) after holding at 80 °C for 12 h

У гелей, сшитых аминосилоном и глиоксалем, также наблюдалось небольшое снижение вязкости гелей после температурной выдержки. Так, у гелей, содержащих 0,2 и 0,4 % GLX/AS, при $0,1 \text{ c}^{-1}$ вязкость снизилась на 75 и 54 % соответственно (рис. 3а), а при 1 c^{-1} – 49 и 59 %. Снижение вязкости могло означать, что под воздействием температуры структура геля изменилась и произошло ослабление межмолекулярных связей или разрушение части сшивок, что привело к уменьшению внутреннего сопротивления материала при деформации. Однако влияние температурной выдержки на сшитые аминосилоном и глиоксалем гели было не столь значительным и ослабевало с увеличением концентрации сшивателя. Концентрация сшивателей является критическим параметром, определяющим степень сшивания полимерной сети. При недостаточной концентрации гель будет иметь низкую прочность и быстро разрушаться, а при избыточной – становится слишком жестким и неспособным проникать в поры пласта. Пока-

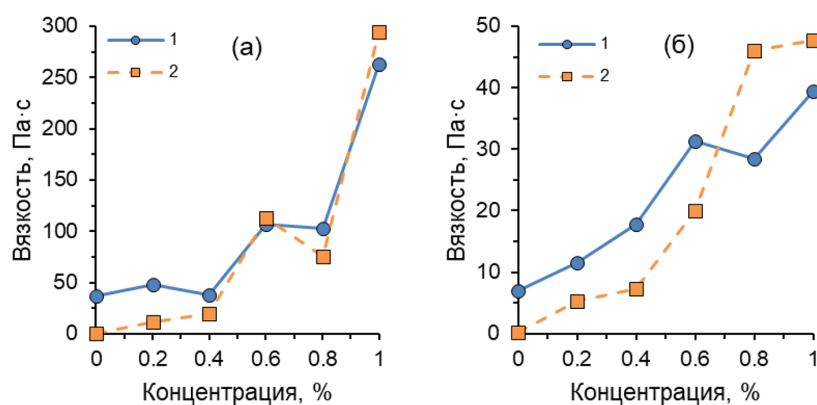


Рис. 3. Зависимость вязкости от концентрации сшивателей для гелей PAA+AS+GLX: (а) скорость сдвига при $0,1 \text{ c}^{-1}$; (б) скорость сдвига при 1 c^{-1} . 1 – до температурной выдержки, 2 – после выдержки при 80 °С в течение 12 ч

Fig. 3. Dependence of viscosity on crosslinker concentration for PAA+AS+GLX gels. (a) shear rate at 0.1 s^{-1} ; (b) shear rate at 1 s^{-1} . 1 – before holding, 2 – after holding at 80 °C for 12 h

зано, что при концентрации сшивателей свыше 0,6 % гели являются термостабильными – их реология слабо подвержена воздействию температуры (рис. 3б). При этой концентрации фиксировался рост вязкости геля. Концентрация сшивателя 0,6 % является оптимальной, так как более высокая концентрация может привести к затратам при закачке жидкости в пласт ввиду высокой вязкости.

Далее проведено измерение модулей упругости (рис. 4) и вязкости (рис. 5) исследуемых гелей. В режиме амплитудной развертки были получены зависимости вязкоупругих модулей от деформации сдвига. При небольших деформациях гель проявляет свойства, характерные как для упругих тел, так и для вязких материалов. С увеличением деформации сдвига можно наблюдать изменение вязкоупругих модулей, таких как модуль упругости и модуль потерь. При увеличении концентрации сшивателей в полиакриламидном геле модули упругости и вязкости,

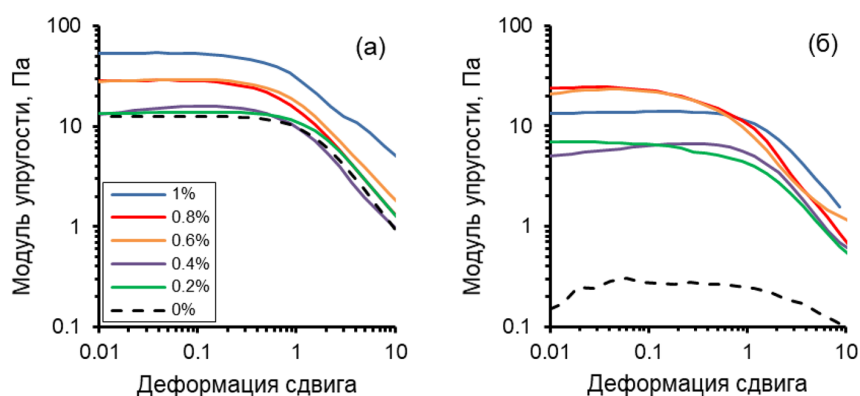


Рис. 4. Зависимость модуля упругости от деформации сдвига гелей PAA+GLX+AS: (а) до выдержки; (б) после выдержки при 80 °С в течение 12 ч

Fig. 4. Dependence of the storage modulus on the shear strain of PAA+GLX+AS gels. (a) before holding; (b) after holding at 80 °C for 12 h

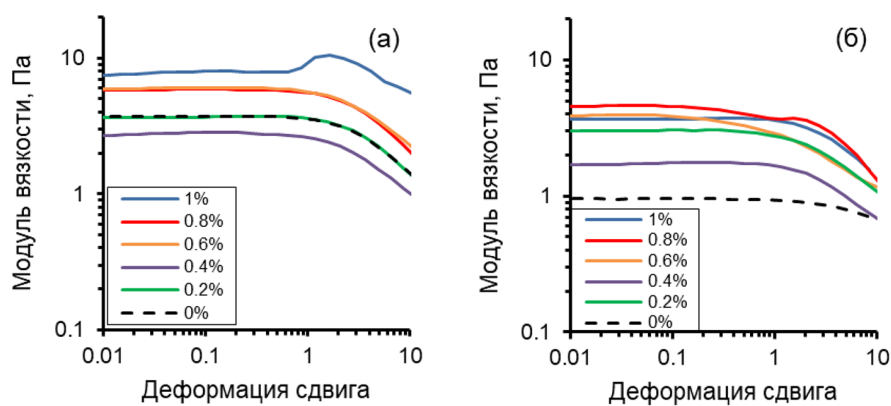


Рис. 5. Зависимость модуля вязкости от деформации сдвига гелей PAA+GLX+AS: (а) до температурной выдержки; (б) после выдержки при 80 °С в течение 12 ч

Fig. 5. Dependence of the viscosity modulus on the shear strain of PAA+GLX+AS gels. (a) before temperature holding; (b) after holding at 80 °C for 12 h

как правило, возрастают. Так, с увеличением концентрации GLX/AS наблюдался значительный рост модулей упругости и вязкости, при этом их отношение также увеличивалось. Модуль упругости (рис. 4) увеличился с 12,6 Па у основы до 52 Па у геля с 1 % GLX/1 % AS, а модуль вязкости (рис. 5) изменился с 3,7 Па до 8,0 Па. Это происходит потому, что большее количество сшивателя приводит к образованию более плотной трёхмерной сети полимерных цепей, что увеличивает структурную целостность геля и его сопротивление деформации. В результате гель становится более жёстким и менее склонным к течению под воздействием внешних сил.

После выдержки при высокой температуре основа (PAA) имела модуль вязкости 0,95 Па (рис. 5б), а модуль упругости был в 3,5 раза меньше – 0,27 Па (рис. 4б). Таким образом, после температурной выдержки эти характеристики уменьшились более чем в 10 раз. Это также подтверждает то, что полиакриламид деградировал без сшивателей. После температурной выдержки наблюдалось снижение вязкоупругих характеристик при любом исследуемом содержании сшивателей (рис. 6).

Однако, как уже было отмечено, это снижение было не столь значительным по сравнению с базовым гелем. После выдержки при высокой температуре снижение модулей составило около 30 %. С увеличением концентрации сшивателя модули упругости и вязкости выдержанных

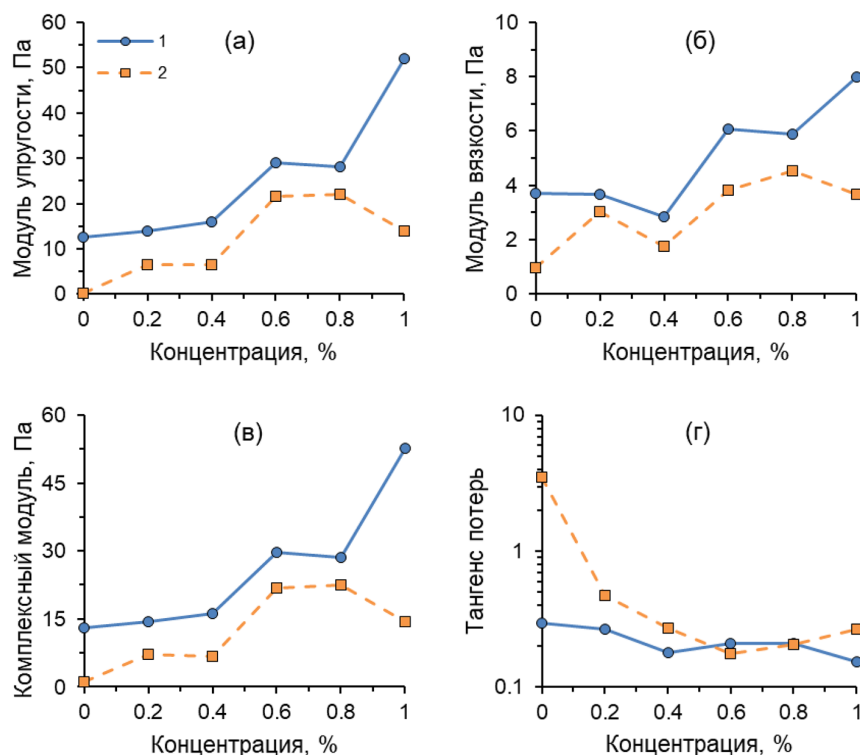


Рис. 6. Зависимости модулей упругости (а), модуля потерь (б), комплексного модуля сдвига (в) и тангенса потерь (г) от концентрации GLX/AS при 10 % деформации сдвига гелей. 1 – до температурной выдержки; 2 – после выдержки при 80 °C в течение 12 ч

Fig. 6. Dependences of storage modulus (a), loss modulus (b), complex shear modulus (c) and loss factor (d) on the GLX/AS concentration at 10 % shear deformation of gels. 1 – before temperature holding; 2 – after holding at 80 °C for 12 h

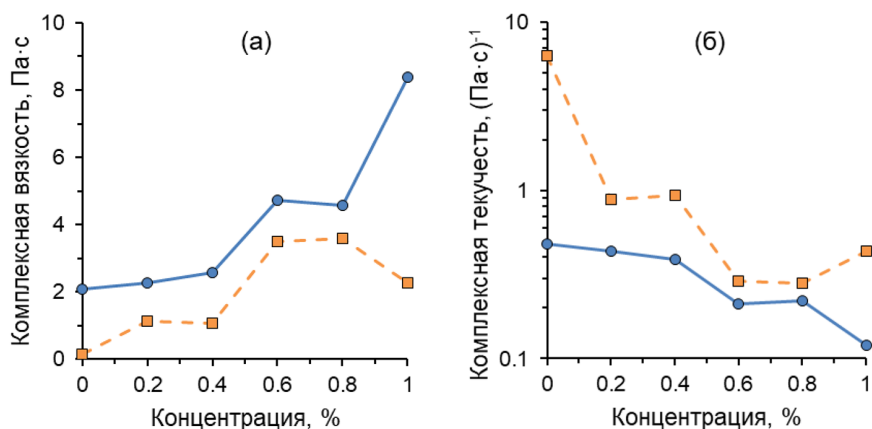


Рис. 7. Зависимости комплексной вязкости (а) и комплексной текучести (б) от концентрации GLX/AS при 10 % деформации сдвига гелей на основе PAA. 1 – до температурной выдержки; 2 – после выдержки при 80 °С в течение 12 ч

Fig. 7. Dependences of complex viscosity (a) and complex fluidity (b) on the GLX/AS concentration at 10 % shear strain of PAA-based gels. 1 – before temperature holding; 2 – after holding at 80 °C for 12 h

при высокой температуре гелей возрастают. Еще одним важным выводом является то, что была продемонстрирована возможность управлением концентрацией сшивателей добиться того, что гели, подвергнутые термостарению, будут иметь близкие или даже лучшие вязкоупругие характеристики по сравнению с гелями, не подвергнутыми термостарению. Так, в частности, было показано, что при концентрациях GLX/AS выше 0,6 % наблюдался двукратный рост модуля упругости и увеличение модуля вязкости на 60 % по сравнению с исходным полимерным гелем, не подвергнутым температурной выдержке.

Поведение модулей упругости и вязкости, а также комплексного модуля показано на рис. 6. Отношение модуля вязкости к модулю упругости называется тангенсом потерь (рис. 6г) и показывает, какая часть энергии, приложенной к материалу, рассеивается в виде тепла, а какая сохраняется в виде упругой деформации. Тангенс потерь, превышающий значение 1, указывает на то, что модуль потерь преобладает над модулем упругости. Это означает, что материал в большей степени ведёт себя как вязкое тело, чем как упругое, и значительная часть энергии, приложенной к гелю, рассеивается в виде тепла. Снижение тангенса потерь геля с концентрацией сшивателя 0,6 % после температурной выдержки (при 80 °С в течение 12 ч) может указывать на изменения в структуре геля или в его реологических свойствах. Возможно, происходит упрочнение структуры геля с дальнейшим сшиванием молекул полимера или с перестройкой внутренней структуры геля под воздействием температуры.

На рис. 7 показана зависимость комплексной вязкости и комплексной текучести от концентрации сшивателей GLX/AS. Текучесть гелей является величиной, обратной комплексной вязкости, которая рассчитывается на основе комплексного вязкоупругого модуля. Эти характеристики в целом подтверждают полученные выше выводы относительно влияния сшивателей на вязкоупругие характеристики исходных и выдержанных при высокой температуре гелей. Текучесть гелей после термостарения повышается более чем на порядок. Путем повышения концентрации сшивателя можно понизить текучесть до исходного состояния.

Заключение

Выполнен синтез и анализ вязкоупругих свойств оригинальных термосшивающихся гелевых систем на основе полиакриламида. В качестве сшивателей использовались аминоксилан и глиоксаль. Исследование вязкоупругих свойств полученных гелей с использованием современных реологических методов позволило определить оптимальную концентрацию сшивателей для получения материалов с заданными характеристиками. Особое внимание было уделено влиянию температурной выдержки гелей при температуре 80 °C в течение 12 ч. Это позволило оценить эффект термической обработки на формирование пространственной сетки и изменение вязкоупругих модулей. Показано, что варьированием концентрации сшивателей GLX/AS и термообработкой можно в широких диапазонах управлять реологическими параметрами и степенью сшивки синтезированных гелей. Использование термосшивающихся полимеров с повышающейся вязкоупругостью при сшивании помогает предотвратить разрушение полимеров при нагревании.

Полученные результаты могут найти применение при разработке новых функциональных материалов с контролируемыми механическими свойствами. По сравнению с традиционными сшивающими агентами, такими как хром или фенол, глиоксаль менее токсичен. Сшитые полиакриламидные гели представляют собой перспективную альтернативу традиционным гуаровым системам, особенно в условиях необходимости повышения эффективности и снижения затрат на проведение ГРП.

Список литературы / References

- [1] Cheng L., Qin Y., Su Y., Pan Y., Wang Y., Liao R., Li Z. Development of a high-strength and adhesive polyacrylamide gel for well plugging. *ACS Omega* 2022, 7(7), 6151–6159. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06626>
- [2] Telin A., Lenchenkova L., Yakubov R., Poteshkina K., Krisanova P., Filatov A., Stefantsev A. Application of hydrogels and hydrocarbon-based gels in oil production processes and well drilling. *Gels* 2023, 9(609), 1–50. <https://doi.org/10.3390/gels9080609>
- [3] Dmitriev I., Kuryndin I., Bobrova N., Smirnov M. Swelling behavior and network characterization of hydrogels from linear polyacrylamide crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Today Commun.* 2015, 4, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.06.005>
- [4] Xu K., Liu F., Zheng C., Lai J., Ge J., Shi Y., Li Y., Wang T. The 'main + auxiliary' synergistic strategy for constructing binary polyacrylamide-based ultra-high temperature fracturing fluid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2023, 677(132382), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132382>
- [5] Xu Z., Zhao M., Liu J., Zhang Y., Gao M., Song X., Sun N., Li L., Wu Y., Dai C. Study on formation process and reservoir damage mechanism of blockages caused by polyacrylamide fracturing fluid in production wells. *Fuel* 2024, 358(130154), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130154>
- [6] Zhao M., Yang Z., Meng X., Xu Z., Wu Y., Dai C. Enhancing temperature resistance of polymer gel fracturing fluids: The role of alcohol. *Geoenergy Science and Engineering* 2024, 242(213219), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2024.213219>

- [7] Debertrand L., Zhao J., Creton C., Narita T. Swelling and mechanical properties of polyacrylamide-derivative dual-crosslink hydrogels having metal–ligand coordination bonds as transient crosslinks. *Gels* 2021, 7(72), 1–14. <https://doi.org/10.3390/gels7020072>
- [8] Han M., Muller G., Zaitoun A. Gel formation of polyacrylamide in the presence of glyoxal for water control application. *Polymer Gels and Networks* 1998, 5(6), 471–480. [https://doi.org/10.1016/s0966-7822\(97\)00017-8](https://doi.org/10.1016/s0966-7822(97)00017-8)
- [9] Prasetyaningrum A., Raemas A.F. A., Rokhati N., Jos B. Application of glyoxal acrylamide modified κ -carrageenan as a superabsorbent polymer in drug delivery system. *Reaktor* 2020, 20(3), 150–158. <https://doi.org/10.14710/reaktor.20.3.150-158>
- [10] Le T.-A., Huynh, T.-P. Current advances in the chemical functionalization and potential applications of guar gum and its derivatives. *European Polymer Journal* 2023, 184(111852), 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111852>
- [11] Qu J., Wang P., You Q., Zhao G., Sun Y., Liu Y. Soft movable polymer gel for controlling water coning of horizontal well in offshore heavy oil cold production. *Gels* 2022, 8(352), 1–18. <https://doi.org/10.3390/gels8060352>
- [12] Zou C., Liu Y., Yang N., Luo Q., Mao C., Wu Y., Dai C. Enhancing structural strength and water retention of crosslinked polyacrylamide gel with the T-ZnOw. *Fuel* 2024, 377(132838), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132838>
- [13] Xiong C., Wei F., Li W., Liu P., Wu Y., Dai M., Chen J. Mechanism of polyacrylamide hydrogel instability on high-temperature conditions. *ACS Omega* 2018, 3(9), 10716–10724. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01205>
- [14] Zhang L., Pu C., Sang H., Zhao Q. mechanism study of the cross-linking reaction of hydrolyzed polyacrylamide/Ac3Cr in formation water. *Energy and Fuels* 2015, 29(8), 4701–4710. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00149>

EDN: UQJMEY

УДК 536.63

Thermodynamic Properties of Oxide Compounds in the $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System

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

Received 17.09.2024, received in revised form 11.06.2025, accepted 16.06.2025

Abstract. Using semi-empirical methods, we determined the standard heat capacity and entropy of compounds formed in the $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. The temperature dependences of the molar heat capacity of CaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ calcium silicates and Y_2SiO_5 , $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ yttrium silicates were calculated using the Neumann-Kopp and Kubashevsky methods.

Keywords: oxide compounds, heat capacity, entropy, thermodynamic properties.

Citation: Denisova L. T., Belousova N. V., Belokopytova D. V., Denisov V. M. Thermodynamic properties of oxide compounds in the $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 305–314. EDN: UQJMEY



Термодинамические свойства оксидных соединений системы $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова,
Д. В. Белокопытова, В. М. Денисов
*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. С использованием различных полуэмпирических методов в работе определены стандартная теплоемкость и энтропия соединений, образующихся в системе $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

© 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: antluba@mail.ru

Методами Неймана-Коппа и Кубашевского рассчитаны температурные зависимости молярной теплоемкости силикатов кальция CaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ и иттрия Y_2SiO_5 и $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Ключевые слова: оксидные соединения, теплоемкость, энтропия, термодинамические свойства.

Цитирование: Денисова Л. Т., Белоусова Н. В., Белокопытова Д. В., Денисов В. М. Термодинамические свойства оксидных соединений системы $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 305–314. EDN: UQJMEY <https://elibrary.ru/uqjmeY>

Введение

Диаграмма состояния системы $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ полностью не построена. В системе $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ образуются следующие оксидные соединения: CaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, Ca_2SiO_4 [1, 2], CaY_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{O}_6$, CaY_4O_7 [3], Y_2SiO_5 и $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [1, 4–6], $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [7–12], $\text{Ca}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ и $\text{Ca}_2\text{Y}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ [11, 12]. Наибольший интерес из них представляют соединения, в составе которых есть Y и Si. Это связано с возможностями их практического применения в качестве люминофоров [8–10] и керамики [13–15]. Отметим, что установленное в работах [1, 16] наличие в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ соединения $\text{Y}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ позднее не подтверждено [6]. Кроме того, согласно [5], соединение $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ имеет четыре различные модификации (α , β , γ и δ), тогда как в работе [16] отмечено их шесть (γ , α , β , γ , δ и z).

Диаграмма состояния системы $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ полностью не построена. Для ее термодинамического моделирования нужны надежные данные по термодинамическим свойствам всех оксидных соединений, образующихся в этой системе. Имеются сведения о моделировании диаграмм $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-[3]}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [6]. Данные о температурных зависимостях теплоемкости, которые являются основой для определения термодинамических свойств кристаллических фаз [15], для $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, по данным разных авторов [6, 16–18], различаются между собой. Результаты измерения теплоемкости $C_p = f(T)$ этого соединения, опубликованные авторами работ [16, 17], близки между собой, тогда как приведенные в [6, 18] на 25 Дж/(моль К) выше во всем исследованном интервале температур. Имеются данные по температурной зависимости теплоемкости Y_2SiO_5 [11]. В работе [2] приведены результаты расчета изменения энергии Гиббса реакции взаимодействия CaO с SiO_2 в твердом состоянии оксидов и соединений CaO , SiO_2 , CaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, Ca_2SiO_4 и Ca_3SiO_5 на один моль кислорода в интервале температур 298–1800 К. Термодинамическое моделирование равновесий в системе $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3$ проведено в работе [3]. Определены термодинамические параметры образования соединений CaY_4O_7 , CaY_2O_4 и $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{O}_6$. Стандартные энтальпии образования Y_2SiO_5 и $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ приведены в [6].

Принимая во внимание сказанное выше, представлялось необходимым провести расчет термодинамических свойств оксидных соединений системы $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Экспериментальная часть

Расчет стандартной теплоемкости соединений системы $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ проведен, как и ранее нами для германатов $\text{Ca}_3\text{R}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{R} = \text{Er-Lu, Y}$) [19], с использованием модельных представлений. При расчете аддитивным правилом Неймана-Коппа (НК) [20]

$$C_{p,298}^o(j) = \sum n_i C_{p,298}^o(i), \quad (1)$$

где $C_{p,298}^o(i)$, n_i – стандартная теплоемкость и число молей i -го соединения в j -том сложном соединении, в качестве исходных данных использовали значения, приведенные в работе [21].

Определение $C_{p,298}^o$ с помощью инкрементного метода Кумока (ИМК) [22] проведено по соотношению

$$C_{p,298}^o(j) = C_{p,298}^o(K) \cdot n_K + C_{p,298}^o(A) \cdot n_A, \quad (2)$$

где $C_{p,298}^o(K)$ и $C_{p,298}^o(A)$ – инкременты катионов и анионов, n_K и n_A – число катионов и анионов соответственно.

Другим способом расчета $C_{p,298}^o$ является метод Келлога (Кел) [23, 24].

Результаты расчетов $C_{p,298}^o$ оксидных соединений системы CaO-Y₂O₃-SiO₂ приведены в табл. 1. Из нее следует, что лучшее согласие с известными экспериментальными результатами дает метод Неймана-Коппа. Отметим, что если использовать экспериментальные результаты по теплоемкости для Y₂SiO₅ [11] и Y₂Si₂O₇ [17], то разница между рассчитанными и опытными данными C_p существенно возрастает (например, для Y₂SiO₅ метод Неймана-Коппа дает $\Delta = 22.44$ %). В работах [11, 17] для определения теплоемкости использовали метод лазерной вспышки [26, 27]. При этом ошибка измерения теплоемкости составляла ~ 10 % [17]. Возможные причины такой ошибки измерений рассмотрены в работе [28].

Ранее нами было установлено [30], что стандартная теплоемкость силикатов щелочных металлов K₂O· n SiO₂, Rb₂O· n SiO₂ и Cs₂O· n SiO₂ при изменении n от 1 до 4 изменяется линейно и описывается уравнением

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные значения теплоемкости $C_{p,298}^o$ (Дж/(моль К)) оксидных соединений системы CaO-Y₂O₃-SiO₂ (в скобках – отклонение,%)

Table 1. Experimental and calculated values of heat capacity $C_{p,298}^o$ (J/(mol K)) of oxide compounds in the CaO-Y₂O₃-SiO₂ system (deviation in parentheses,%)

Соединение	C_p , экс.	НК	ИМК	Кел
CaSiO ₃	86.42 [22] 86.5 [31]	86.84 (0.49) (0.39)	89.5 (5.63) (3.48)	91.97 (6.64) (6.32)
Ca ₃ Si ₂ O ₇	211.51 [22] 214.39 [27]	216.1 (2.17) (0.80)	223.0 (5.43) (4.02)	227.01 (7.33) (5.89)
Ca ₂ SiO ₄	125.76 [22] 126.81 [27]	129.26 (2.78) (1.93)	133.5 (6.15) (5.26)	135.05 (7.39) (6.50)
CaY ₂ O ₄		144.93	142.1	146.26
Ca ₃ Y ₂ O ₆		229.77	230.1	232.42
CaY ₄ O ₇		247.44	240.2	249.43
Y ₂ SiO ₅	147.25 [6]	146.93 (–0.22)	143.6 (–2.48)	154.22 (4.73)
Y ₂ Si ₂ O ₇	191.76 [6]	190.95 (–0.42)	189.1 (–1.39)	203.10 (5.92)
Ca ₂ Y ₂ Si ₂ O ₉		276.19	277.10	285.65
Ca ₃ Y ₂ Si ₃ O ₁₂		393.03	366.6	419.89
Ca ₃ Y ₂ Si ₆ O ₁₈		496.29	498.30	593.79
Ca ₂ Y ₈ Si ₆ O ₂₆		761.40	754.0	839.98

$$C_{p,298}^o = a + bn. \quad (3)$$

Подобные зависимости были установлены и для систем $M_2O \cdot nTiO_2$ (WO_3 , B_2O_3 , TeO_2 , UO_3), где $M = Na, K, Cs$ [31] и $SrO-Bi_2O_3$, $V_2O_5-Bi_2O_3$, $PbO-Fe_2O_3$ [32]. Аналогичные данные для системы $Y_2O_3-SiO_2$ показаны на рис. 1. Видно, что и в этом случае зависимость $C_{p,298}^o = f(n)$ может быть описана линейным уравнением (3). Оно для системы $Y_2O_3-SiO_2$ имеет следующий вид:

$$C_{p,298}^o = (102.54 \pm 0.09) + (44.63 \pm 0.07) \cdot n_{SiO_2}. \quad (4)$$

Подобные результаты получены и для системы $CaO-SiO_2$ (рис. 1, уравнение (5))

$$C_{p,298}^o = (40.75 \pm 0.64) + (40.14 \pm 0.50) \cdot n_{CaO}. \quad (5)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (4) и (5) равны 0.9999.

Температурные зависимости $C_p = f(T)$ силикатов кальция показаны на рис. 2. Для сравнения, кроме экспериментальных данных [25], приведены и рассчитанные результаты. При расчете методом Неймана-Коппа использовали два варианта: из простых оксидов $C_p(CaO) = f(T)$ [23], $C_p(SiO_2) = f(T)$ [11] (НК₁) и $C_p(CaSiO_3) = f(T)$ [25], $C_p(CaO) = f(T)$ [23] (НК₂). Во втором случае исходили из того, что для повышения точности этого метода проводится суммирование свойств более крупных “псевдокомпонентов” [15, 21]. В основе метода Кубашевского лежит классическое уравнение Майера-Келли

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (6)$$

параметры которого определяют по соотношениям

$$c = -4.19 \cdot 10^5 m, \quad (7)$$

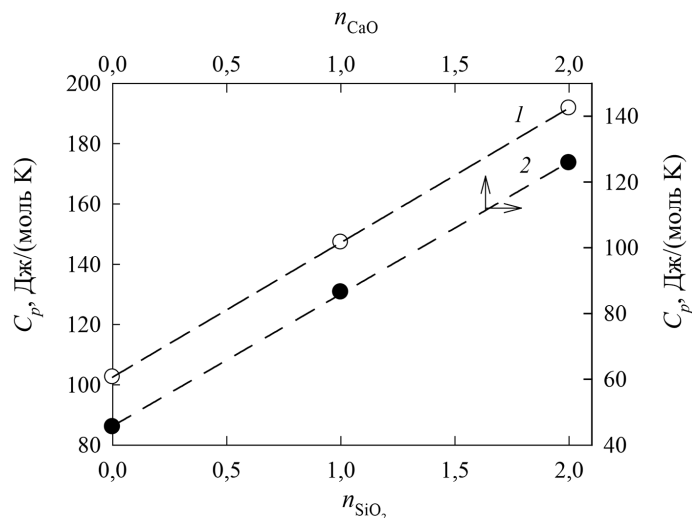


Рис. 1. Влияние содержания SiO_2 на стандартную теплоемкость оксидных соединений, образующихся в системах $Y_2O_3 \cdot nSiO_2$ (1) и $nCaO \cdot SiO_2$ (2): Y_2O_3 – [21], Y_2SiO_5 и $Y_2Si_2O_7$ – [6], SiO_2 – [21], $CaSiO_3$ и Ca_2SiO_4 – [25]

Fig. 1. Influence of SiO_2 content on the standard heat capacity of oxide compounds formed in the $Y_2O_3 \cdot nSiO_2$ (1) and $nCaO \cdot SiO_2$ (2) systems: Y_2O_3 – [21], Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ – [6], SiO_2 – [21], $CaSiO_3$ and Ca_2SiO_4 – [25]

$$b = \frac{(25.64m + 4.19 \cdot 10^5 \cdot m \cdot T_{\text{пл}}^{-2} - C_{p,298})}{(T_{\text{пл}} - 298)}, \quad (8)$$

$$a = C_{p,298} - 298b + 4.71m. \quad (9)$$

В них m – число атомов в молекуле соединения, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления. Температуры плавления силикатов кальция взяты из работы [33], а значения $C_{p,298}$ – в [25].

Из рис. 2 следует, что в целом наиболее близкие к экспериментальным результатам дает метод Кубашевского. Наибольшие отклонения наблюдаются при расчете $C_p = f(T)$ методом НК₁. Как положительные, так и отрицательные отклонения рассчитанных значений методом Неймана-Коппа от экспериментальных величин связываются с изменениями в частотах колебаний атомов в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами [34]. Лучшее согласие с экспериментом дает метод НК₂.

Температурные зависимости теплоемкости оксидных соединений CaY_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{O}_6$, CaY_4O_7 и $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ рассматривать не будем, так как сведения об экспериментальном определении для них отсутствуют.

Влияние температуры на теплоемкости силикатов иттрия Y_2SiO_5 и $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ показано на рис. 3. Кроме экспериментальных результатов [6] приведены, как и для оксидных соедине-

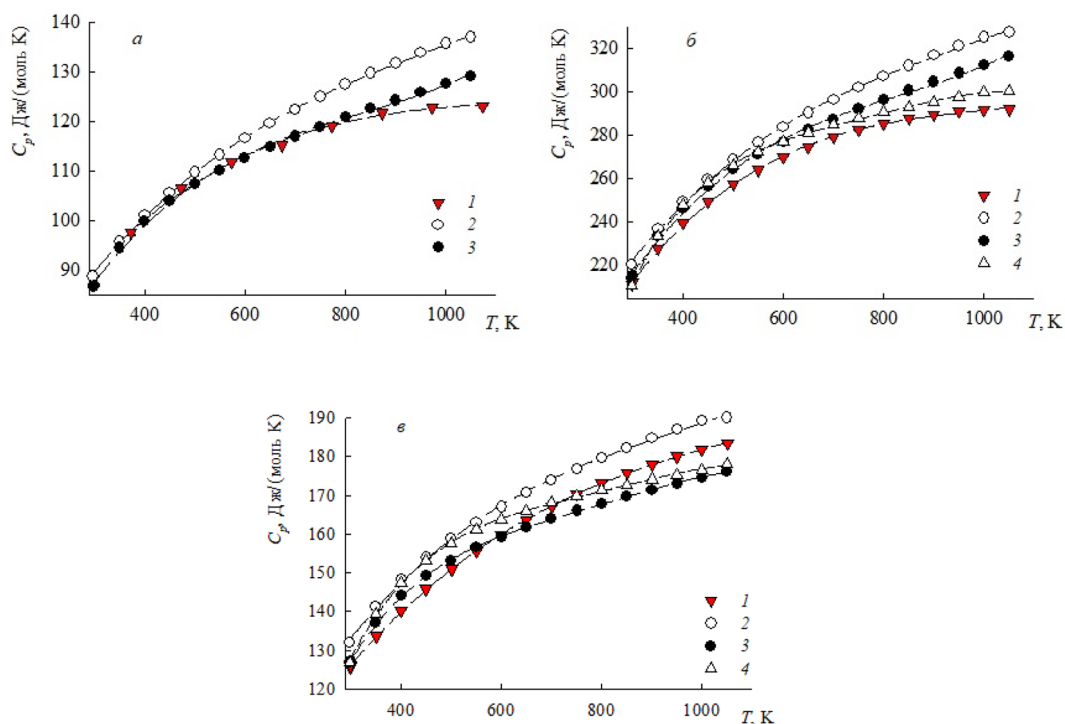


Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость силикатов кальция CaSiO_3 (а), $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (б) и Ca_2SiO_4 (в). 1 – эксперимент [25], 2 – расчет методом Неймана-Коппа (НК₁), 3 – расчет методом Кубашевского, 4 – расчет методом Неймана-Коппа (НК₂)

Fig. 2. Effect of temperature on the molar heat capacity of CaSiO_3 (a), $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (б), and Ca_2SiO_4 (в) calcium silicates. 1 – experiment [25], 2 – calculation by the Neumann-Kopp method (НК₁), 3 – calculation by the Kubashevsky method, 4 – calculation by the Neumann-Kopp method (НК₂)

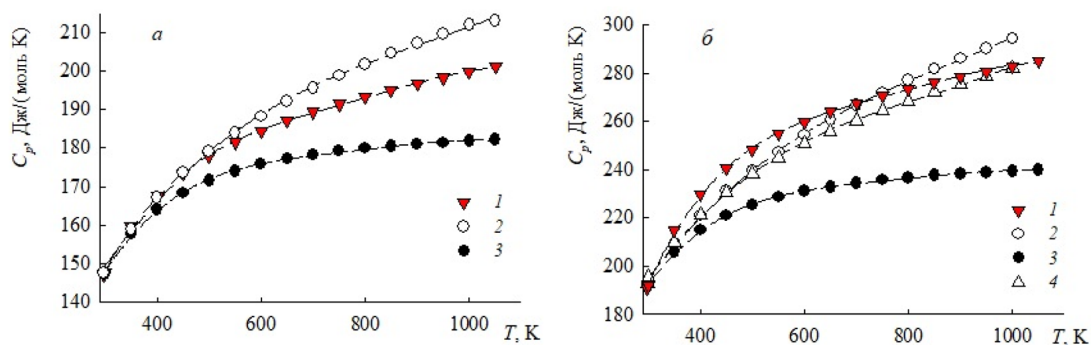


Рис. 3. Влияние температуры на молярную теплоемкость Y_2SiO_5 (а) и $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (б): 1 – эксперимент [6], 2 – расчет методом Неймана-Коппа (НК_1), 3 – расчет методом Кубашевского, 4 – расчет методом Неймана-Коппа (НК_2)

Fig. 3. Effect of temperature on the molar heat capacity of Y_2SiO_5 (a) and $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (б) silicates. 1 – experiment [6], 2 – calculation by the Neumann-Kopp method (НК_1), 3 – calculation by the Kubashevsky method, 4 – calculation by the Neumann-Kopp method (НК_2)

ний системы CaO-SiO_2 (рис. 2), зависимости $C_p = f(T)$, рассчитанные методами Неймана-Коппа и Кубашевского. Из рис. 3 следует, что для Y_2SiO_5 и $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ лучшее согласие с экспериментом дает метод Неймана-Коппа. При расчете температурной зависимости теплоемкости методом НК_2 использовали данные для $C_p(\text{Y}_2\text{SiO}_5) = f(T)$ [6] и $C_p(\text{SiO}_2) = f(T)$ [11]. Для метода Кубашевского температуры плавления этих соединений и значения $C_{p,298}$ брали из работы [6].

Стандартная энтропия S_{298}° рассчитана аддитивным методом Неймана-Коппа (НК) (исходные данные брали из работы [35]), инкрементным методом Кумока (ИМК) и методом Герца по уравнению [36]

$$S_{298}^\circ = K_\Gamma (M/C_{p,298}^\circ)^{1/3} m, \quad (10)$$

где K_Γ – постоянная, M – молярная масса, m – количество атомов в молекуле соединения. Значения K_Γ определяли по известным данным S_{298}° для силикатов кальция. Полученные результаты приведены в табл. 2. Можно отметить, что для силикатов кальция наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных значений с имеющимися результатами.

Таблица 2. Рассчитанные различными методами значения S_{298}° оксидных соединений системы $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Дж/(моль К)

Table 2. Calculated values of S_{298}° (J/(mol K) for oxide compounds in the $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system

Соединение	S_{298}°	НК	ИМК	Г
CaSiO_3	81.93 ± 1.25 [25]	81.59 (–0.41)	84.0 (2.53)	84.64 (3.31)
$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$	210.67 [31]	202.99 (–3.65)	211.7 (0.45)	203.09 (–3.60)
Ca_2SiO_4	120.38 ± 0.84 [25]	121.34 (0.80)	127.7 (6.08)	118.90 (–1.23)
CaY_2O_4		138.85	140.4	134.05
$\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{O}_6$		218.35	227.3	202.03

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continued

Соединение	S_{298}^o	НК	ИМК	Г
CaY ₄ O ₇		237.95	237.1	233.84
Y ₂ SiO ₅	184 [6]	140.94	137.0	154.85
Y ₂ Si ₂ O ₇	208 [6]	182.78	177.3	205.41
Ca ₂ Y ₂ Si ₂ O ₉		262.29	264.7	340.56
Ca ₃ Y ₂ Si ₃ O ₁₂		343.87	348.7	351.16
Ca ₃ Y ₂ Si ₆ O ₁₈		469.33	469.6	639.52
Ca ₂ Y ₈ Si ₆ O ₂₆		726.94	716.0	980.99

Заключение

Значения стандартной теплоемкости оксидов системы CaO-Y₂O₃-SiO₂ рассчитаны методами Неймана-Коппа, Келлога и инкрементным методом Кумока. Полученные значения $C_{p,298}^o$ удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. Для силиката Ca₃Y₂Si₃O₁₂ такие данные получены впервые. Стандартная энтропия этих соединений рассчитана аддитивным методом, инкрементным методом Кумока и по эмпирическому уравнению Герца. Полученные результаты имеют удовлетворительное согласие с имеющимися данными для силикатов кальция. Установлено, что температурные зависимости теплоемкости силикатов CaSiO₃, Ca₃Si₂O₇ и Ca₂SiO₄, рассчитанные методом Кубашевского, наиболее близки к экспериментальным результатам, тогда как для Y₂SiO₅ и Y₂Si₂O₇ лучшее согласие с экспериментом получено для метода Неймана-Коппа.

Список литературы / References

- [1] Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. первый. Двойные системы. Л.: Наука, 1965. 546. [Tropov N. A., Barzakovsky V. P., Lapin V. V., Kurtseva N. N. Diagrams of the state of silicate systems. Handbook. Vol. first. Dual systems. Leningrad, Nauka Publ., 1965. 546. (In Russ.).]
- [2] Демидов А. И. Термодинамические характеристики квазибинарной системы CaO-Si_{1/2}O в твердом состоянии. *Научн.техн. ведомости СПбПУ. Естеств. и инженерные науки*. 2018. 24. 2. 134–139. [Demidov A. I. Thermodynamic characteristics of a quasi-binary system of CaO – Si_{1/2}O in the solid state, *St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology*. 2018. 24. 2. 134–139. (In Russ.).]
- [3] Михайлов Г.Г., Макровец Л.А. Термодинамическое моделирование равновесий с оксидными системами, содержащими РЗЭ. Сообщение 2. Диаграммы состояния оксидных систем с Y₂O₃. *Вест. Южно-Ур-го госуд. ун-та. Серия металлургия*. 2014. 4. 5–10. [Mikhailov G. G., Makrovets L. A. Thermodynamic simulation of phase equilibria with oxide systems containing rare-earth metals. Report 2. Phase diagrams of oxide systems with Y₂O₃. *Bulletin of the South Ural State University Series "Metallurgy"*. 2014. 14. 4. 5–10. (In Russ.).]
- [4] Kolitsch U., Seifert H. J., Aldinger F. Phase relationships in the systems RE₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (RE = rare earth element, Y, And Sc). *J. Phase Equilibria*. 1998. 19(5). 426–433.

- [5] Kolitsch U., Seifert H. J., Ludwig T., Aldinger F. Phase equilibria and crystal chemistry in the Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 system. *J. Mater. Res.* 1999. 14. 2. 447–455.
- [6] Fabrichnaya O., Seifert H. J., Weiland R. [et al.]. Phase equilibria and thermodynamics in the Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 system. *Z. Metallkd.* 2001. 92. 1083–1097.
- [7] Piccinelli F., Speghini A., Mariotto G. [et al.]. Visible luminescence of lanthanide ions in $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ and $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$. *J. Rare Earth.* 2009. 27. 4. 555–559.
- [8] Ivanovskikh K. V., Meierink F., Speghini A. [et al.]. Optical spectroscopy of $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$, $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$ and $Ca_3Lu_2Si_3O_{12}$ doped with Pr^{3+} . *J. Lumin.* 2010. 130(1.5). 883–901.
- [9] Park S. J., Lee J. H., Jang H.-I. [et al.]. Effects of sintering temperature on Ce^{3+} -doped $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$ blue-emitting oxide phosphors. *J. Korean Phys. Soc.* 2015. 67. 371–375.
- [10] Li J., Sheng H., Li T. [et al.]. Luminescence and optical thermometry based on silico-carnotite $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$: Pr^{3+} phosphor. *Ceram. Int.* 2021. 48. 3860–3868.
- [11] Sun Z., Li M., Zhou Y. Thermal properties of single-phase Y_2SiO_5 . *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. 29. 551–557.
- [12] Лебедева Ю. Е., Попович Н. В., Орлова Л. А., Чайникова А. С. Синтез и перспективное применение материалов в системе Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 . *Авиацион. материалы и технологии.* 2014. 56. 59–66. [Lebedeva Yu. E., Popovich N. V., Orlova L. A., Chainikova A. S. Synthesis and prospective application of materials in the Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 system. *Aviation. Materials and technologies.* 2014. 56. 59–66. (In Russ.)].
- [13] Wang Y., Tang Y., Li J. [et al.]. Microwave dielectric properties of silicon-carnotite $Ca_3M_2Si_3O_{12}$ ($M = Yb, Y$) ceramics synthesized via high energy ball milling. *Ceram. Int.* 2021. 47(4). 4831–4837.
- [14] Drummond C. H., Lee W. E., Sander W. A., Kiser J. D. Crystallization and characterization of Y_2O_3 - SiO_2 glasses. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1988. 9. 1343–1354.
- [15] Успенская И. А., Иванов А. С., Константинова Н. М., Куценко И. Б. Методы оценки теплоемкости кристаллических фаз. *Журн. физ. химии.* 2022. 96. 9. 1302–1310. [Uspenskaya I. A., Ivanov A. S., Konstantinova N. M., Kutsenok I. B. Ways of estimating the heat capacity of crystalline phases. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. 96 (9). 1901–1908. (In Russ.)].
- [16] Cordfunke E. H. P., Booijs A. S., Van der Laan. The thermochemical properties of $Y_2Si_2O_7$ and $Dy_2Si_2O_7$. *J. Chem. Thermodynamics.* 1998. 30. 199–205.
- [17] Sun Z., Zhou Y., Wang J., Li M. Thermal properties and thermal shock resistance of γ - $Y_2Si_2O_7$. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. 91(8). 2623–2629.
- [18] Ye X., Luo Y., Liu S. [et al.]. Experimental and thermodynamic calculation of Lu_2O_3 - SiO_2 binary system. *J. Rare Earth.* 2017. 35. 9. 927–933.
- [19] Чумилина Л. Г., Белокопытова Д. В., Денисов В. М. Расчет термодинамических свойств германатов $Ca_3R_2Ge_3O_{12}$ ($R = Y, Er-Lu$). *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия.* 2022. 15(3). 409–419. [Chumilina L. G., Belokopytova D. V., Denisov V. M. Calculation of Thermodynamic Properties of Germanates $Ca_3R_2Ge_3O_{12}$ ($R = Y, Er-Lu$). *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2022. 15(3). 409–419. (In Russ.)].
- [20] Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. Application of Neumann-Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides. *Thermochim. Acta.* 2010. 497. 7–13.
- [21] Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. [et al.]. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochim. Acta.* 2003. 395. 27–46.

[22] Кумок В.Н. Проблемы согласования методов оценки термодинамических характеристик. *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Новосибирск: Наука, 1987. 108–103. [Kumok V.N. Pryamye i obratnye zadachi khimicheskoi termodinamiki (Direct and inverse problems of chemical thermodynamics). Novosibirsk: Nauka, 1987. 108–123. (In Russ.)].

[23] Кубашевский О., Олкокк С.Б. *Металлургическая термохимия*. М.: Металлургия, 1982. 392. [Kubashevsky O., Olkokk S.B. Metallurgical thermochemistry. Moscow, Metallurgiya Publ., 1982. 392. (In Russ.)].

[24] Spencer P.J. Estimation of thermodynamic data for metallurgical applications. *Thermochim. Acta*. 1998. 314. 1–21.

[25] Schmetterer C., Masset P.J. Heat capacity of compounds in the CaO-SiO₂ system – a review. *J. Phase Equilibria Diff.* 2012. 33. 4. 261–275.

[26] Ronchi C., Sheindlin M., Musella M., Hyland G. J. Thermal conductivity of uranium dioxide up to 2900 K from simultaneous measurement of the capacity and thermal diffusivity. *J. Appl. Phys.* 1999. 85. 776–789.

[27] Shinzato K., Baba T. A laser flash apparatus for thermal diffusivity and specific heat capacity measurements. *J. Thermal Analysis Caljrim.* 2001. 64. 413–422.

[28] Макарова Е.С., Асач А.В., Тхоржевский И.А. [и др.]. Исследование влияния технологических факторов на неопределенность результатов измерения теплопроводности методом лазерной вспышки. *Физ. техн. полупроводников*. 2022. 56. 2. 173–177. [Makarova E. S., Asach A. V., Tkhorzhevskiy I. L. [et al.]. Investigation of the influence of technological factors on the uncertainty of the results of measuring thermal conductivity by the method of laser flash *Semiconductors*. 2022. 2. 141–145 (In Russ.)].

[29] Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. *Термодинамика силикатов*. М.: Стройиздат, 1986. 408. [Babushkin V.I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosyan O. P. Thermodynamics of silicates. Moscow, Stroyizdat Publ., 1986. 408. (In Russ.)].

[30] Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость силикатов щелочных металлов. *Физика твердых тела*. 2023. 65. 3. 478–481. [Denisova L. T., Belousova N. V., Denisov V.M. Heat capacity of alkali metal silicates. *Physics of the Solid State*. 2023. 3. 467–470. (In Russ.)].

[31] Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М., Галиахметова Н.А. Теплоемкость оксидных соединений, образующихся в системах Na₂O-TiO₂(WO₃), K₂O-B₂O₃(WO₃) и Cs₂O-TeO₂(UO₃). *Физика твердого тела*. 2023. 65. 11. 2016–2019. [Denisova L. T., Belousova N. V., Denisov V. M., Galiakhmetova N. A. Heat capacity of oxide compounds formed in the Na₂O-TiO₂(WO₃), K₂O-B₂O₃(WO₃) and Cs₂O-TeO₂(UO₃) systems. *Physics of the Solid State*. 2023. 11. 1934–1937. (In Russ.)].

[32] Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системах SrO-Bi₂O₃, V₂O₅-Bi₂O₃ и PbO-Fe₂O₃. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*. 2023. 16(3). 417–425. [Denisova L. T., Belousova N. V., Denisov V. M. Thermodynamic properties of compounds formed in SrO-Bi₂O₃, V₂O₅-Bi₂O₃ and PbO-Fe₂O₃ systems. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2023. 16(3). 417–425.].

[33] Taylor J.R., Dinsdale A.T. Thermodynamic and phase diagram data for the CaO-SiO₂ system. *CALPHAD*. 1990. 14. 1. 71–88.

[34] Резницкий Л. Ф. Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения). М.: МГУ, 1981. 184. [Reznitskiy L. F. Solid State Calorimetry (Structural, Magnetic, Electronic Transformations). Moscow, MGU Publ., 1981. 184.]

[35] Моисеев Г. К., Ватолин Н. А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств некоторых неорганических соединений. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 135. [Moiseev G. K., Vatolin N. A. Thermochemical Properties of Inorganic Compounds: Some General Trends and Calculation Approaches. Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2001. 134. (In Russ.).]

[36] Морачевский А. Г., Сладков И. Б., Фирсова Е. Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб: Лань, 2018. 208. [Morachevskii A. G., Sladkov I. B., and Firsova E. G. Thermodynamic Calculations in Chemistry and Metallurgy. Lan': St. Petersburg. 2018. 208. (In Russ.).]

EDN: HAJEGT

УДК 66.092, 620.9

Features of Thermal Transformation of Fuel Composites Based on Bio-Organic Materials

Anatolii G. Bobu^a,
Mensura V. Muradova^{a, b*}, Mariia S. Mokrina^b,
Aleksandr V. Kulik^b, Vera E. Sitnikova^a,
Sergei N. Mokrin^b and Alina A. Ponomareva^{a, b}

^a*ITMO University*

Saint Petersburg, Russian Federation

^b*Far Eastern Federal University*

Vladivostok, Russian Federation

Received 17.09.2024, received in revised form 11.06.2025, accepted 16.06.2025

Abstract. The features of thermal decomposition of solid fuel such as birch bark and lignite coal were studied. Using thermogravimetric analysis, it was found that the processes of coal decomposition strongly depend on the composition of the atmosphere, in particular on the oxygen concentration. As a result of a calorimetric study, a linear dependence of the calorific value on the concentration of lignite coal particles in a mixture with birch bark was established. The research presented here is a significant step in the direction of utilizing birch bark and lignite coal in the fuel industry in a more efficient and environmentally sustainable manner.

Keywords: birch bark, coal, thermal decomposition, combustion indices, lower calorific value.

Acknowledgements. The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FZNS-2023–0031).

Citation: Bobu A. G., Muradova M. V., Mokrina M. S., Kulik A. V., Sitnikova V. E., Mokrin S. N., Ponomareva A. A. Features of thermal transformation of fuel composites based on bio-organic materials. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(2), 315–326. EDN: HAJEGT



Особенности термического преобразования топливных композитов на основе биоорганического сырья

А. Г. Бобу^а, М. В. Мурадова^{а, б},
М. С. Мокрина^б, А. В. Кулик^б,
В. Е. Ситникова^а, С. Н. Мокрин^б, А. А. Пономарева^{а, б}

^аУниверситет ИТМО

Российская Федерация, Санкт-Петербург

^бДальневосточный федеральный университет

Российская Федерация, Владивосток

Аннотация. Исследованы особенности термического разложения твердого топлива на основе берёзового луба и бурого угля. При помощи термогравиметрического анализа было установлено, что процессы разложения угля сильно зависят от состава атмосферы, в частности от содержания кислорода. В результате калориметрического исследования была установлена линейная зависимость величины теплоты сгорания от концентрации частиц бурого угля в смеси с берёзовым лубом. Исследования, проведенные в данной работе, являются важным шагом к более эффективному и экологически чистому использованию берёзового луба и бурого угля в топливной промышленности.

Ключевые слова: березовый луб, уголь, термическое разложение, индексы горения, низшая теплота сгорания.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZNS-2023–0031).

Цитирование: Бобу А. Г., Мурадова М. В., Мокрина М. С., Кулик А. В., Ситникова В. Е., Мокрин С. Н., Пономарева А. А. Особенности термического преобразования топливных композитов на основе биоорганического сырья. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(2). С. 315–326. EDN: HAJEGT

Введение

Древесная биомасса как источник энергии, который не увеличивает уровень углеродных выбросов и может заменить традиционные ископаемые топлива, способствует увеличению доли возобновляемой энергии для удовлетворения растущего спроса на электроэнергию [1]. Это также приносит ряд экономических выгод, в частности, стабилизацию цен на топливо и невысокие инвестиционные расходы с учетом наличия большого количества отходов на лесозаготовительных и лесоперерабатывающих производствах [2, 3]. Особенности древесного топлива, такие как высокое содержание летучих компонентов и низкое содержание связанного углерода, а также органический состав (лигнин, гемицеллюлоза и целлюлоза), обуславливают быстрое выделение газов, малые времена горения и образование небольшого количества сажи [4]. С другой стороны, луб, являющийся более влажной и долго разлагающейся частью древесины, практически

не используется, а из-за существующей проблемы утилизации остатков коры, неблагоприятно влияет на экологическую обстановку лесов.

На данный момент производство электроэнергии из растительной биомассы вследствие радиационных потерь при образовании сажи не так эффективно (16–25 %), как из угля (33–38 %) [5, 6]. Однако в связи с высокой долей выделяемого при сжигании угля CO_2 ведущие экономики мира инициировали введение различных мер, направленных на снижение выбросов парниковых газов, например замену ископаемых топлив биотопливом [7]. Одним из перспективных направлений энергетики в настоящее время является сжигание топливных композитов на основе угля и растительной биомассы в виде древесных гранул, называемых пеллетами [8].

Пеллеты – небольшие (диаметр 4–8 мм, длина от 0,5 до 7 см) древесные гранулы цилиндрической формы, изготавливаемые на специальном оборудовании методом прессования. Пеллетизация растительной биомассы применяется для улучшения качества топлива, увеличения энергетической плотности и облегчения транспортировки и хранения [9]. Пеллеты используются в качестве топлива для обогрева жилых зданий и промышленных помещений, а также для производства электроэнергии в котельных и на теплоэлектростанциях [10, 11]. В Европе и Северной Америке на ТЭС в качестве добавки к основному топливу, которым является уголь, всё чаще используют пеллеты, что способствует развитию биотопливного рынка [8].

В предыдущих работах было установлено, что совместное сжигание древесной биомассы и угля может быть использовано для повышения стабильности горения и увеличения времени горения, что, в свою очередь, имеет экологические и экономические преимущества [6]. В исследовании Мок и коллег [12] были изучены характеристики термического разложения и выбросов дымовых газов. В работе было показано, что интенсивность горения растет с увеличением доли угля в смеси.

При изучении смешанных топлив особое внимание уделяется тому, как компоненты топлива взаимодействуют друг с другом. В некоторых исследованиях отмечается, что такого взаимодействия не наблюдается, и это позволяет применять принцип аддитивности при вычислении характеристик топливных композитов на основе составляющих их компонентов [13]. В других работах было обнаружено влияние одного компонента на другой, что приводило к улучшению [14] или ухудшению [15] характеристик горения. В работе [16] было обнаружено, что принцип аддитивности выполняется лишь в определенном диапазоне соотношений масс между компонентами смешанного топлива.

Данная работа посвящена изучению термического преобразования топливных композитов на основе берёзового луба и бурого угля, а также анализу влияния этого процесса на характер термического разложения и горения систем луб-уголь.

Материалы и методы

Для исследований, приведённых в работе, использовались бурый уголь Павловского месторождения (Приморский край) и луб березы повислой (*Betula pendula*). Исходные материалы были измельчены механически ротационным измельчителем, после чего проводился отбор фракций вручную (ситовым рассевом) от 0,1 мм до 0,2 мм для угля и от 0,25 мм до 0,8 мм для луба.

Для определения термической стабильности и структуры летучих компонентов полученных образцов твердого топлива использовался термогравиметрический анализатор

Netzsch TG 209 F1 Libra (Германия). Выбранный метод анализа основан на непрерывной регистрации зависимости изменения массы образца от времени и температуры [17]. В эксперименте исследовались пробы угля и луба в атмосфере синтетического воздуха (азот ОЧ 5.4 ТУ 2114–004–37924839–2016 (ПТК «Криоген», Россия) объемная доля N_2 не менее 99,9994 % + кислород ВЧ 5.0 ТУ 2114–006–37924839–2016 (ПТК «Криоген», Россия) объемная доля O_2 не менее 99,999 %) при различных концентрациях кислорода (в об.%, 20 %, 14 %, 10 %, 6 % и 0 %). Все измерения проводились при следующих параметрах: расход воздуха 50 мл/мин, диапазон нагрева 25–900 °C, скорость повышения температуры 10 °C/мин. Масса каждой пробы составляла 11 ± 1 мг.

Для определения низшей теплоты сгорания смесей луба и угля использовался калориметр ИКА С 6000 (Германия), оснащенный термостатом ИКА RC 2 basic (Германия). В эксперименте применялись пробы бурого угля, березового луба и их смесей с массовым содержанием угля 90 %, 75 %, 50 %, 25 % и 10 %. Все образцы предварительно измельчались в порошок с размером частиц от 0,1 до 1 мм и взвешивались на аналитических весах Ohaus Explorer EX324/AD (США) с точностью до 0,1 мг. Термостат поддерживал температуру воды в калориметре постоянной до начала эксперимента, в ходе которого в калориметрической бомбе, погруженной в водяную рубашку, сжигалось известное количество пробы в кислородной среде (кислород ВЧ 5.0 ТУ 2114–006–37924839–2016 (ПТК «Криоген», Россия) объемная доля O_2 не менее 99,999 %). Результат измерения низшей теплоты сгорания основывался на изменении температуры воды в калориметре после сгорания топлива и известной теплоемкости всей системы. Перед началом эксперимента калориметр был откалиброван с использованием образца эталонного вещества. Эталонным веществом служила бензойная кислота Национального бюро стандартов (NBS-Standard Sample 39 J) с гарантированной теплотой сгорания. Для получения достоверных экспериментальных данных исследовались по три образца каждой пробы. Статистическая обработка данных калориметрии включала в себя определение среднего значения по трем измерениям и вычисление стандартного отклонения с помощью пакета анализа данных Microsoft Excel 2021.

Результаты и обсуждение

Термогравиметрия. Полученная термогравиметрическая (ТГ) кривая разложения берёзового луба, изображённая на рис. 1А, отражает последовательность физических и химических процессов, происходящих при нагревании. На начальной стадии (до 230 °C) идёт процесс дегидратации, во время которого влага, находящаяся в лубе, испаряется [18]. В данной фазе наблюдается постепенное уменьшение массы образца. Далее следует основной этап (230–550 °C), при котором начинается интенсивное термическое разложение органических компонентов луба. Этот процесс включает в себя пиролиз, термодеструкцию целлюлозы, гемицеллюлозы и других органических соединений, присутствующих в лубе [18]. При дальнейшем нагревании образца (от 550 °C) поведение кривой ТГ зависит от концентрации кислорода: при концентрации кислорода 20 об.% кривая стабилизируется, при меньших же концентрациях наблюдается затягивание процесса на стадии разложения остатков выделившихся летучих веществ и связанного углерода [19]. Средняя величина зольного остатка по окончании эксперимента составила 1,66 % для кислородной среды, в бескислородной среде остаток массы составил 24,19 %.

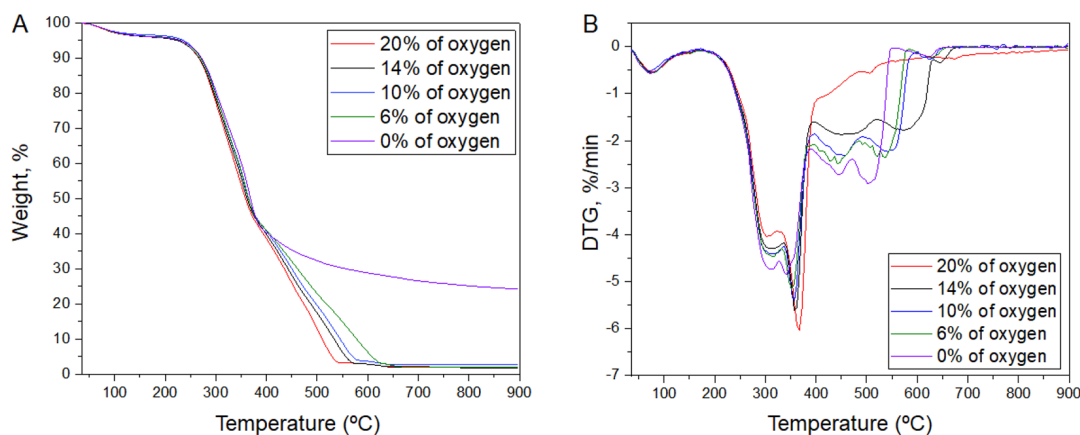


Рис. 1. Термическое разложение березового луба при различном содержании кислорода: А – ТГА, В – ДТГ
 Fig. 1. Thermal decomposition of birch bark at different oxygen concentration: (A – TGA, B – DTG)

Полученная дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) кривая, изображённая на рис. 1В, также свидетельствует о том, что процесс разложения берёзового луба делится на три этапа: от температуры начала исследования до 230 °С, от 230 до 550 °С и от 550 °С до температуры окончания исследования. Наблюдаемый на кривой пик, соответствующий максимальной скорости термической деструкции, лежит в температурном диапазоне 350–370 °С.

Увеличение концентрации кислорода в исследуемой среде влияет на интенсивность протекания основного этапа разложения (230–550 °С), а также на процессы, связанные с догоранием углеродного остатка: увеличение концентрации кислорода приводит к интенсификации термического разложения берёзового луба и его завершению при более низких температурах относительно реакций, протекающих при низкой концентрации кислорода. При этом вне зависимости от концентрации кислорода все процессы практически завершаются при достижении 700 °С.

На рис. 2 представлены ТГ- и ДТГ-кривые процесса термического разложения бурого угля при различных концентрациях кислорода в атмосфере. По полученным изображениям кривых можно установить, что процесс термического разложения углей делится на три стадии. Первая стадия представлена преимущественно выделением свободной воды и небольшого количества летучих газов. Вторая стадия включает в себя разложение основной части летучих газов, содержащихся в исследуемом образце, а также горением связанного углерода. На последней стадии главным образом протекает процесс выгорания.

На первой стадии (до 280 °С) кривые, соответствующие разным концентрациям кислорода в атмосфере, накладываются друг на друга. Из этого можно заключить, что протекание процессов дегидратации и начальной дегазации углей (выделение CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 и N_2) [18] слабо зависит от концентрации кислорода в атмосфере. Помимо этого, при сопоставлении ТГ- и ДТГ-кривых для луба и угля стоит отметить, что величина малого пика на ДТГ-кривой угля, соответствующая температуре 100 °С, практически в два раза выше, чем у луба. В результате полного испарения воды пробы луба теряют в среднем 5 % массы, тогда как уменьшение массы угольных навесок составляют в среднем ~10 %, что говорит о большем влагосодержании об-

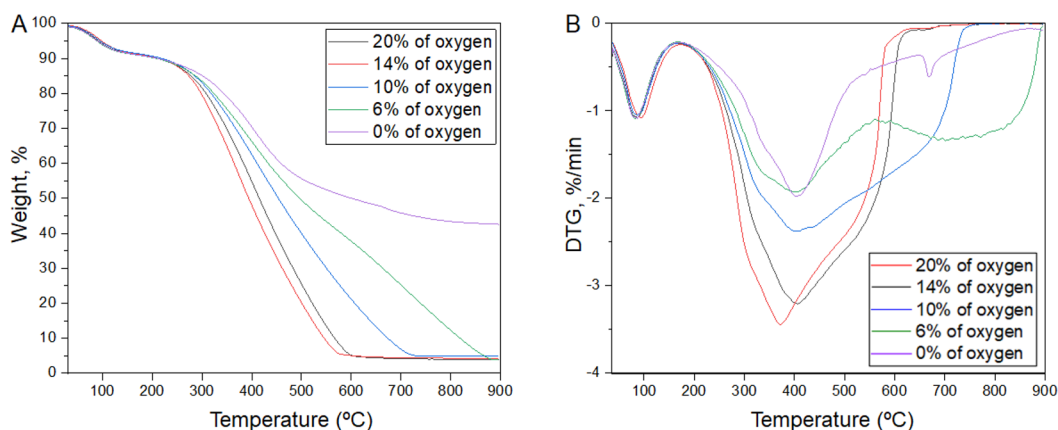


Рис. 2. Термическое разложение бурого угля при различном содержании кислорода: А – ТГА, В – ДТГ
 Fig. 2. Thermal decomposition of lignite coal at different oxygen concentration: (A – TGA, B – DTG)

разцов бурого угля, использованных в эксперименте, следовательно, в процессе горения бурого угля затрачивается больше энергии на испарение воды.

На второй стадии (от 280 до 550 °C) разница протекания процессов горения при разных концентрациях кислорода в атмосфере становится заметной: с ростом концентрации кислорода наблюдается сдвиг ТГ- и ДТГ-кривых в сторону меньших температур. Кроме того, увеличение концентрации кислорода интенсифицирует процесс термической деструкции (см. рис. 2В). Также на ДТГ-кривой обнаруживается сдвиг пика, соответствующего максимальной скорости потери массы образца в процессе разложения: если при пиролизе и концентрациях кислорода в атмосфере менее 20 об.% пик скорости потери массы приходится на 410 °C, то при концентрации кислорода 20 об.% пик сдвигается до 370 °C. Данное явление можно связать с тем, что повышение концентрации кислорода уменьшает температуру воспламенения (см. табл. 2). При этом в первую очередь уменьшается температура воспламенения летучих веществ, выделяемых углём. После чего тепло, высвобождаемое летучими веществами при горении, приводит к большему выделению газов из угля, которые также подвергаются разложению. Благодаря этому воспламенение связанного углерода, представленного в угле липтинитом и инертинитом [20], происходит при заметно более низкой температуре, чем при концентрациях кислорода менее 20 об.%.

На третьей стадии, стадии выгорания, на кривых, соответствующих концентрациям кислорода 10, 14 и 20 об.%, не происходит видимых изменений. Можно предположить, что при других концентрациях кислорода масса образца перестаёт уменьшаться при более высоких температурах. При этом при концентрациях кислорода менее 10 об.% явно наблюдается затягивание процесса разложения вплоть до высоких температур (до 700 °C).

Было показано, что увеличение концентрации кислорода приводит к интенсификации процесса горения и, соответственно, к уменьшению остаточной массы [21]. Так, например, в отсутствие кислорода остаточная масса при 900 °C составила 42,5 % от изначальной, в то время как среднее значение зольного остатка в кислородной среде не превышало 4,55 % от изначальной массы навески.

Таблица 1. Результаты расчёта характеристических индексов процесса горения частиц луба (менее 0,8 мм) в зависимости от концентрации кислорода в атмосфере (об.%)

Table 1. Results of calculation of the characteristic combustion indexes of bark particles (less than 0.8 mm) depending on the oxygen concentration in the atmosphere (vol.%)

Концентрация кислорода, об. %	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	Δt , мин	$(dw/dt)_{\max}, \%/ \text{мин}$	$D_i \cdot 10^{-5}$	$C \cdot 10^{-5}$	$C_b \cdot 10^{-3}$	$S \cdot 10^{-8}$
20	256	366	420	33,3	4,44	3,76	3,60	5,78	11,0
14	263	361	461	35,9	4,40	3,55	3,45	4,57	8,86
10	263	356	485	39,3	4,31	3,45	3,40	3,93	8,03
6	263	353	496	42,4	4,04	3,40	3,34	2,75	6,73

Таблица 2. Результаты расчёта характеристических индексов процесса горения частиц бурого угля (менее 0,2 мм) в зависимости от концентрации кислорода в атмосфере (об.%)

Table 2. Results of calculation of the characteristic combustion indexes of lignite coal particles (less than 0.2 mm) depending on the oxygen concentration in the atmosphere (vol.%)

Концентрация кислорода, об. %	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	Δt , мин	$(dw/dt)_{\max}, \%/ \text{мин}$	$D_i \cdot 10^{-5}$	$C \cdot 10^{-5}$	$C_b \cdot 10^{-3}$	$S \cdot 10^{-8}$
20	277	372	546	33,2	3,46	2,29	1,14	6,95	5,49
14	288	399	571	35,9	3,21	1,95	1,02	3,24	3,43
10	288	402	652	48,0	2,36	1,26	0,75	1,14	1,65
6	288	405	754	63,7	1,93	0,89	0,61	0,59	0,91

Примечание: T_i – температура воспламенения, $T_{\max}$ – температура, при которой наблюдается максимальная скорость потери массы (при скорости нагрева 10°C в минуту), $T_{b/o}$ – температура выгорания, Δt – время выгорания, $(dw/dt)_{\max}$ – максимальная скорость потери массы, D_i – индекс воспламенения, C – индекс воспламеняемости, $C_{b/o}$ – индекс выгорания, S – комплексный индекс горения.

Note: T_i – ignition temperature, $T_{\max}$ – temperature at which the maximum mass loss rate is observed (at a heating rate of 10°C per minute), $T_{b/o}$ – burnout temperature, Δt – burnout time, $(dw/dt)_{\max}$ – maximal mass loss rate, D_i – ignition index, C – flammability index, $C_{b/o}$ – burnout index, S – complex burning index.

Определение характеристических индексов процесса горения. В процессе термогравиметрического анализа одновременно регистрировались убыль массы, время и температуры, которые использовались для составления профиля термического разложения. Из полученных данных определялись тепловые параметры, включавшие температуру воспламенения T_i , температуру выгорания $T_{b/o}$ и пиковую температуру $T_{\max}$, для описания характеристик процесса горения. Эти параметры отражают тепловое поведение органического вещества в процессе термического разложения и определяют окончание горения или выгорание. Данные параметры были определены методом, описанным в статье [22].

Температура воспламенения T_i – наименьшая температура вещества, при которой пары над поверхностью горючего вещества выделяются с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение. Температура выгорания $T_{b/o}$ была определена как температура, при которой профиль ДТГ достигает точки перегиба кривой после основного этапа разложения [22], в то время как пиковая температура $T_{\max}$ соответствует температуре при максимальной скорости потери веса. На основе выявленных параметров были определены характеристические индексы процесса термического разложения согласно

формулам, представленным в работе [23]. Значения индексов горения березового луба при различных концентрациях кислорода в атмосфере приведены в табл. 1, для бурого угля – в табл. 2.

Индекс воспламенения D_i определялся из следующего уравнения:

$$D_i = \frac{(dw/dt)_{max}}{T_i \times T_{b/o}},$$

где $(dw/dt)_{max}$ – максимальная скорость убыли массы. T_i – температура воспламенения, а $T_{b/o}$ – соответствующая температура выгорания.

Индекс воспламенения D_i отражает способность топлива к воспламенению. Чем он выше, тем легче воспламеняется топливо. Проводя анализ полученных значений индекса воспламенения для луба и для угля, можно наблюдать, что увеличение доли кислорода в системе оказывает более интенсивный эффект на процесс горения угля, чем на процесс горения луба: изменение индекса воспламенения для системы с углём при увеличении концентрации кислорода от 6 до 20 % об. – от $0,89 \cdot 10^{-5}$ до $2,29 \cdot 10^{-5}$. Для луба же данный показатель при тех же изменениях концентрации кислорода в системе изменяется от $3,40 \cdot 10^{-5}$ до $3,76 \cdot 10^{-5}$.

Также для оценки процессов горения угля и луба в атмосфере кислорода был рассчитан индекс воспламеняемости C . Индекс воспламеняемости C определялся из уравнения:

$$C = \frac{(dw/dt)_{max}}{T_i^2}.$$

Индекс воспламеняемости указывает на тенденцию изменения кривой ТГ от точки воспламенения до максимальной скорости потери массы и характеризует реакционную способность исследуемого образца в момент воспламенения, его горючесть. Чем больше индекс воспламеняемости, тем больше горючесть топлива в данных условиях. Согласно результатам расчётов, представленных в табл. 1 и 2, увеличение концентрации кислорода в обеих системах (угля и луба) приводит к увеличению горючести обоих образцов. При этом процесс горения угля, как и в случае с индексом воспламенения, более чувствителен к содержанию кислорода в атмосфере. Значения индекса воспламеняемости для него при изменении концентрации кислорода от 6 до 20 об.% варьируются от $0,61 \cdot 10^{-5}$ до $1,14 \cdot 10^{-5}$. Для луба же данный показатель, при тех же условиях, изменяется от $3,40 \cdot 10^{-5}$ до $3,76 \cdot 10^{-5}$.

Индекс выгорания $C_{b/o}$, значения которого представлены в табл. 1 и 2, является характеристикой степени выгорания исследуемых образцов берёзового луба и бурого угля и определялся согласно уравнению:

$$C_{b/o} = \frac{f_1 \times f_2}{\tau_0},$$

где $f_1 = (m_0 - m_1)/\Delta t$ – отношение изменения масс образца до и после воспламенения, зависящая от состава и качества топлива; $f_2 = (m_0 - m_2)/\Delta t$ – скорость изменения массы после выгорания; τ_0 – время выгорания; m_0 – первоначальная масса навески, m_1 – масса навески в момент воспламенения, m_2 – масса навески в момент выгорания, $\Delta t = m_2 - m_1$.

$C_{b/o}$ сочетает в себе факторы влияния устойчивости горения топлив и выгорания в пламени: чем больше его значение, тем лучше характеристики горения топлива.

Для обоих видов топлива наблюдается значительное увеличение индекса выгорания при увеличении доли кислорода в системе, что также подтверждается представленными на рис. 1 и 2 ТГА- и ДТГ-кривыми: чем больше концентрация кислорода, тем раньше наступает выгорание, то есть температура момента выгорания топлива уменьшается.

Комплексный индекс горения S является обобщенной характеристикой процесса горения. Его величиной можно оценить активность процесса горения исследуемого образца. Более высокое значение S указывает на лучшие характеристики горения образцов. Комплексный индекс горения S определялся согласно уравнению:

$$S = \frac{(dw/dt)_{\max} \times (dw/dt)_{\text{mean}}}{T_i^2 \times T_{b/o}},$$

где $(dw/dt)_{\text{mean}}$ – средняя скорость горения.

По рассчитанным и представленным в табл. 1 и 2 комплексным индексам горения луба и угля можно сделать вывод, что процесс горения берёзового луба протекает активнее, чем процесс горения бурого угля. При этом в обоих случаях увеличение доли кислорода в системе приводит к интенсификации процесса горения.

Результаты расчёта характеристических индексов процесса горения частиц луба (менее 0,8 мм) в зависимости от концентрации кислорода в атмосфере (об.%) приведены в табл. 1.

Результаты расчёта характеристических индексов процесса горения частиц бурого угля (менее 0,2 мм) в зависимости от концентрации кислорода в атмосфере (об.%) приведены в табл. 2.

Сравнивая результаты оценки индексов горения луба и угля (таблицы) по данным термогравиметрии, полученным при одинаковых условиях, можно отметить, что комплексный индекс горения для луба в 2 и более раз выше, чем для угля. Индексы воспламенения и выгорания хоть и сравнимы с подобными индексами у луба, но имеют меньшую чувствительность к концентрации кислорода в атмосфере. При этом индекс воспламеняемости в три раза выше, а значит, частицам луба значительно легче воспламениться в потоке, чем частицам угля. По результатам анализа индексов горения, приведенных в таблицах, можно сделать вывод о том, что использование березового луба в качестве топлива предпочтительнее, чем бурого угля. Однако данное утверждение является преждевременным, поскольку индексы горения не отражают теплотворной способности рассматриваемых видов топлива.

Калориметрические исследования. Для оценки удельного энергосодержания исследуемых топлив были проведены эксперименты по определению низшей теплоты сгорания образцов березового луба и бурого угля, а также их смесей. Результаты калориметрического исследования представлены на рис. 3. На графике по оси абсцисс приведена массовая концентрация бурого угля в пробе, по оси ординат – низшая теплота сгорания исследуемых смесей в Дж/г. Планками погрешностей показано стандартное отклонение.

Как видно из графика, в диапазоне массового распределения компонентов с содержанием угля от 0 до 1 изменение низшей теплоты сгорания подчиняется линейному закону ($y = 707,79x + 17492$). Этот фактор является положительным с точки зрения математического моделирования процессов горения и подбора технологических режимов использования таких смесей при проектировании топочного оборудования энергогенерирующих установок. Как

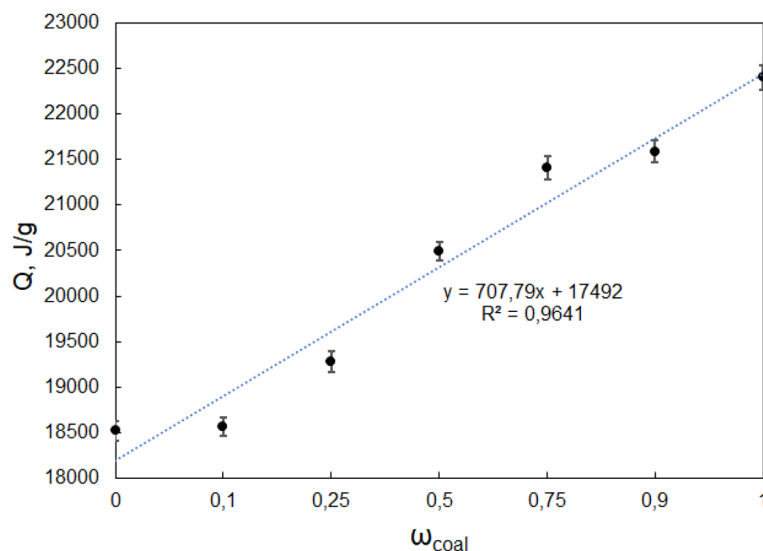


Рис. 3. Зависимость нижней теплоты сгорания смеси частиц березового луба и бурого угля от массовой концентрации угля в пробе: Q – низшая теплота сгорания, Дж/г; ω_{coal} – массовая концентрация угля

Fig. 3. Dependency of the lower heating value of birch bark/lignite coal blends on coal mass fraction: Q – lower heating value, J/g; ω_{coal} – mass concentration of lignite coal in probe

видно из рис. 3, калорийность бурого угля в среднем на ~17,3 % выше, чем у березового луба, в то же время 25 % добавка биоорганического сырья снижает общую теплотворную способность смеси на ~4,4 %, что можно считать незначительным. Таким образом, использование топливных композитов на основе бурого угля и берёзового луба является перспективным для сжигания на промышленных энергогенерирующих объектах без каких-либо затрат на модернизацию и переоснащение топочного оборудования, например на котельных, использующих слоевой метод сжигания бурого угля. Кроме того, это позволит улучшить характеристики воспламенения бурого угля, снизить количество образовавшейся золы и увеличить экологические характеристики объектов энергетики.

Заключение

В данной работе с использованием методов термогравиметрического и калориметрического анализа были выполнены исследования, позволившие установить основные характеристики процессов горения берёзового луба и бурого угля. По данным термического разложения луба видно, что концентрация кислорода в атмосфере в большей степени сказывается на процессах, связанных с догоранием углеродного остатка при температурах выше 400 °C. При этом, вне зависимости от концентрации кислорода, все процессы практически завершаются до 700 °C. Процессы же разложения угля сильно зависят от состава атмосферы, в частности от содержания кислорода, затягиваясь вплоть до высоких температур (выше 700 °C) уже при концентрации кислорода в 10 об.%

В результате калориметрического исследования была установлена линейная зависимость величины теплоты сгорания от концентрации частиц бурого угля в смеси с берёзовым лубом. Данная зависимость является полезным инструментом в условиях, когда необходимо

оптимизировать процесс горения топливных пеллет и бурого угля путём подбора, подходящего для поставленных целей и оборудования технологического процесса изготовления. Согласно полученным данным, можно предположить, что совместное сжигание частиц берёзового луба и бурого угля приведёт к синергетическому эффекту: добавка топливных пеллет в качестве присадки позволит повысить характеристики горения бурого угля, снизить количество образованной золы на единицу произведенной энергии без потери теплотворной способности.

Исследования, проведенные в данной работе, являются важным шагом к более эффективному и экологически устойчивому использованию берёзового луба и бурого угля в топливной промышленности.

Список литературы / References

- [1] Nussbaumer T. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy & Fuels* 2003, 17, 1510–1521
- [2] Dornburg V., Faaij A.P.C. Efficiency and economy of wood-fired biomass energy systems in relation to scale regarding heat and power generation using combustion and gasification technologies. *Biomass Bioenergy* 2001, 21, 91–108
- [3] Zyryanov M., Syromyatnikov S. Development of activities to improve the efficiency of processing of phy-togenous industrial waste. *Forestry Engineering Journal* 2019, 9, 164–171
- [4] Baxter L. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel* 2005, 84, 1295–1302
- [5] Robinson A.L., Rhodes J. S., Keith D. W. Assessment of Potential Carbon Dioxide Reductions Due to Biomass–Coal Cofiring in the United States. *Environ Sci Technol* 2003, 37, 5081–5089
- [6] Andersson K., Johansson R., Johnsson F., Leckner B. Radiation Intensity of Propane-Fired Oxy-Fuel Flames: Implications for Soot Formation. *Energy & Fuels* 2008, 22, 1535–1541
- [7] Zentou H., Rosli N.S., Wen C.H. Abdul Azeez K. Gomes C., The Viability of Biofuels in Developing Countries: Successes, Failures, and Challenges. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 2019, 38, 173–182
- [8] Sahu S.G., Chakraborty N., Sarkar P. Coal–biomass co-combustion: An overview, Renewable and Sustainable. *Energy Reviews* 2014, 39, 575–586
- [9] Gilbert P., Ryu C., Sharifi V., Swithenbank J. Effect of process parameters on pelletisation of herbaceous crops. *Fuel* 2009, 88, 1491–1497
- [10] Laschi A., Marchi E., González-García S. Environmental performance of wood pellets' production through life cycle analysis. *Energy* 2016, 103, 469–480
- [11] Александров Н. П., Андросов Ю. А., Соколов Д. А., Охлопкова М. К., Спиридонова А. В., Тарабукина О. К. Исследование технологии получения пеллетов. *Научно-Технический Вестник Поволжья* 2020. Т. 12, С. 85–87 [Aleksandrov N.P., Androsov Iu. A., Sokolov D.A., Okhlopkova M.K., Spiridonova A.V., Tarabukina O.K. Study of pellet production technology. *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region* 2020, 12, 85–87 (In Russ.)]
- [12] Mock C., Lee H., Choi S., Yang W., Manovic V. Burning characteristics of single particles of coal and wood mixtures for co-firing in an upward-flowing hot gas stream. *Fuel Processing Technology* 2017, 163, 20–34

- [13] Gil M. V, Casal D., Pevida C., Pis J.J., Rubiera F. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion. *Bioresour Technol* 2010, 101, 5601–8
- [14] Liu X., Chen M., Yu D. Oxygen enriched co-combustion characteristics of herbaceous biomass and bituminous coal. *Thermochim Acta* 2013, 569, 17–24
- [15] Yuzbasi N.S., Selçuk N. Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR. *Fuel Processing Technology* 2011, 92, 1101–1108
- [16] Haykiri-Acma H., Yaman S. Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: a Turkish case study. *Waste Manag* 2008, 28, 2077–84
- [17] Coats A.W., Redfern J.P. Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst* 1963, 88, 906
- [18] Bampenrat A., Sukkathanyawat H., Seangwattana T. Coal/biomass co-combustion investigation by thermogravimetric analysis. *E 3S Web of Conferences* 2021, 302, 01002
- [19] Xu X., Pan R., Chen R. Combustion Characteristics, Kinetics, and Thermodynamics of Pine Wood Through Thermogravimetric Analysis. *Appl Biochem Biotechnol* 2021, 193, 1427–1446
- [20] Гамов М. И., Наставкин А. В., Труфанов А. В., Шарова Т. В. Генетические особенности рудоносности бурых углей Приморья. *Известия Вузов. Северо-Кавказский Регион. Серия: Естественные Науки* 2012, 4, 93–97 [Gamov M. I., Nastavkin A. V., Trufanov A. V., Sharova T. V. Genetic features of ore content of brown coals of Primorye. *Izvestiya Vuzov. Severo-Kavkazskii Region. Natural Science* 2012, 4, 93–97 (In Russ.)]
- [21] Yu D., Chen M. Oxygen enriched co-combustion of biomass and bituminous coal. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2016, 38, 994–1001
- [22] Lu H. Y., Tian Y. J., Xu D. P. Effect of fractional extraction on the combustion characteristics of four Chinese coals. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 2018, 40, 1–8
- [23] Song C. Z., Wen J. H., Li Y. Y., Dan H., Shi X. Y., Xin S. Thermogravimetric Assessment of Combustion Characteristics of Blends of Lignite Coals with Coal Gangue. In: *Proceedings of the 3rd Annual International Conference on Mechanics and Mechanical Engineering (MME 2016)*, Atlantis Press 2016, 490–495