2025 18 (1)

Chemistry

Journal of Siberian Federal University

Журнал Сибирского федерального университета Химия

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

2025 18(1)

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

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

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

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

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

Главный редактор: *Б.Н. Кузнецов*. Редактор *А.В. Прохоренко*. Корректор *Т.Е. Бастрыгина*. Компьютерная верстка *Е.В. Гревцовой* № 1. 26.03.2025. 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 20.03.2025. Формат 60х90/8. Усл. печ. л. 12,7. Уч.-изд. л. 12,2. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 23378. 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. Sobyanin, 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

Vladimir G. Bondaletov, Liudmila I. Bondaletova, Nguyen Van Thanh and Anna V. Bondaletova Properties of Modified Petroleum Resins Based on Various Fractions of Liquid Pyrolysis Products
Maria A. Gusakova, Sergey S. Khviyuzov, Konstantin G. Bogolitsyn and Nina A. Samsonova Distribution of Phenolic Redox-Components of Siberian Larch of the European North of Russia
Yulianna G. Borisova, Airat I. Musin, Gul'nara Z. Raskil'dina, Rimma M. Sultanova and Simon S. Zlotskii Synthesis of New α-phenylacrolein Dibutoxyacetal Derivatives
Pavel S. Bobrov, Daniil A. Olchev, Ekaterina E. Vishnyakova and Georgii A. Suboch Synthesis of Novel 4-Fluorophenyl-Substituted Carbocyclic and Heterocyclic Compounds
Elena V. Borodina, Vladimir N. Losev and Aleksandr S. Samoilo Sorption Isolation of Chromium(VI) by Silica Gel Based Anionexchenger Using Mobile Dynamic Preconcentration Setup
Mikhail V. Pavlov, Olga V. Shabanova, Vyacheslav F. Pavlov and Aleksey V. Lineytsev Use of Ultrabasic Dunite Rocks in the Synthesis of Glass Crystalline Materials
Svetlana A. Gerk, Yuliya A. Nashchekina and Olga A. Golovanova Study of Resorption and Cytotoxicity of Composites Based on Carbonate Hydroxyapatite and High Molecular Weight Hyaluronic Acid <i>in Vitro</i>
Irek I. Mukhamatdinov, Zalina T. Abdrakhimova, Rezeda E. Mukhamatdinova and Aleksey V. Vakhin In-Situ Transformation of High-Viscosity Oil in the Presence of Nickel Tallate Under Hydrothermal Conditions
Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, Timofey G. Lyubushkin, Alexey V. Nistratov and Alexander A. Kurilkin Oxidation-Adsorption Method of Wastewater Treatment from Synthetic Dyes
Elena A. Kobunova, Irina M. Tsenter, Svetlana A. Popova, Galina G. Matafonova and Valeriy B. Batoev Generation of Radicals in the Persulfate System Using Single- and Dual-Frequency Ultrasound
Georgiy V. Vasil'ev, Lyubov T. Denisova, Natalia V. Belousova, Valeriy V. Ryabov and Victor M. Denisov Heat Capacity and Thermodynamic Properties of LiInGeO ₄ Germanate
Victoria S. Tazetdinova, Svetlana A. Popova, Galina G. Matafonova and Valeriy B. Batoev Piezo-Photocatalytic Degradation of Carbamazepine in Water Using ZnO Microparticles
Sergei V. Baryshnikov, Valery M. Kirilets, Valentin V. Sychev, Yuriy A. Trotsky, Anatoly M. Zhizhaev, Yaroslav I. Ageev and Boris N. Kuznetsov The Effect of Catalyst V/zeolite KN-30 on Formic Acid Yield in the Process of Oxidative Hydrolysis of Hemicellulose Oligosaccharides Obtained by Hydrothermal Treatment of Aspen Wood
Mekhrob R. Sholidodov, Lyubov K. Altunina, Anastasiya R. Saidentsal, Vladimir V. Kozlov and Vladimir A. Kuvshinov Synthesis and Study of New Deep Eutectic Solvents on the Principles of Green Chemistry Based on Pentaerythritol, Choline Chloride and Urea
Diana I. Nemkova, Svetlana V. Saikova, Anton E. Krolikov and Anastasiya A. Marchenko Effect of Alkaline Precipitation Parameters on the Properties of Magnetic NiFe ₂ O ₄ Nanoparticles for Therapeutic Applications

содержание

В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, Нгуен Ван Тхань, А.В. Бондалетова	
Свойства модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза	
М.А. Гусакова, С.С. Хвиюзов, К.Г. Боголицын, Н.А. Самсонова	
Распределение фенольной редокс-компоненты лиственницы сибирской Европейского Севера Росси	^{ан} 15
Ю.Г. Борисова, А.И. Мусин,	
Г.Э. Раскильдина, Р.М. Султанова, С.С. Элотскии Синтер новых посирволных либутоксириеталя (Сефенилакоолегина	26
п. с. вооров, д. А. Ольчев, с. с. вишнякова, г.А. Субоч Синтез ранее неизвестных 4-фторфенилзамещённых карбо- и гетероциклических соединений	
Е.В.Бородина, В.Н. Лосев, А.С. Самойло	
Сорбционное выделение хрома(VI) анионообменником на основе силикагеля	
с использованием переносной системы динамического концентрирования	
М.В. Павлов, О.В. Шабанова, В.Ф. Павлов, А.В. Линейцев	
Применение ультраосновных дунитовых пород в синтезе стеклокристаллических материалов	
С.А. Герк, Ю.А. Нащекина, О.А. Голованова	
Исследование резорбируемости и цитотоксичности композитов	
на основе карбонатгидроксиапатита и высокомолекулярной гиалуроновой кислоты in vitro	
И.И. Мухаматдинов, Э.Т. Абдрахимова, Р.Э. Мухаматдинова, А.В. Вахин	
Внутрипластовое преобразование высоковязкой нефти в присутствии таллата никеля	
в гидротермальных условиях	74
Со Вин Мьинт, Зо Е Наинг, Т. Г. Любушкин,	
А.В. Нистратов, А.А. Курилкин	
Окислительно-адсорбционный метод очистки сточных вод от синтетических красителей	
Е.А. Кобунова, И.М. Центер,	
С. А. Попова, Г. Г. Матафонова, В. Б. Батоев	
Генерация радикалов в персульфатной системе одно- и двухчастотным ультразвуком	
Г.В. Васильев, Л.Т. Денисова,	
Н.В. Белоусова, В.В. Рябов, В.М. Денисов	405
I еплоемкость и термодинамические свойства германата LiInGeO ₄	
В. С. Тазетдинова, С.А. Попова,	
Г. Г. Матафонова, В. Б. Батоев	442
I Іьезофотокаталитическая деструкция карбамазепина в воде с использованием микрочастиц ZnO	
С. В. Барышников, В. М. Кирилец, В. В. Сычев,	
Ю.А. Гроцкий, А.М. Мижаев, Л.И. Агеев, Б.Н. Кузнецов	
окислительного гидоодиза геминеллодозных одигосахаондов, полученных гидоотеомальной	
облаботкой доевесины осины	
м. Р. Шолидодов, Л. П. Алтунина, А. Р. Сайленцаль, В. В. Козлов, В. А. Кувшинов	
Синтез и исследование новых глубоких эвтектических растворителей	
на принципах зеленой химии на основе пентаэритрита, хлорида холина и карбамида	
Д.И. Немкова, С.В. Сайкова, А.Е. Кроликов. А.А. Марченко	
Влияние реакционных параметров щелочного осаждения на свойства магнитных	
терапевтических наночастиц NiFe ₂ O ₄	

EDN: BPSTSW

УДК 678.686.043.93:665.642

Properties of Modified Petroleum Resins Based on Various Fractions of Liquid Pyrolysis Products

Vladimir G. Bondaletov, Liudmila I. Bondaletova*, Nguyen Van Thanh and Anna V. Bondaletova

National Research Tomsk Polytechnic University Tomsk, Russian Federation

Received 22.12.2023, received in revised form 06.12.2024, accepted 16.01.2025

Abstract. This article addresses the use of aliphatic, cycloaliphatic and aromatic petroleum resins obtained by radical (thermal and initiated) and ionic polymerization of unsaturated compounds of various fractions of liquid pyrolysis products as starting materials for modification by nitration with nitric acid and subsequent reduction with iron in the presence of hydrochloric acid.

It has been established that nitration of petroleum resins leads to the appearance of nitro-, nitrate-, carbonyl and carboxyl groups in the polymer chain. Further modification of petroleum resins allows the introduction of amino groups into the composition of resins and significantly improves the performance characteristics of coatings based on the obtained resins: hardness, adhesion, and bending and impact strength.

Keywords: petroleum resin, fractions of liquid pyrolysis products, modification, nitration, reduction, coatings.

Citation: Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Nguyen Van Thanh, Bondaletova A.V. Properties of Modified Petroleum Resins Based on Various Fractions of Liquid Pyrolysis Products. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 5–14. EDN: BPSTSW



© 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: bondli@tpu.ru

Свойства модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза

В. Г. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, Нгуен Ван Тхань, А. В. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет Российская Федерация, Томск

Аннотация. Рассмотрено использование алифатических, циклоалифатических и ароматических нефтеполимерных смол, полученных радикальной (термической и иницированной) и ионной полимеризацией непредельных соединений различных фракций жидких продуктов пиролиза, в качестве исходных для проведения модификации нитрованием азотной кислотой и последующим восстановлением железом в присутствии соляной кислоты. Установлено, что нитрование нефтеполимерных смол приводит к появлению нитро-, нитрат-, карбонильных и карбоксильных групп в составе полимерной цепи. Дальнейшая модификация НПС позволяет ввести аминогруппы в состав НПС и значительно улучшить эксплуатационные характеристики покрытий на основе полученных смол: твёрдость, адгезию, прочность при изгибе и при ударе.

Ключевые слова: нефтеполимерная смола, фракции жидких продуктов пиролиза, модификация, нитрование, восстановление, покрытия.

Цитирование: Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Нгуен Ван Тхань, Бондалетова А.В. Свойства модифицированных нефтеполимерных смол на основе различных фракций жидких продуктов пиролиза. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 5–14. EDN: BPSTSW

Introduction

Highly aggressive operating environments are one of the main reasons for premature failure of industrial equipment [1].

To protect metals from corrosion in various aggressive aqueous environments, paint coatings and inorganic and organic corrosion inhibitors are used. The use of corrosion inhibitors is one of the most effective ways to combat metal corrosion. Corrosion inhibitors are designed to reduce the aggressiveness of gas and electrolytic medium, as well as to prevent active contact of the metal surface with the environment.

Currently, there are many different substances that can be used as inhibitors to block the corrosion process on the surface of metal objects [2].

Inorganic corrosion inhibitors include phosphates, bichromates, chromates, polyphosphates, nitrites, silicates, molybdates, etc. These are generally oxidizing inorganic substances that provide a protective film on the metal surface. This type of protection is considered very effective [3, 4].

Organic corrosion inhibitors slow down cathodic and anodic reactions. Most often used are aliphatic and aromatic compounds that have nitrogen, sulfur and oxygen atoms in their composition. Amines are

used as inhibitors of iron corrosion in acids and aqueous media. Thiols (mercaptans), organic sulfides and disulfides show stronger inhibitory effect than amines. Organic acids and their salts are used as inhibitors of iron corrosion in acids, oils and electrolytes, as well as inhibitors of the hydrogenation process. The presence of amino- and hydroxyl- groups in organic acids improves their protective properties.

Electrophilic substituents that increase the positive charge on the adsorption center should facilitate the adsorption of molecules on a negatively charged surface and reduce corrosion, but they often increase it, which is explained by the peculiarities of hydrogen evolution on the metal.

Electron-donating molecules have a lower ionization potential, a larger negative charge on the nitrogen atom of the active center, and a more positive charge on the hydrogen atom in the protonated form and should be better inhibitors due to the formation of strong coordination or hydrogen bonds with the metal surface [5].

In terms of production volume, corrosion inhibitors are much inferior to paint coatings or protective coatings based on various hydrocarbons (oils, greases). As a rule, the coating does not affect the corrosion mechanism, but only acts as a barrier layer. If the integrity of the paint coating is broken, its protective properties are significantly reduced. However, the use of inhibiting additives in the composition of the paint coating provides sufficient protection of metal surfaces even if the coating itself is destroyed.

It has been established that the mechanism of action of the inhibitory additive depends on the structure of its molecules, the nature of the corrosive environment and the metal [6].

The products of nitration and oxidation process of natural and synthetic oils and resins are widely used as surfactants, detergents and corrosion inhibitors. In the paint and varnish industry, these products are also widely used as anticorrosion additives [7].

Nitrated ceresin and petrolatum have found application in the composition of protective coatings. The authors of [8] showed the possibility of using nitrated mineral oils with calcium stearate and calcium sulfonate as protective compositions.

Mixed corrosion inhibitors are widely spread. For example, work [9] shows the use of nitrated oligomers of ethylene and amides of petroleum acids.

Compositions based on nitro derivatives of C_{12} - $C_{18} \alpha$ -olefins and aminoamides obtained from technical petroleum acids and polyethylene polyamine [10] or nitration products of higher α -olefins and amides or aminoesters obtained from petroleum acids and di- and triethanolamines [11] can be used as an inhibiting mixture. Thus, most of the works propose the joint application of components containing nitro- and amino (amido)-functional groups.

Products based on modified petroleum polymer resins can also be used as anticorrosion additives. Petroleum polymer resins are resins obtained by polymerization of unsaturated compounds of liquid pyrolysis products. The monomer composition of various fractions of liquid pyrolysis products provides the production of aliphatic, aromatic, and cycloaliphatic hydrocarbon resins [12].

However, according to the elemental composition, IR, NMR and UV spectroscopy data, and chemical analysis of functional groups, PR is a statistical copolymer of styrene, as the main monomer in the fractions of liquid pyrolysis products, with other unsaturated compounds of the fractions (α -methylstyrene, vinyltoluene, indene, dicyclopentadiene and their derivatives). A solution of this non-polar polymer in white spirit is the most non-polar film-forming substance of all natural and synthetic boiled oils used.

- 7 -

Great possibilities for using PR can be realized after targeted chemical modification of resins in order to improve their characteristics and expand their areas of application. In connection with this arises the problem of increasing the polarity of PR. Analysis of literature data shows that chemical modification by oxidation, maleinization, addition of unsaturated acids, halogens, and introduction of sulfo groups allows to change the properties of PR and expand the areas of their application by creating weather-resistant materials with improved adhesive and cohesive properties.

Unfortunately, information on the functionalization of resins by nitration and the subsequent reduction of nitro groups to amino groups is limited in the literature.

Therefore, the purpose of this work is the synthesis and characterization of petroleum resins modified by nitration and subsequent reduction of nitrated petroleum resins.

Experimental

Objects of research

Petroleum polymer resins were obtained by polymerization of unsaturated compounds from various fractions of liquid hydrocarbon pyrolysis products: aromatic C_9 , aliphatic C_5 , cycloaliphatic with increased content of dicyclopentadiene DF and broad fraction C_{5-9} containing aliphatic, aromatic and cyclic monomers.

The polymerization of unsaturated compounds of the C₉ aromatic fraction was carried out under the influence of radical type initiators (PR_{C9_IN}), temperature (PR_{C9_T}), and $TiCl_4$ -Al(C_2H_5)₃ catalysts (PR_{C9_ION}). Unsaturated compounds of fractions C₅, DF and C₅₋₉ were polymerized by the ionic mechanism using the $TiCl_4$ -Al(C_2H_5)₃ catalytic system, thereby obtaining the following petroleum polymer resins, respectively: PR_{C5} , PR_{DF} , PR_{C5-9} .

The nitration of all PR was carried out in a three-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a dropping funnel and a reflux condenser according to the following procedure: a 64 % solution of nitric acid (30 % of the weight of resin) was slowly added to a 30–50 % solution of PR in petrol with vigorous stirring at a temperature of 25 °C. When the acid addition was complete, the temperature in the flask was raised to 60 °C and was maintained for 180 minutes. The reaction mass was then washed with water to a neutral medium, the solvent was distilled off and the resin dried to constant weight.

The reduction of the nitrated resin was carried out in a three-necked flask equipped with a mechanical stirrer, a dropping funnel and a reflux condenser, according to the following procedure: iron filings (25 % of the weight of the resin) were added to a 20–30 % solution of nitrated PR in a mixed solvent (solvent and butanol in a ratio of 90:10). Then a 37 % solution of hydrochloric acid (65–70 % of the weight of the iron filings) was added slowly, drop by drop, with stirring and at a temperature of 25 °C. When the acid addition was complete, the temperature was raised to 60 °C and was maintained for 180 minutes. The reaction mass was then washed with water or soda lye until neutral medium, the solvent was distilled off and the resin was dried to a constant weight.

Methods of research

The physicochemical properties of the original and modified resins were determined using standard methods [13].

IR spectra were recorded on a Nicolet 5700 IR-Fourier spectrometer, samples were resin films, spectral range 400–4000 cm⁻¹.

¹H NMR spectra of RP were recorded on an AVANSE AV 300 spectrometer from Bruker with an operating frequency of 300 MHz; HMDS was used as an internal standard.

The softening temperature of PR was determined according to GOST 32054–2013 "Petroleum bitumen. Determination of softening temperature by ring and ball."

Adhesion was determined by the pull-off test – GOST 32299–2013 (ISO 4624: 2002): Paint materials. Pull-off test for adhesion.

The flexural strength of coatings was determined according to GOST R 52740–2007 (ISO 1519–2002) "Paints and varnishes – Bend test (cylindrical mandrel)".

The hardness of the coating was determined by the Knoop method, ISO 6441 "Paints and varnishes – Indentation test (spherical and pyramidal)".

The impact resistance of the coating was determined according to GOST 4765–73 "Pain and lacquer materials. Method of determination impact resistance".

Results and Discussion

Various compounds are used as nitrating agents: nitric acid, a mixture of nitric and sulfuric acids, nitrogen oxides, nitrate salts, etc. In industrial processes, the cheapest and most accessible substances, such as nitric acid, are most often used. The use of nitric acid has the following advantages over other nitrating agents: high efficiency, ease of dosing and availability. However, nitration with nitric acid can be accompanied by oxidation processes and the formation of oxygen-containing insoluble products. Increasing the nitration temperature from 60 to 90 °C leads both to an increase in the content of nitrated products and to a sharp increase in the oxidation rate [14].

The mechanism of the nitration reaction of unsaturated aromatic compounds with the formation of nitro and nitrate groups is given in [15].

$$2HNO_{3} \longrightarrow NO_{2}^{+} + NO_{3}^{-} + H_{2}O$$

$$RC_{6}H_{4}CH \longrightarrow CH_{2} + NO_{2}^{+} \longrightarrow RC_{6}H_{4}CH \longrightarrow CH_{2}NO_{2}$$

$$RC_{6}H_{4}CH \longrightarrow CH_{2}NO_{2} + NO_{3}^{-} \longrightarrow RC_{6}H_{4}CH \longrightarrow CH_{2}NO_{2}$$

$$\downarrow ONO_{2}$$

The resins obtained after nitration of PR (NPR) and subsequent reduction (APR) were studied in comparison with the initial resins (PR) by spectral and chemical methods.

The reduction of nitro groups in NPR was carried out by iron in the presence of hydrochloric acid by the following reaction:

 $R-NO_2$ + 3Fe + 6HCl \longrightarrow $R-NH_2$ + $3FeCl_2$ + $2H_2O$

The results of the elemental composition analysis prove the carried out the nitration process of resins. The elemental composition of initial and modified aromatic resins is given in Table 1. It has been established that simultaneously with the appearance of nitrogen in the resin composition (3.8–4.1 %), the oxygen content also increases (by 10.9–14.8 %).

Figure 1 shows the IR spectra of the initial and modified aromatic resins (PR_{C9_ION} , NPR_{C9_ION}) and resins based on a wide fraction of hydrocarbons (PR_{C5-9} , NPR_{C5-9}).

Element	Elemental composition of aromatic petroleum resins									
	PR _{C9_IN}	NPR _{C9_IN}	PR _{C9_T}	NPR _{C9_T}	PR _{C9_ION}	NPR _{C9_ION}				
С	83,1	68,3	83,5	68,1	81,9	68,8				
Н	6,9	5,1	7,7	4,5	7,0	5,2				
N	0,0	4,1	0,0	3,8	0,0	4,0				
0	10,0	22,5	8,8	23,6	11,1	22,0				

Table 1. Elemental composition of petroleum resins

The presence of intense absorption bands in the region of 1551 cm⁻¹, characteristic of asymmetric valence vibrations of the C–NO₂ bonds, and medium intensity absorption bands in the region of 1350 cm⁻¹, corresponding to symmetric valence vibrations of the C–NO₂ nitro group, confirms the obtaining of nitrated resins. The spectra also contain absorption bands in the region of 1632–1633 cm⁻¹ and 1278–1279 cm⁻¹, characteristic of asymmetric and symmetric valence vibrations of the alkyl nitrate group C–O–NO₂, respectively. As the nitration process deepens, an increase in the intensity of the absorption band of the C–N group valence vibrations in the region of 851–852 cm⁻¹ is observed in the IR spectra.

In addition, in the IR spectra of nitrated PR, an increase in the absorption bands was noticed in the regions of 3428-3433 cm⁻¹ and 1702-1707 cm⁻¹, characteristic of the valence vibrations of the hydroxyl group OH and the carbonyl group C=O, respectively. The weak intensity absorption band in the region at 1074 cm⁻¹ is attributed to the valence vibrations of the C–O bond. The presence of carbonyl and hydroxyl groups in the composition of nitrated resins is explained by the possibility of oxidation of the resins with nitric acid (Fig. 1).

Similar characteristic absorption bands are observed in the IR spectra of other nitrated resins obtained on the basis of the aromatic fractions C_9 (NPR_{C9_T}, NPR_{C9_IN}), the aliphatic fraction C_5 (NPR_{C5}), and the dicyclopentadiene fraction DF (NPR_{DF}).

Analysis of the normalized integral intensity values of 6 types (A, B, C, D, E, F) protons in the ¹H NMR spectra of the initial and modified resins (Table 2) showed that during nitration the number of olefinic (type B) and aromatic (type A) protons in the hydrocarbon chains of the resin (type D, E protons) increased. This fact indicates the possibility of introducing a nitro group into the aromatic rings of monomer units (for example, styrene, vinyltoluene) or the addition of a nitro group to the double bonds of diene monomers (for example, cyclopentadiene). A decrease in the integral intensity of the olefin and methylene protons at the α -position to the double bond (type B, C) also does not exclude the possibility of oxidation at the site of the double bonds.

Spectral methods for studying the reduction products of nitrated petroleum resins, unfortunately, do not give unambiguous results. This is due to the fact that the characteristic absorption bands of the NH₂ group bending vibrations (medium or weak intensity) are in the region of the NO₂ group asymmetric valence vibrations (strong intensity), and the absorption band of the NH₂ group valence vibrations lies in the region of the absorption band of the OH group valence vibrations.

The chemical analysis of the modified resins is in agreement with the results of the spectral studies (Table 3).

The aromatic petroleum polymer resins obtained by the ionic mechanism have the maximum unsaturation (bromine number) and a higher acid number after nitration (Table 3). The ionic mechanism



Fig. 1. IR spectra of PR_{C9_ION} (1a), NPR_{C9_ION} (2a), PR_{C5-9} (1b), NPR_{C5-9} (2b)

Proton type (δ, ppm)	PR _{C9_ION}	NPR_{C9_ION}	$\mathrm{PR}_{\mathrm{DF}}$	NPR _{DF}
A (6,5–7,8) – aromatic ring protons	25,9	23	1,3	1,1
B $(4,5-6,5)$ – olefinic protons	4,5	3,3	10,8	7,5
C $(2,5-4,5)$ – methyl and methylene protons at the α -position to the aromatic ring or at the α -position to the double bond	23,4	22,4	9,8	9,5
D (2,0–2,5) – methine protons of paraffins and naphthenes	12,7	12,4	19,4	19
E $(1,1-2,0)$ – methylene protons of paraffins and naphthenes	22,2	23,4	33,2	35
F $(0,1-1,1)$ – methyl protons	11,3	15,5	25,5	27,9

Table 2. Values of normalized integral proton intensity (%) for initial and nitrated petroleum resins

allows the most complete incorporation into the polymer chain of all the monomers present in the initial fraction of the liquid pyrolysis products; for example, dicyclopentadiene, which is incapable of copolymerisation by the radical mechanism, is copolymerised by the ionic mechanism. Of the remaining resins, the resin obtained from the dicyclopentadiene fraction is noteworthy: the resin is highly unsaturated,

	Р	Properties of aromatic petroleum resins								Properties of aliphatic, cycloaliphatic resins and resins based on a wide fraction of hydrocarbons								
Property	PR_{C9_IN}	NPR _{C9_IN}	$APR_{C9_{IN}}$	PR_{C9_T}	NPR_{C9_T}	$APR_{C9_{-T}}$	PR_{C9_ION}	NPR _{C9_ION}	APR_{C9_ION}	RR _{C5}	NRR _{C5}	ARR_{C5}	RR_{C5-9}	$\rm NRR_{C5-9}$	ARR_{C5-9}	PR_{DF}	NPR_{DF}	APR_{DF}
Bromine number, g Br ₂ /100 g	42	12	13	44	13	14	49	15	16	58	11	12	60	15	15	84	16	17
Acid number, mg KOH/1g	5	12	14	6	14	15	8	17	17	4	8	7	7	9	9	3	6	5
Softening point, °C	104	135	68	110	134	76	76	120	65	75	125	72	70	127	69	79	131	73
Reference		16			16						16			16				

Table 3. Physicochemical properties of initial and nitrated petroleum resins

but both the initial and the nitrated resins are slightly subject to oxidation. All resins after nitration have a high softening point (above 100 °C), which further confirms the introduction of polar nitro groups.

The products of the reduction reaction of nitro groups have close bromine and acid numbers, which indicates the absence of reactions at double bonds. Only the softening temperature changes significantly after the reduction of nitrated resins. The decrease in softening temperature can probably be explained by the possibility of destruction of physical bonds between macromolecules or supramolecular structures of resins under the influence of hydrogen released during reduction.

In order to assess the possibility of using modified resins in film-forming compositions, coatings based on modified PR were obtained and their physical and mechanical characteristics were compared with the properties of coatings based on the initial resins (Table 4). The thickness of the coatings was 30 microns.

It follows from the data of Table 4 that coatings based on nitrated PR have improved hardness, adhesive tear-off strength and impact resistance. The hardness of nitrated aromatic petroleum resins (0.6-0.8 kg) is slightly higher than that of aliphatic PR (0.4 kg). Simultaneously with the increase of

Property		Properties of coatings based on aromatic petroleum resins								Properties of coatings based on aliphatic, cycloaliphatic and broad fraction hydrocarbon petroleum resins								
	PR _{C9_IN}	NPR _{C9_IN}	APR _{C9_IN}	PR_{C9_T}	NPR _{C9_T}	APR_{C9_T}	PR _{C9_ION}	NPR _{C9_ION}	APR _{C9_ION}	RR_{C5}	NRR _{c5}	ARR_{C5}	RR_{C5-9}	NRR _{C5-9}	ARR _{C5-9}	PR_{DF}	NPR _{DF}	APR_{DF}
Bending strength, mm	20	20	12	20	20	16	6	12	10	10	12	12	12	16	16	10	12	10
Impact resistance, cm	2	3	8	2	3	7	3	4	7	6	7	9	5	6	9	6	7	10
Hardness, kg	0,4	0,6	0,8	0,4	0,6	1,0	0,7	0,8	1,0	0,7	0,4	0,6	0,2	0,4	0,8	0,2	0,4	0,6
Adhesion, MPa	0,7	0,8	2,3	0,7	0,8	2,3	0,9	1,1	2,2	1,4	1,2	1,6	1,0	1,2	1,8	1,3	1,4	1,6

Table 4. Physical and mechanical characteristics of coatings based on initial and modified resins

strength characteristics (impact resistance, adhesion strength) and hardness of PR nitration products, a deterioration of elastic properties (bending strength) is observed: nitrated resins are more brittle compared to the initial ones.

Further modification: the reduction of nitrated PR to aminated resins leads to an improvement in the key performance characteristics of the coating: hardness, elasticity, adhesion and impact resistance. It has been found that the adhesion of coatings based on aminated PR increases from 0.8–1.1 MPa to 2.2–2.3 MPa for aromatic resins ($APR_{C9_{IN}}, APR_{C9_{T}}, APR_{C_{ION}}$) and from 1.2–1.4 MPa to 1.6–1.8 MPa for aliphatic, cycloaliphatic and wide fraction resins ($APR_{C5}, APR_{C5-9}, APR_{DF}$). The impact resistance of coatings based on aminated APR increases from 3–4 cm to 7–8 cm for aromatic resins and from 6–7 cm to 8–9 cm for other resins. The elasticity (bending strength) of coatings based on aminated resins increases significantly from 20 mm to 10–16 mm.

Conclusion

Nitration of petroleum resins leads to a significant change in their functional composition: the appearance of nitro-, nitrate-, carbonyl and carboxyl groups, which makes it possible to use them for further modification and expansion of the range of resins.

Nitrated petroleum resins has improved hardness, adhesive peel strength and impact resistance compared to the initial ones.

The introduction of amino groups into petroleum resins leads to an improvement in the key performance characteristics of the coating: hardness, adhesion, bending strength and impact resistance.

Modified petroleum resins can be recommended for use as components of paints and varnishes for iron and reinforced concrete structures.

References

[1] Kaesche H. Corrosion of metals: physicochemical principles and current problems / H. Kaesche. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 595 p.

[2] Mustafin F.M. Review of methods of protection of pipelines from corrosion by insulating coatings. *Oil and Gas Business*, 2003, 1, 1–24.

[3] Kozlova L. S., Sibileva S. V., Chesnokov D. V., Kutyrev A. E. Corrosion inhibitors (review) *Aviation Materials and Technologies*, 2015, 2, 67–75.

[4] Kuznetsov Yu. I., Vagapov R.K., Getmansky M.D. Possibilities of inhibiting corrosion of pipeline equipment in the oil and gas industry. *Corrosion: Materials, Protection,* 2007, 3, 9–13.

[5] Eshmamatova N. V., Akbarov Kh. I. Quantitive value of effectivity of nitrogen and phosphorcontaining inhibitors by the results electrochemical and gravimetrical investigations *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 2016, 3–4, 132–135.

[6] Teryusheva S.A. Organic steel corrosion inhibitors (analytical review of publications) *Practice of Corrosion Protection*, 2020, 25(2), 60–65.

[7] Gabibullaev R. F., Abbasov V. M., Talibov A. T., Alieva L. I., Ismailov T. A., Makhmudova L. M., Akhmedov T. U. Preservation oils based on alkene nitration products. *Corrosion: Materials, Protection*, 2007, 10, 25–27.

[8] Prokhorenkov V. D., Knyazeva L. G., Radchenko A. I., Karpova O. I. I. Anticorrosive properties of compositions based on Mobiin-3 (Akor-1b). *Practice of Corrosion Protection*, 2006, 4, 31–38.

[9] Abbasov V. M., Makhmudova L.A., Talybov A.G., Alieva L.I. Oil-soluble corrosion inhibitors – amides of petroleum acids and nitration products of ethylene oligomers. *Practice of Corrosion Protection*, 2007, 4, 25–28.

[10] Abbasov V. M., Agazade E.J., Abdullaev E. Sh., Gasanov E.K., Agakishieva Kh.M. Conservation liquids and lubricants based on a composition of nitro compounds, amidoamines and solid paraffins. *Petroleum refining and petrochemistry*, 2013, 10, 48–51.

[11] Rasulov S. R., Makhmudova L. A. Studies of O- and N-containing derivatives of linear αolefins as oil-soluble corrosion inhibitors *Proceedings of Gubkin Russian State University of Oil and Gas*, 2012, 267(2), 140–148.

[12] Bondaletov V. G., Bondaletova L. I., Bondaletov O. V., Sinyavina T. V. Liquid pyrolysis products of hydrocarbon raw materials in the synthesis of modified petroleum resins *Petroleum refining and petrochemistry*, 2012, 8, 24–28.

[13] Odabashyan G. V. Laboratory practice on chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Khimiya, 1982. 240 p.

[14] Topchiev A. V. *Nitration of hydrocarbons and other organic compounds*. London, New York, Paris, Los Angeles: Pergamon Press, 1959. 321 p.

[15] Richard J. L., Roy B. M. The nitration of styrenes by nitric acid in dichloromethane. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1997, 2, 563–568.

[16] Bondaletova L. I., Bondaletov V.G., Nguyen Van Thanh, Popova Yu.R. Compositions of nitrated petroleum polymer resins with oil bitumen. *Vestnik TvGU. Series «Khimiya»*, 2017, 1, 134–144.

EDN: CNKNQQ

УДК 54.04; 544.01

Distribution of Phenolic Redox-Components of Siberian Larch of the European North of Russia

Maria A. Gusakova^a, Sergey S. Khviyuzov^{a*}, Konstantin G. Bogolitsyn^{a, b} and Nina A. Samsonova^a

^aN. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch of RAS ^bNorthern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov Arkhangelsk, Russian Federation

Received 12.01.2024, received in revised form 26.11.2024, accepted 31.01.2025

Absrtact. Samples of Siberian larch grown in the European North of Russia were selected as objects of research. The characteristic differences in the chemical composition of the heartwood, sapwood and bark are shown. A fraction of phenolic compounds, including flavonoids, was extracted by 80 % ethanol. These compounds are the most reactive in redox interactions. The irregular distribution of phenolic compounds and their redox properties in the wood tissue was established using a complex of physic-chemical methods (spectrophotometric, HPLC, indirect redoxometry). This mechanism of self-regulation ensures the stability of larch wood in oxidative processes and biostability.

Keywords: Siberian larch, phenolic compounds, flavonoids, taxifolin, redox properties, effective oxidative potential.

Acknowledgements. This research was funded from the project agreement 125021902595-1 «Bioactive phenolic polysaccharide natural complex: structure, properties, multifunctional materials». The authors used the equipment of the «Critical Technologies of Russian Federation in the Field of Environmental Safety of Arctic» Centre of Collective Use of Scientific Equipment (Federal Center for Integrated Arctic Research, Russia).

Citation: Gusakova M. A., Khviyuzov S. S., Bogolitsyn K. G., Samsonova N. A. Distribution of Phenolic Redox-Components of Siberian Larch of the European North of Russia. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 15–25. EDN: CNKNQQ



[©] 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: khviyuzov.s@yandex.ru

Распределение фенольной редокс-компоненты лиственницы сибирской Европейского Севера России

М.А. Гусакова^а, С.С. Хвиюзов^а, К.Г. Боголицын^{а, б}, Н.А. Самсонова^а

^аФедеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаверова УрО РАН ⁶Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова Архангельск, Российская Федерация

Аннотация. На примере лиственницы сибирской Европейского Севера России показаны характерные различия химического состава ядровой, заболонной древесины и коры. Экстракцией 80 % этанолом выделена фракция фенольных соединений, включая флавоноиды, как наиболее реакционноспособных в редокс-взаимодействиях. С использованием комплекса физикохимических методов анализа (спектрофотометрические, ВЭЖХ, косвенная редокс-метрия) показана неравномерность количественного распределения и различия редокс-свойств фенольных соединений в объеме древесины. Данная характерная особенность является механизмом саморегуляции, что обеспечивает устойчивость древесины лиственницы в окислительных процессах и ее биостойкость.

Ключевые слова: лиственница сибирская, фенольные соединения, флавоноиды, дигидрокверцетин, редокс-свойства, эффективный окислительный потенциал.

Благодарности. Исследования проведены в ходе выполнения государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН 2025–2027 гг. «Биоактивный фенольно-полисахаридный природный комплекс: структура, свойства, полифункциональные материалы» 125021902595-1 с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ФИЦКИА УрО РАН).

Введение

Лиственница является основной лесообразующей породой в России. Обширный ареал произрастания приходится на территории северо-востока Европейской части России, Урала, Сибири и Дальнего Востока с субарктическим и резко-континентальным климатом. На Европейском Севере преимущественно произрастает лиственница сибирская (*Larix sibirica*), доля которой составляет от 0,2 до 5 % [1]. Лиственница характеризуется преобладанием ядровой части, повышенным (до 39 %) содержанием клеток поздней древесины, плотностью 660–725 кг/м³, высокими

Цитирование: Гусакова М. А., Хвиюзов С. С., Боголицын К. Г., Самсонова Н. А. Распределение фенольной редокскомпоненты лиственницы сибирской Европейского Севера России. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 15–25. EDN: CNKNQQ

механическими свойствами и биостойкостью, что обуславливает ее широкое использование в строительстве [2, 3].

Основная часть экстрактивного комплекса приходится на водорастворимый полисахарид – арабиногалактан (до 35 %), находящийся в клеточной стенке в виде аквакомплекса в широком температурном диапазоне, при этом количество смолистых компонентов незначительно (1–3 %) [4, 5]. Древесина лиственницы характеризуется значительным содержанием флавоноидов, обладающих высокими антиоксидантными свойствами, выступающих ингибиторами свободнорадикального окисления в растительной ткани. Их накопление (до 2,5 %) преимущественно происходит в комлевой части ядровой древесины, где они представлены флавоновыми соединениями с преобладанием (до 90 отн.%) дигидрокверцетина, 8–9 % составляют кверцетин и дигидрокемферол [6–8].

Химический состав древесины, свойства отдельных компонентов могут варьироваться в зависимости от условий произрастания. Высокая реакционная способность фенольных соединений в редокс-процессах основана на возможности окисления фенольной гидроксильной группы до хинона. Алифатические гидроксильные группы углеводов характеризуются слабо выраженными редокс-свойствами. В результате фенольные соединения, главным образом флавоноиды, выполняют роль природного антиоксидантного наполнителя древесной матрицы, обеспечивая естественную устойчивость лиственницы к действию неблагоприятных факторов среды. В связи с этим целью работы является исследование распределения низкомолекулярных фенольных соединений и оценка их редокс-свойств в объеме древесины на примере лиственницы Европейского Севера России.

Материалы и методы

Четыре образца комлевой части древесины лиственницы сибирской возрастом 70–90 лет, диаметром 30–40 см были отобраны в северотаежной зоне Архангельской области. В поперечном срезе древесины были выделены отдельные участки: сердцевина (1–4 %), средняя ядровая часть (25–30 %), наружная часть ядра (40–45 %), заболонь (20–30 объем.%) и кора. Выделенные образцы древесины и коры были измельчены с помощью роторно-ножевой мельницы ЛМ 201 (Россия) с водяным охлаждением и просеяны через набор сит. Для определения химического состава использовали опилки размером от 0,5 до 1 мм.

Количество веществ, экстрагируемых этанолом, установлено с использованием аппарата Сокслета ускоренного действия. Содержание лигнина определено методом Класона в модификации Комарова обработкой 72 % H₂SO₄. В полученных гидролизатах установлено содержание кислоторастворимого лигнина спектрофотометрическим методом при 280 нм и гемицеллюлоз – фотоколориметрическим методом, основанным на реакции моносахаридов с фенолом в присутствии серной кислоты. Содержание целлюлозы определено методом Кюршнера обработкой опилок азотно-спиртовой смесью соотношением 1:4 [9, 10].

Для исследования растворимой фракции фенольных соединений использованы экстракты, выделенные 80 % этанолом при гидромодуле 10 в кавитационном режиме при 30–35 °C в течение 48 часов из фракции опилок размером менее 0,5 мм [11].

Количественное определение суммы фенольных соединений в экстрактах проведено колориметрическим методом Фолина-Дениса, основанным на их взаимодействии с фосфовольфрамовой и фосфомолибденовой гетерополикислотами в щелочной среде с образованием окрашенного комплекса, при длине волны 730 нм на спектофотометре UV-1800 («Shimadzu», Япония) [12].

Общее содержание флавоноидов определено спектрофотометрическим методом, основанным на реакции комплексообразования. При добавлении 2 % спиртового раствора AlCl₃ в спектрах исследуемых экстрактов происходит батохромный сдвиг полосы поглощения флавоноидов до 381 нм, полнота адсорбции наступает в течение 30 мин. Спектр поглощения соответствовал максимуму поглощения комплекса дигидрокверцетина и AlCl₃, выбранного в качестве стандарта [13].

Изменение относительного содержания фенольных структур определено Δε-методом, основанным на батохромном смещении спектральных полос при ионизации фенольных гидроксильных групп. Электронные спектры экстрактов записаны в диапазоне 220–500 нм без добавления щелочи и в 0,2 М NaOH. По данным дифференциальных спектров, полученных вычитанием нейтрального спектра из щелочного, рассчитаны отношения приведенных оптических плотностей в максимумах около 300 и 360 нм, соответствующих поглощению несопряженных и сопряженных фенольных структур [14].

Индивидуальный состав фенольных соединений определен методом ВЭЖХ с использованием системы LC 30AD Nexera X2 со спектрофотометрическим детектированием (Shimadzu, Япония): колонка NukleodurPolarTec, 150×3,0 мм, 3 мкм (Macherey-Nagel, Германия), элюент – смесь ацетонитрила и воды с добавкой муравьиной кислоты 0,5 %. Разделение проводили в градиентном режиме: скорость потока элюента составляла 0,25 мл/мин, содержание ацетонитрила – от 10 до 90 %, температура термостата 40 °C, объем вводимой пробы 5 мкл, детектирование при 280 нм.

Значения эффективного окислительного потенциала φ_{02}^* фенольных соединений определены методом косвенной оксредметрии в системе $K_3[Fe(CN)_6]$ - $K_4[Fe(CN)_6]$ (Ferri- Ferro), концентрации 10⁻³/10⁻⁴ М, в 0,01 М КОН при 25 °C в атмосфере азота [15–17]. Для измерения потенциала использован иономер Эксперт-001.1.01 («Эконикс-Эксперт», Россия) с помощью платинового ЭВП-1 и хлорсеребряного электрода сравнения. Стандартное отклонение эффективного потенциала не превышает 5 мВ.

$$\varphi_{02}^{*} = \varphi^{\text{Hay}} - \frac{RT}{F} ln \frac{c_{Ferri}^{\text{Hay}}}{c_{\Sigma} - c_{Ferri}^{\text{Hay}}} + \frac{RT}{F} ln \frac{c_{Ferri}^{\text{paBH}}}{c_{\Sigma} - c_{Ferri}^{\text{paBH}}} + \frac{RT}{c_{\Sigma} - c_{Ferri}^{\text{paBH}}} + \frac{RT}{2F} ln \frac{2c_{Aro}^{\text{Hay}} - 4c_{Ferri}^{\text{Hay}} + 4c_{Ferri}^{\text{paBH}}}{c_{Ferri}^{\text{Hay}} - c_{Ferri}^{\text{paBH}}} + \frac{2,303RT}{2F} pH,$$

$$(1)$$

где $\varphi^{\text{нач}}$ – начальный потенциал окислительно-восстановительной системы Ferri-Ferro, мВ; с_{*Ferri*}, с_{*Ferri*}, с_{*Aro*} – начальная, равновесная концентрация Ferri, фенольных гидроксильных групп, моль/л; с_{Σ} – сумма начальных концентраций Ferri и Ferro, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/К моль; F – число Фарадея, 96485 Кл/моль.

Результаты и обсуждение

Древесное вещество можно рассматривать как нанобиокомпозит полисахаридов (целлюлозы и гемицеллюлоз) и ароматических соединений (высокомолекулярного лигнина и низкомолекулярных экстрактивных веществ). Изменение химического состава, особенностей ми-

Образец	Целлюлоза	Гемицеллюлозы	Лигнин (Класон/ кислотораств.)	Экстрактивные этанолом	Зольность
Сердцевина	39,9	22,8	26,0/2,0	8,2	0,3
Средняя часть ядра	40,8	25,0	23,8/1,1	8,1	0,3
Наружная часть ядра	39,1	26,5	24,3/1,1	7,4	0,4
Заболонь	44,1	22,1	27,1/1,8	3,5	0,4
Кора	33,3	8,3	38,0/2,1	11,8	6,1

Таблица 1. Химический состав древесины лиственницы, мас. % Table 1. Chemical composition of larch wood, weight %

кроструктуры в объеме древесины обуславливает анизотропию механических свойств [15, 18]. Химический состав древесины не постоянен и зависит от вида, возраста, части исследуемой древесины, условий произрастания, влияния биотических факторов. В древесине лиственницы содержание целлюлозы составляет 35–44 %, лигнина – 26–30 %, в коре – 26 и 25 % соответственно [3, 19]. В табл. 1. представлены усредненные данные по содержанию основных компонентов в исследуемой древесине.

Суммарное содержание определяемых компонентов составило 98,8–99,5 %. В объеме древесины статистически большее содержание целлюлозы и лигнина наблюдается в заболонной части. Ядровая древесина характеризуется большим (на 0,7–4,4 %) количеством гемицеллюлоз и экстрактивных веществ (на 3,9–4,7 %). Различия компонентного состава древесины обусловлены особенностями формирования соответствующих годичных колец за счет отличий интенсивностей процессов биосинтеза основных компонентов, а также непрерывным транспортом веществ, происходящих в течение всего жизненного цикла. Неравномерность распределения лигнина при формировании древесного вещества показана в работах [20, 21]. Кора по химическому составу значительно отличается от древесины и характеризуется повышенным содержанием экстрактивных веществ, лигнина, зольности и наименьшим количеством углеводов. Характерные особенности компонентного состава коры обусловлены морфологическим строением, что обеспечивает выполнение защитной, проводящей и опорной функций.

Экстракцией растительного сырья водно-спиртовыми средами при относительно низких температурах без использования гидролиза минеральными кислотами извлекается низкомолекулярная фенольная фракция и не затрагивается лигнинная составляющая. Использование 80 % этанола позволяет провести наиболее полное извлечение дигидрокверцетина [8, 11]. Содержание фенольных соединений представлено на рис. 1.

Лиственница характеризуется высоким содержанием и неравномерным распределением растворимых фенольных соединений в объеме древесины. Их наибольшее количество (6,2 %) характерно для коры, а в древесине – при переходе от ядровой к заболонной части (3,5 %). Фенольные соединения, как активные участники редокс-процессов, обеспечивают выполнение функции коры как защитного химического барьера. Важнейшей группой фенольных соединений являются флавоноиды – вторичные метаболиты полифенольной природы, участвующие



Рис. 1. Распределение содержания фенольных соединений

Fig. 1. Distribution of the content of phenolic compounds

в процессах роста и развития растений. В объеме древесины наблюдается неравномерное распределение их общего содержания: наибольшее – в наружной части ядра (1,6 %), минимальное – в заболони (0,1 %) и коре (0,08 %).

Схожий качественный состав фенольной фракции наблюдается для всего объема древесины, который сопоставим с данными для лиственницы, произрастающей на территории Сибири [7]. Среди них основную часть составляют флавоноиды, содержание мономерных фенолов незначительно. Методом ВЭЖХ определено до 98 % флавоноидов, среди них наиболее распространен – дигидрокверцетин (62 % в коре, 87–98 отн.% в древесине). Характер распределения в объеме древесины общего содержания флавоноидов по данным ВЭЖХ и спектрофотометрического метода совпадает. Наибольшее содержание дигидрокверцетина обнаружено в наружной части ядра (1,5 %), наименьшее – в коре (0,05 %). Среди других флавоноидов в объеме древесины преобладает кверцетин (до 0,024 %), в коре – катехин (0,018 %). Кемпферол и рутин содержатся в значительно меньших количествах (до 0,001 и 0,002 %). Общее содержание флавоноидов в коре оказалось ниже, чем в объеме древесины. При этом в коре обнаружено большее содержание низкомолекулярных фенолов: ванилиновый спирт (1,3·10⁻⁴ %), ацетованилон (1,1·10⁻⁴ %), ванилин (4,3·10⁻⁴ %), ванилиновая (4,3·10⁻⁴ %) и бензойная кислота (2,7·10⁻⁴ мас.% от а.с.д).

Редокс-свойства фенольных соединений определяются их строением. Наличие сопряженной с бензольным кольцом электроноакцепторной карбонильной С=О- группы за счет отрицательных (–)І-индуктивного и (–)М-мезомерного эффектов значительно снижает редокс-свойства фенольной гидроксильной группы по сравнению с несопряженными фенолами. Изменение относительного содержания несопряженных и сопряженных фенольных структур определено Δε-методом по соотношению полос поглощения $\Delta D_{300}/\Delta D_{360}$ на дифференциальных спектрах, представленных на рис. 2.

Наибольшее значение △D ₃₀₀/△D ₃₆₀ наблюдается для экстрактов наружного слоя ядра, что свидетельствует о максимальном содержании несопряженных фенольных структур, наименьшее – в коре с повышенным содержанием окисленных фенольных соединений. Неравномерное распределение сопряженных и несопряженных фенольных структур свидетельствует о различии редокс-состояния растительной ткани в объеме древесины.



Рис. 2. Дифференциальные спектры экстрактов и изменение соотношения $\frac{\Delta D_{300}}{\Delta D_{360}}$ Fig. 2. Differential spectra of extracts and changing the ratio $\frac{\Delta D_{300}}{\Delta D_{360}}$

Фенольные соединения являются важнейшей составляющей антиокислительной системы, обеспечивающей регуляцию метаболизма и адаптацию растений к изменениям условий среды, включая реакции и ответ на стрессовые воздействия [22]. Дигидрокверцетин является ингибитором процессов перекисного окисления, по величине антиоксидантной активности превосходит другие флавоноиды (лютеолин, кверцетин, эпикатехин) и витамины С и Е [23, 24]. Неравномерное распределение фенольных метаболитов, в том числе дигидрокверцетина в объеме древесины, как активных антиоксидантов, свидетельствует о неоднородности редокс-свойств древесного вещества. Лиственница характеризуется наибольшим содержанием ядровой части, поэтому, вероятно, максимальные количества дигидрокверцетина в наружной части ядра обеспечивают устойчивость ядровой древесины к окислительным процессам, а минимальные количества в заболони дают возможность протекания интенсивных окислительных лигнификационных процессов.

Функциональная трансформация фенольной компоненты (окисление фенольных структур с образованием редокс-системы «фенол-хинон») происходит в течение всего жизненного цикла растений. Редокс-система Ferri-Ferro в щелочной среде окисляет фенольные гидроксильные группы и не взаимодействует с алифатическими гидроксильными, карбонильными, карбоксильными группами. Взаимодействие фенолят-анионов с системой Ferri-Ferro носит обратимый характер на начальных стадиях образования феноксильного радикала и комплекса катиона феноксония и ферроцианид-иона, характеризуемых быстрым снижением концентрации окислителя (рис. 3). Промежуточный комплекс по сравнению с хинонметидом, подвергающимся внутримолекулярным перегруппировкам, имеет наибольшую устойчивость [15, 16, 25]. Величина φ_{02}^* рассчитана на основе псевдоравновесия между редокс-системой Ferri-Ferro, субстратом и продуктами его окисления. По физическому смыслу φ_{02}^* является стандартным потенциалом и определяется строением фенольного соединения. Для приведения данных φ_{02}^* относительно стандартного водородного электрода необходимо вычесть слагаемое 2,303RTpH/2F (352 мВ), учитывающее влияние диссоциации кислых групп фенолов. Изменение величин φ_{02}^* экстрагируемых фенольных соединений показано на рис. 4.

Наибольшие значения φ_{02}^* (805 мВ) характерны для образцов коры с высоким содержанием окисленных фенольных соединений. Минимальные значения φ_{02}^* (755–771 мВ) и наибольшая



Рис. 3. Равновесные стадии окисления фенольных соединений в щелочной среде [15, 17] Fig. 3. Equilibrium stages of oxidation of phenolic compounds in an alkaline medium [15, 17]



Рис. 4. Изменение величин φ_{02}^* фенольной фракции Fig. 4. Changes in the values of the φ_{02}^* of the phenolic fraction

реакционная способность наблюдается для образцов заболони и ядровой части за счет значительного преобладания в их составе дигидрокверцетина и несопряженных фенольных соединений. Величина φ_{02}^* дигидрокверцетина составила 751 мВ, что сопоставимо с несопряженными мономерными фенолами (α-гваяцилпропанол 754 мВ, ванилиновый спирт 757 мВ) и значительно меньше, чем для сопряженных фенолов – ванилина (897 мВ) и ванилиновой кислоты (812 мВ), а также хвойных диоксанлигнинов (800-880 мВ в зависимости от их функционального состава и молекулярной массы) [15]. В молекуле дигидрокверцетина содержатся пять свободных гидроксильных групп, а в макромолекуле лигнина на одну фенилпропановую единицу -0.34, поэтому при меньшем содержании флавоноидов, их вклад в редокс-свойства растительной ткани сопоставим с лигнинной составляющей. Ранее было показано, что лигнины ядровой части сосны характеризуются большими значениями ϕ_{02}^* по сравнению с лигнинами заболони [20]. Наименьшие значения φ_{02}^* для экстрактов заболони, вероятно, обусловлены значительно меньшим возрастом их клеток по сравнению с ядровой частью и наличием менее окисленной фракции фенольных соединений. Таким образом, высокая реакционная способность фенольных соединений позволяет выступать им в качестве основного химического барьера в окислительных процессах, что обеспечивает выполнение защитной функции в растительной ткани.

Заключение

На примере лиственницы сибирской Европейского Севера России показаны значительные изменения в объеме древесины общего содержания фенольных соединений, флавоноидов, включая дигидрокверцетин, экстрагированных 80 % этанолом. В древесине наибольшее содержание фенольной фракции наблюдается в наружной части ядра. Кора характеризуется наибольшим содержанием общих фенольных соединений и наименьшим флавоноидов. Фракция флавоноидов обладает большей реакционной способностью в редокс-процессах по сравнению с лигнином. Неравномерность распределения фенольных соединений, различия их редокссвойств в объеме древесины являются механизмом саморегуляции, обеспечивающим естественную биостойкость древесины лиственницы.

Список литературы / References

[1] Neverov N. A., Belyaev V. V., Chistova Z. B., Kutinov Y. G., Staritsyn V. V., Polyakova E. V., Mineev A. L. Effects of geo-ecological conditions on larch wood variations in the North European part of Russia (Arkhangelsk region). *Journal of Forest Science 2017.* Vol. 63(4), P. 192–197. DOI: 10.17221/102/2015-JFS

[2] VenälÄinen M., Harju A.M., Nikkanen T., Paajanen L., Velling P., Viitanen, H. Genetic Variation in the Decay Resistance of Siberian Larch (*Larix sibirica Ledeb.*) Wood. *Holzforschung* 2001. Vol. 55(1), P. 1–6. DOI:10.1515/HF.2001.001

[3] Бабкин В. А., Остроухова Л. А., Трофимова Н. Н. Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов. Новосибирск: СО РАН, 2011. 236 с. [Babkin V. A., Ostroukhova L. A., Trofimova N. N. Larch biomass: from chemical composition to innovative products. Novosibirsk: SB RAS, 2011. 236 p. (In Russ.)]

[4] Максис О.Л., Харук Н.В. Особенности состава экстрактивных веществ древесины различных эколого-географических условий. *Химия растительного сырья 2002.* № 4, С. 39–41. [Maksis O.L., Haruk N.V. Features of the composition of extractive substances of wood of various ecological and geographical conditions. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya 2002.* No. 4, P. 39–41. (In Russ.)]

[5] Казымов Д. С., Махотина Л. Г., Никандров А. Б., Кузнецов А. Г., Аким Э. Л. Особенности переработки древесины *Larix Sibirica Ledeb. (Pinaceae)* в волокнистые полуфабрикаты высокого выхода. *Химия растительного сырья 2021.* № 1, С. 317–325. DOI: 10.14258/jcprm.2021018472. [Kazymov D. S., Makhotina L. G., Nikandrov A. B., Kuznetsov A. G., Akim E. L. Features of *Larix Sibirica Ledeb. (Pinaceae)* wood processing into high yield fibrous semi-finished products. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya 2021.* No. 1, P. 317–325. (In Russ.)]

[6] Неверова Н.А., Левчук А.А., Остроухова Л.А., Медведева Е.Н., Онучина Н.А., Бабкин В.А. Распределение экстрактивных веществ в древесине лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.). *Химия растительного сырья 2012*. № 4, С. 91–100. [Neverova N.A., Levchuk A.A., Ostroukhova L.A., Medvedeva E.N., Onuchina N.A., Babkin V.A. Distribution of extractive substances in Siberian Larch wood (*Larix sibirica* Ledeb.) *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya 2012*. No. 4, P. 91–100. [In Russ.]]

[7] Ivanova S.Z., Gorshkov A.G., Kuzmin A.V., Gordienko I.I., Babkin V.A. Phenolic compounds of Siberian and Dahurian larch phloem. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry 2012*.
 Vol. 38, P. 769–774. DOI:10.1134/S 1068162012070096

[8] Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Выделение дигидрокверцетина и арабиногалактана из древесины лиственницы водно-этанольными растворами. *Химия растишельного сырья 2022.* № 4, С. 107–113. DOI: 10.14258/jcprm.20220411959 [Levdanskiy V.A., Levdanskiy A.V., Kuznetsov B.N. Isolation of dihydroquercetin and arabinogalactan from larch wood by aqueous ethanol solutions. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya 2022.* No. 4, P. 107–113. (In Russ.)]

[9] Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология. 1991, 320 с. [Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. Moscow: Ecology, 1991. 320 p. (In Russ.)]

[10] Евстигнеев Э.И. Определение полисахаридов в растительном сырье и препаратах лигнина. *Химия растительного сырья 2016.* № 2, С. 5–11. DOI: 10.14258/jcprm.2016021179 [Evstigneev E. I. Determination of polysaccharides in plant raw materials and lignin preparations. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya 2016.* No. 2, P. 5–11. (In Russ.)]

[11] Патент 2372095 РФ. Гаврилов А.Б. Способ получения нативной формы дигидрокверцетина. Опубл. 10.11.2009. [Patent 2372095 RU. Gavrilov A.B. A method for obtaining the native form of dihydroquercetin. Publ. Date 10.11.2009 (In Russ.)]

[12] Николаева Т.Н., Лапшин П.В., Загоскина Н.В. Метод определения суммарного содержания фенольных соединений в растительных экстрактах с реактивом Фолина-Дениса и реактивом Фолина-Чокальтеу: модификация и сравнение. *Химия растительного сырья 2021.* № 2, С. 291–299. DOI: 10.14258/jcprm.2021028250 [Nikolaeva T.N., Lapshin P.V., Zagoskina N. V. Method for determining the total content of phenolic compounds in plant extracts with Folin-Denis reagent and Folin-Chocalteu reagent: modification and comparison. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya 2021.* No. 2, P. 291–299. (In Russ.)]

[13] Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья. *Химия растительного сырья 2004.* № 1, С. 47–52. [Lobanova A. A., Budaeva V. V., Sakovich G. V. Investigation of biologically active flavanoids in extracts from plant raw materials. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya 2004.* No. 1, P. 47–52. (In Russ.)]

[14] Gusakova M.A., Bogolitsyn K.G., Krasikova A.A., Selivanova N.V., Khviuzov S.S. Characterization of the Redox State of the Lignin-Carbohydrate Wood Matrix in the Initial Stages of Development Using the Example of Scots Pine. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry 2023.* Vol. 49(7), P. 1603–1613. DOI: S 1068162023070749

[15] Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с. [Bogolitsyn K.G., Lunin V.V. Physical chemistry of lignin. Moscow: Akademkniga, 2010. 492 р. (In Russ.)]

[16] Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г., Бровко О.С. Оксредметрия в химии древесины (теория и практика). Архангельск: АГТУ, 2008. 277 с. [Ayzenshtadt A.M., Bogdanov M.V., Bogolitsyn K.G., Brovko O.S. Oxredmetry in wood chemistry (theory and practice). Arkhangelsk: AGTU, 2008. 277 p. (In Russ.)]

[17] Bogolitsyn K.G., Khviyuzov S.S. Features of redox properties of phenolic structures of coniferous and deciduous lignins in the solid and liquid phase. *Polymer Bulletin 2023*. Vol. 80(1), P. 1001–1015. DOI:10.1007/s00289–022–04323-x

[18] Bogolitsyn K.G., Gusakova M.A., Krasikova A.A. Molecular self-organization of wood lignin-carbohydrate matrix. *Planta 2021*. Vol. 254, 30. DOI:10.1007/s00425-021-03675-4

[19] Luostarinen K. Variation in fibre properties of cultivated Siberian larch (*Larix sibirica* Ledeb.) in relation to radial and axial locations in the trunk. *Annals of Forest Science 2011.* Vol. 68, 985–992. DOI:10.1007/s13595–011–0106-y

[20] Khviyuzov S., Gusakova M., Bogolitsyn K., Volkov A. Differences in the physicochemical properties of lignins in the heartwood and sapwood of *Pinus sylvestris*. *Wood Chemistry and Technology* 2021. Vol. 41(4), P. 177–184. DOI:10.1080/02773813.2021.1954951

[21] Gusakova M., Khviyuzov S., Bogolitsyn K., Krasikova A. Changes in the content of the main components of wood during the life cycle of higher plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences.* 2024. Vol. 94(4). P. 727–732. DOI: 10.1007/s40011–024–01597–1.

[22] Шавнин С.А., Юсупов И.А., Монтиле А.А., Голиков Д.Ю., Марина Н.В. Сезонная динамика содержания компонентов антиокислительной системы хвои сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) в зоне локального теплового воздействия. *Лесной журнал 2023.* № 2, С. 38–57. DOI:10.37482/0536–1036–2023–2–38–57 [Shavnin S.A., Yusupov I.A., Montile A.A., Golikov D. Yu., Marina N.V. Seasonal Dynamics of Content of Antioxidant System Components in Needles of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) Trees Situated in the Local Warming Impact Zone. *Russian Forestry Journal 2023.* No. 2, P. 38–57. (In Russ.).]

[23] Topal F., Nar M., Gocer H., Kalin P., Umit M., Gülçin İ., Alwasel S. Antioxidant activity of taxifolin: an activity – structure relationship. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry* 2016. Vol. 31(4), P. 674–683. DOI: 10.3109/14756366.2015.1057723

[24] Roy A., Khan A., Ahmad I., Alghamdi S., Bodour S., Ahmad O., Alshahrani M., Islam S., Islam R. Flavonoids a bioactive compound from medicinal plants and its therapeutic applications. *BioMed Research International 2022.* 5445291. DOI: 10.1155/2022/5445291

[25] Sarkanen K. V., Ludwig C. H. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. New York: Wiley, 1971. 916 p. EDN: ACPCXF

УДК 547.717

Synthesis of New α-phenylacrolein Dibutoxyacetal Derivatives

Yulianna G. Borisova*, Airat I. Musin, Gul'nara Z. Raskil'dina, Rimma M. Sultanova and Simon S. Zlotskii Ufa State Petroleum Technological University Ufa, Russian Federation

Received 09.03.2024, received in revised form 06.11.2024, accepted 17.01.2025

Abstract. Reduction, dichlorocyclopropanation and ozonolysis reactions were performed for 2-phenylgem-dichlorocyclopropane obtained by alkaline alcoholism in the presence of butanol under microwave radiation of dibutoxyacetal α -phenylacrolein. The structure of synthesized molecules has been determined by NMR spectroscopy and chromatography-mass spectrometry.

Keywords: linear acetals, (2,2-dibutoxy-1-methylethyl)benzene, [2,2-dichloro-1-(dibutoxymethyl) cyclopropyl]benzene, butyl-2,2-dichloro-1-phenylcyclopropanecarboxylate, (1,2,2-tributoxy- 1-methylethyl) benzene, 2,2-dibutoxyacetophenone.

Acknowledgements. The work was performed within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the field of scientific activity, publication number FEUR – 2022–0007 "Petrochemical reagents, oils and materials for thermal power engineering"

Citation: Borisova Yu. G., Musin A. I., Raskil'dina G. Z., Sultanova R. M., Zlotsky S. S. Synthesis of New α-phenylacrolein Dibutoxyacetal Derivatives. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 26–33. EDN: ACPCXF



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

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

^{*} Corresponding author E-mail address: yulianna_borisova@mail.ru

Синтез новых производных дибутоксиацеталя α-фенилакролеина

Ю.Г. Борисова, А.И. Мусин, Г.З. Раскильдина, Р.М. Султанова, С.С. Злотский Уфимский государственный нефтяной технический университет Российская Федерация, Уфа

Аннотация. Для полученной щелочным алкоголизом 2-фенил-гем-дихлорциклопропана в присутствии бутанола в условиях микроволнового излучения дибутоксиацеталя αфенилакролеина проведены реакции восстановления, дихлорциклопропанирования и озонолиза. Методами ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии установлено строение синтезированных молекул.

Ключевые слова: линейные ацетали, (2,2-дибутокси-1-метилэтил)бензен, [2,2-дихлоро-1-(дибутоксиметил)циклопропил]бензен, бутил-2,2-дихлор-1-фенилциклопропанкарбоксилат, (1,2,2-трибутокси-1-метилэтил)бензен, 2,2-дибутоксиацетофенон.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR – 2022–0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики».

Цитирование: Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. Синтез новых производных дибутоксиацеталя α-фенилакролеина. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 26–33. EDN: ACPCXF

Введение

Ацетали непредельных альдегидов широко используются в органическом синтезе и применяются в производстве малотоннажных продуктов и биологически активных веществ [1, 2].

Описано множество различных линейных и циклических ацеталей акролеина, кротонового и коричного альдегидов, обладающих высокой биологической активностью и использующихся в медицинской химии и фармакологии [3, 4]. В этой связи получение и изучение свойств соединений аналогичного строения представляется важной и актуальной задачей.

Ранее на кафедре общей, аналитической и прикладной химии Уфимского государственного нефтяного технического университета было показано [5, 6], что ацетали αфенилакролеина могут быть получены с высоким выходом щелочным алкоголизом 2-фенил*гем*-дихлорциклопропана (1). Эти соединения могут представлять значительный интерес как полупродукты тонкого органического синтеза, поэтому считается важным и интересным изучить превращения дибутоксиацеталя α-фенилакролеина, синтезированного на основе 2-фенил-*гем*-дихлорциклопропана, с целью получения новых, ранее неописанных соединений ряда α-фенилакролеина. В данной работе мы рассмотрели некоторые трансформации дибутоксиацеталя αфенилакролеина (2), протекающие как по двойной связи, так и по ацетальной группе.

Результаты и их обсуждение

Впервые нами для процесса щелочного гидролиза 2-фенил-*гем*-дихлорциклопропана 1 бутанолом предложено использовать микроволновую активацию (МВИ) с целью синтеза ацеталя 2. При этом экспериментально установлено, что МВИ позволяет снизить температуру и сократить время расщепления карбоцикла 1 бутанолом, при этом конверсия 1 достигает 90 %, за 3 ч при селективности образования ацеталя 2 98 % (рис. 1).

По использованной ранее нами методике восстановления алкенил-*гем*-дихлорциклопропанов [7] мы осуществили гетерогенно-каталитическое гидрирование дибутоксиацеталя α-фенилакролеина 2 в токе водорода в присутствии промышленного катализатора Pd/C в соответствующий дибутилацеталь 2-фенил-пропионового альдегида 3 с выходом 90 %. Дихлоркарбенированием дибутоксиацеталя α-фенилакролеина 2 по методу Макоши с использованием хлороформа и щелочи [8] с количественным выходом получен 2,2дизамещенный-*гем*-дихлорциклопропан 4. Озонолиз последнего при температуре 40–50 °C по известной методике [9] позволил получить с выходом 93 % бутиловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты 5. Присоединением бутанола к олефину 2 в присутствии цеолита НҮ с выходом 50 % и селективностью 60 % был синтезирован (1,2,2-трибутокси-1метилэтил)бензен 6. Низкотемпературный озонолиз (–50 °C) дибутоксиацеталя αфенилакролеина 2 протекает по двойной связи и не затрагивает ацетальный фрагмент, при



Рис. 1. Схема превращений дибутоксиацеталя α -фенилакролеина Fig. 1. Scheme of transformations of α -phenylacrolein dibutoxyacetal

Исходный реагент	T, ℃	Время реакции, ч	Условия реакции	Продукт реакции	Выход продукта реакции,%
1	60	3	NaOH, МВИ (700 Вт)	2	98
	25	1	H ₂ , Pd/C	3	90
2	10	2	СНСl ₃ , NaOH, ТЭБАХ (1 % масс.)	4	98
2	80	2.5	ВиОН, НҮ (10 % масс.)	6	50
	-50	3	O ₃ , Me ₂ S	7	81
4	40–50 °C	2	O ₃ , BuOH	5	93

Таблица 1. Условия синтеза и выход ацеталей 2–7 Table 1. Synthesis conditions and yield of acetals 2–7

этом основным продуктом реакции с выходом 81 % является 2,2-дибутокси-1-фенилэтанон 7. Ранее эта методика использовалась нами для окисления 4-метилен-1,3-диоксоланов до соответствующих производных оксиуксусной кислоты [10]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Строение синтезированных реагентов **2**–7 было установлено методами ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

В спектрах ЯМР ¹Н соединений 2–7 сигналы протонов фенильного фрагмента проявляются в виде мультиплета в слабой области при δ 7.23–7.55 м.д. Протон в метиновой группе ацетального фрагмента веществ 2, 4, 6 и 7 проявляется синглетом в области δ 3.78–5.31 м.д., тогда как аналогичный протон для дибутилацетали-2-фенил-пропионового альдегида 3 регистрируется дублетом при δ 4.49 м.д. с КССВ = 6.6 Гц. Отметим, что сигналы неэквивалентных протонов в метиленовой группе циклопропанового фрагмента соединений 4 и 5 проявляются в сильной области при δ 1.90–2.72 м.д. с КССВ = 7.5 Гц в виде двух дублетов одинаковой интенсивности.

В спектрах ЯМР ¹³С соединений 2–7 сигналы углеродов фенильного фрагмента проявляются в области при δ 126.18–143.41 м.д. Углерод метиновой группы ацетального фрагмента веществ 2–4, 6 и 7 проявляется в области δ 101.10–115.76 м.д. Сигнал углерода при концевой двойной связи для [1-(дибутоксиметил)винил]бензена 2 проявляется при δ 145.02 м.д. Для бутил-2,2-дихлор-1-фенилциклопропанкарбоксилата 5 сигнал углерода карбоксильной С=О группы регистрируется при δ 167.65 м.д. Отметим, что сигнал метиленового углерода циклопропанового фрагмента соединений 4 и 5 проявляется в сильной области при δ 30.56–31.87 м.д.

Заключение

Таким образом, получены из дибутоксиацеталя α-фенилакролеина с 50–98 % выходами новые линейные и карбоциклические полифункциональные соединения, а именно: (2,2-дибутокси-1-метилэтил)бензен, [2,2-дихлоро-1-(дибутоксиметил)циклопропил]бензен, бутил-2,2-дихлор-1-фенилциклопропанкарбоксилат, (1,2,2-трибутокси-1-метилэтил)бензен, 2,2-дибутоксиацетофенон, строение которых доказано методами ядерно-магнитного резонанса и хромато-масс-спектрометрии.

- 29 -

Экспериментальная часть

В работе использованы: *н*-бутиловый спирт и хлороформ (ЧДА, производство «Вектон»), цеолит HY¹, катализатор гидрирования Pd/C [7], (САЅ номер – 7440–05–3, ТУ 2172–013– 94509069–200), гранулированный, содержание палладия 5 %, перед использованием измельчали в ступке, просеивали и хранили в эксикаторе. Для гидрирования использовалась проточная каталитическая установка «Катакон», состоящая из металлического реактора с нагревательной рубашкой, бюреткой для подачи сырья, автоматического насоса и блока управления. Рабочие параметры установки: объем реакционной зоны 15 см³, диапазон температур 50–600 °C, давление до 100 атм.2-Фенил-*гем*-дихлорциклопропан был получен по методике [8].

Анализ реакционных масс и запись масс-спектров соединений осуществляли на аппаратнопрограммном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия) с базой NIST 2012 (National Institute of Standards and Technology, США). Условия анализа: капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, длительность анализа – 20 мин, температура источника ионов – 260 °C, температура переходной линии – 300 °C, диапазон сканирования – 30–300 Да, давление – 37–43 мТорр, газ-носитель – гелий, скорость нагрева – 20 град/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹Н и ¹³С регистрировали на спектрометре «Bruker АМ-500» (Bruker Corporation, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц соответственно; растворитель – CDCl₃. Химические сдвиги приведены по шкале б (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия (J) приведены в Гц. В качестве источника микроволнового излучения использовали микроволновую систему синтеза «Sineo U Wave-2000» мощностью 1000 Вт и оснащенную иммерсионной ультразвуковой установкой с регулируемым диапазоном мощности ультразвука: 0-800 Вт, частотой 28 кГц. Цифровая система магнитного перемешивания со скоростью вращения от 30 до 1600 об/мин. Инфракрасный диапазон измерения температуры от 0 до 900 °C с отклонением \pm 1 °C, диапазон температур термопары Pt 100 от 0 до 300 °C с отклонением \pm 1 °C.

2-фенил-*гем***-***дихлорциклопропан* (1) был получен дихлоркарбенированием стирола в условиях реакции Макоши (50 % р-р NaOH, хлороформ, катализатор ТЭБАХ).

[1-(Дибутоксиметил)винил]бензен (2). К раствору 10 г (0.04 моль) 2-фенил-1,1дихлорциклопропана в спирте (300 мл) добавляли 2.24 г (0.04 моль) NaOH и кипятили 3 ч в условиях микроволнового излучения (700 Вт). По окончании реакции (до полной конверсии исходного циклопропана) реакционную массу охлаждали, добавляли 10 мл бензола, промывали насыщенным раствором соли (Na₂SO₄), осушали хлоридом кальция, отфильтровывали и упаривали. Целевой ацеталь 2 выделяли с помощью вакуумной перегонки. Выход 98 %. Ткип. = 126–127 °C (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (*J*, Гц): 0.95 т. (6H, 2 CH₃, *J*=7,3 Гц), 1.40 кв (4H, 2CH₂, *J*=7.53 Гц), 1.62 кв (4H, 2CH₂, *J*=6.90 Гц), 3.52 кв (2H, 2 CH_a, *J*=6.5 Гц), 3.63 кв (2H, CH₆, *J*=6.5 Гц), 5.31 с (1H, CH), 5.60 (д., CH₂, *J*=3.96 Гц), 7.31–7.39 м (4H, 4 CH), 7.59 д (1H, CH, *J*=7.73 Гц). ЯМР ¹³С, δ_C, м.д.: 13.87 (2 CH₃), 19.45 (2 CH₂), 31.83 (2 CH₂), 65.58 (2 CH₂), 101.95 (CH), 115.59 (CH₂), 126.85–138.58 (4 CH), 139.03 (C), 145.02 (C). Масс-спектр *m/e*, (I_{отн},%): 262 (2), 261 (4), 189 (98), 132 (38), 104 (56), 77 (80).

Авторы выражают благодарность лаборатории приготовления катализаторов ИНК РАН г. Уфы за предоставленные в рамках научно-технического сотрудничества цеолиты

(2,2-Дибутокси-1-метилэтил)бензен (3). В проточный реактор объемом 15 см³ загружали активированный катализатор Pd/C. Далее подавали 15 мл олефина 2 (0.01 моль), водород со скоростью 0.460 мл/мин и устанавливали давление на уровне 8 кг/см. Полученный катализат отфильтровывали и упаривали. Выход 90 %. Ткип. = 131–132 °C (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (*J*, Гц): Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (*J*, Гц): 0.83 т (3H, CH₃, *J*=7.3 Гц), 0.95 т (3H, CH₃, *J*=7.2 Гц), 1.35 д (3H, CH₃, *J*=7.0 Гц), 1.40–1.63 м (8H, 4CH₂), 3.02 т (1H, CH, *J*=6.8 Гц), 3.28 кв (1H, CH_a, *J*=6.7 Гц), 3.45 кв (1H, CH₆, *J*=6.7 Гц), 3.54 кв (1H, CH_a, *J*=6.5 Гц), 3.71 кв (1H, CH₆, *J*=6.6 Гц), 4.49 д (1H, CH, *J*=6.6 Гц), 7.23–7.37 м (4H, 4 CH). ЯМР ¹³С, δ_C, м.д.: 13.77 (2 CH₃), 16.62 (CH₃), 19.15 (2 CH₂), 32.00 (2 CH₂), 43.78 (CH), 67.05 (2 CH₂), 101.10 (CH), 126.18–128.16 (4 CH), 143.41 (C).

[2,2-Дихлоро-1-(дибутоксиметил)циклопропил]бензен (4). Смесь 0.01 моль 2, 30 мл хлороформа, 32 г. 50 % р-ра гидроксида натрия и 1 % по масс. ТЭБАХ перемешивали при комнатной температуре (контроль за ходом реакции по данным ГЖХ). По окончании реакции реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, отмывали водой, экстрагировали хлороформом, осушали хлоридом кальция и упаривали. Целевые соединения выделяли вакуумной перегонкой. Выход 98 %. Ткип. = 121–122 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (*J*, Гц): Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (*J*, Гц): 0.95 т (6H, 2CH₃, *J*=7,5 Гц), 1.31–1.68 м (8H, 4CH₂), 2.31 д (1H, CH_a, *J*=7.5 Гц), 2.72 д (1H, CH₆, *J*=7.5 Гц), 3.35–3.71 м (4H, 2CH₂), 3.78 (с., 1H, CH), 7.37–7.51 м (4H, 4 CH). ЯМР ¹³С, δ_C, м.д.: 13.93 (2 CH₃), 19.28 (2 CH₂), 30.88 (2 CH₂), 31.87 (CH₂), 49.34 (С), 68.88 (2 CH₂), 106.11 (CH), 127.57–131.27 (4 CH), 135.44 (С).

Бутил-2,2-дихлор-1-фенилциклопропанкарбоксилат (5). Через раствор 1.00 г (2.89 ммоль) [2,2-дихлоро-1-(дибутоксиметил)циклопропил]бензена 1 в 70 мл ВиОН при –50 °C в течение 5 ч барботировали озоно-кислородную смесь. Реакционную смесь продували аргоном без дополнительного охлаждения (от -50 °C до –45 °C), в течение 20 мин доводили до комнатной температуры, перемешивали при нагреве (40–50 °C) до исчезновения пероксидов (контроль – йод-крахмальная проба, 72 ч), упаривали ВиОН. R_f 0.62 (гексан–метил-*трет*-бутиловый эфир, 2:1). ИК-спектр (КВг), v, см⁻¹: 1756 (С=О). Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д. (J, Гц): 0.88 т (3H, CH₃, J=6.7 Гц), 1.38–1.46 м (2H, CH₂), 1.60–1.65 м (2H, CH₂), 1.90 д (1H, CH_a, J=7.5 Гц), 2.09 д (1H, CH₆, J=7.5 Гц), 4.12 кв (1H, CH_a, J=5.8 Гц), 4.14 кв (1H, CH₆, J=5.9 Гц), 7.31–7.55 м (4H, 4 CH). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м.д.: 13.67 (CH₃), 19.13 (CH₂), 30.56 (CH₂), 34.17 (CH₂), 43.48 (C), 67.32(CH₂), 122.88–132.03 (4 CH), 132.73 (C), 167.65 (С=О). Масс-спектр, m/z ($I_{оти.}$ %): [M + H]⁺ 288 (100). С₁₄H₁₆Cl₂O₂.

(1,2,2-трибутокси-1-метилэтил)бензен (6). В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 2 г (20 % на реакционную смесь) цеолита НҮ, 7.4 г (0.1 моль) бутанола и 2.6 г (0.01 моль) олефина 2. Реакционную смесь при 70°С в течении 2.5 часов интенсивно перемешивали. Затем катализатор отфильтровывали и реакционную смесь эктрагировали хлористым метиленом, экстракт сушили свежепрокаленным CaCl₂. Растворитель упаривали, остаток перегоняли в вакууме в атмосфере азота. Выход 50 %. Ткип. = 126–127 °С (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (*J*, Гц): 1.11 г (3H, CH₃, *J*=7.0 Гц), 1.23 г (6H, 2CH₃, *J*=7.0 Гц), 1.28 с (3H, CH₃), 2.03–2.88 м (12H, 6CH₂), 3.38 дд (2H, CH₂, *J*=7.3; 12.0 Гц), 3.51 кв (2H, CH_a, *J*=6.8 Гц), 3.88 кв (2H, CH₆, *J*=7.0 Гц), 4.51 с (1H, CH), 7.23–7.52 м (4H, 4 CH). Спектр ЯМР ¹³С, δ, м.д.: 13.88 (2CH₃), 15.25 (CH₃), 19.62 (2CH₂), 20.36 (2CH₂), 24.22 (CH₃), 32.78 (2CH₂), 32.94 (CH₂), 66.11(CH₂), 71.66(CH₂), 84.41(C), 115.76 (CH), 127.07–133.97 (4 CH), 138.41 (С). Масс-спектр *m/e*, (І_{отн},%): 336 (1), 264 (2), 236 (60), 144 (22), 105 (100), 77 (30).

2,2-Дибутоксиацетофенон (7). Через охлажденный раствор, содержащий 0.95 ммоль [1-(дибутоксиметил)винил]бензен **2** в 20 мл хлористого метилена, пропускали озон до появления голубого окрашивания. По окончании реакции реакционную смесь продували аргоном, добавляли (0 °C) 9.5 ммоль диметилсульфида и перемешивали при комнатной температуре до исчезновения пероксидов (контроль – йод-крахмальная проба). Затем растворитель отгоняли, остаток растворяли в хлороформе, промывали насыщенным раствором NaCl, сушили Na₂SO₄ и упаривали. Выход 81 %. R_f 0.52 (гексан-метил-трет-бутиловый эфир, 5:1). ИК-спектр (KBr), v, см-1: 1689 (С=О). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (*J*, Гц): 0.82–0.91 м (6H, 2 CH₃), 1.31–1.39 м (4H, 2 CH₂), 1.55–1.62 м (4H, 2CH₂), 3.52–3.59 м (4H, 2CH₂), 5.20 с (1H, CH), 7.41–8.19 м (4H, 4 CH). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м.д.:13.74 (2 CH₂), 19.19 (2 CH₂), 31.67 (2 CH₂), 67.72 (2 CH₂), 102.94 (CH), 128.26–133.39 (4 CH) 133.71 (C), 191.14 (С=О). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$ %): [M+H]⁺ 265 (100). С₁₆Н₂₄O₃. Вычислено: 72.69 % (C), 9.15 % (H). Найдено: 72.43 % (C), 9.26 % (H).

Список литературы / References

[1] Thompson C. D., Kinter M. T., Macdonald T. L. Synthesis and in vitro reactivity of 3-carbamoyl-2phenylpropional dehyde and 2-phenylpropenal: putative reactive metabolites of felbamate. *Chemical Research in Toxicology*, 1996, 9(8), 1225–1229. DOI:10.1021/tx9601566.

[2] Bailey W.F., Reed D.P., Clark D.R., Kapur G.N. Grignard Reactions of 4-Substituted-2keto-1,3-dioxanes: Highly diastereoselective additions controlled by a remote Alkyl Group. *Organic Letters*, 2001, 3, 12. P. 1865–1868. DOI:10.1021/ol015914k.

[3] Myasoedova Yu.V., Sakhabutdinova G.N., Belyaeva E.R. New method for the synthesis of phenylglyoxal derivatives. Dokl Chem., 2022, 504, 74–78. DOI:10.1134/S 0012500822600109.

[4] Султанова Р.М., Борисова Ю.Г., Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. 1,3-Диоксацикланы: синтез на основе продуктов нефтехимии, химические превращения и применение. Известия Академии наук. Серия химическая, 2023, 72(10), 2297–2318.

[5] Raskil'dina G.Z., Sakhabutdinova G.N., Musin A.I., Zlotskii S.S. Alkaline alcoholysis of gem-dichlorocyclopropane derivatives. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, 91, 596–601. DOI:10.1134/S 1070363221040034.

[6] Sakhabutdinova G.N., Raskil'dina G.Z., Chanyshev R.R., Zlotskii S.S. Synthesis of *gem*dichlorocyclopropane derivatives containing 1,3-dioxolane fragments. Reviews and Advances in Chemistry, 2022, 12, 4, 255–258.

[7] Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Рабаев Р.У., Даминев Р.Р., Злотский С.С. Синтез и реакции алкенил-гем-дихлорциклопропанов на основе пиперилена. *Тонкие химические технологии*, 2020, 15(5), 16–26. DOI:10.32362/2410–6593–2020–15–5–16–25 [Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Rabaev R.U., Daminev R.R., Zlotskii S.S. Synthesis and reactions of alkenyl-gem-dichlorocyclopropanes obtained from piperylene. *Fine Chemical Technologies*, 2020, 15(5), 16–25. DOI:10.32362/2410–6593–2020–15–5–16–25].

[8] Ding M.F., Lee C.C., Lin L.C., Lin S.T. Spectroscopic analysis of the products of the cycloaddition reaction of 1-aryl-2-chlorocyclopropenes and cyclopentadiene. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2013, 61(2), 285–289. DOI:10.1002/jccs.201300216

[9] Myasoedova Yu.V., Nazarov I.S., Ishmuratov G. Yu. Transformations of peroxide products of alkene ozonolysis. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2019, 55, 47–73. DOI: 10.1134/S 107042801901007X.

[10] Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Беляева Э.Р., Мусин А.И., Султанова Р.М., Злотский С.С. Синтез новых полифункциональных циклических кеталей на основе замещенных 4-метилен-1,3-диоксоланов. Доклады академии наук, 2023, 513(12), 82–85. DOI:10.31857/ s2686953523600198 [Raskil'dina G.Z., Borisova Yu.G., Belyaeva E. R., Musin A.I., Sultanova R. M., Zlotskii S.S. Synthesis of new polyfunctional cyclic ketals based on substituted 4-methylene-1,3dioxolanes. Dokl Chem., 2023, 513(12), 82–85. DOI:10.31857/s2686953523600198]. \sim \sim \sim

EDN: BUBZGG

УДК 547.773 + 547.778.4 + 547-304.1

Synthesis of Novel 4-Fluorophenyl-Substituted Carbocyclic and Heterocyclic Compounds

Pavel S. Bobrov*, Daniil A. Olchev, Ekaterina E. Vishnyakova and Georgii A. Suboch Reshetnev Siberian State University of Science and Technology Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 20.06.2024, received in revised form 31.01.2025, accepted 10.02.2025

Abstract. We demonstrated the first synthesis of 2-hydroxyimino-1-(4-fluorophenyl)butane-1,3-dione by nitrosation of 1-(4-fluorophenyl)butane-1,3-dione with sodium nitrite in acetic acid. The three-component reaction of 2-hydroxyamino-1-(4-fluorophenyl)butane-1,3-dione with acetone and aliphatic dialkylamines (diethylamine or diethanolamine) leads to new N, N-dialkyl-3-methyl-4-nitroso-5-(4-fluorophenyl) anilines. Cyclocondensation of 2-hydroxyimino-1-(4-fluorophenyl)butane-1,3-dione with hydrazine hydrate leads to 3-methyl-4-nitroso-5-(4-fluorophenyl)-1H-pyrazole. Reduction of nitrosopyrazole gives the corresponding fluoro-substituted aminopyrazole. The synthesized compounds were characterized by IR, NMR, UV–Vis, and MS.

Keywords: aminopyrazole, nitrosoaniline, nitrosopyrazole, cyclocondensation, fluorine-substituted, diketone.

Acknowledgements. NMR studies were conducted within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (FWES-2021–0012) using equipment from the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FITC KSC SB RAS.

Citation: Bobrov P. S., Olchev D. A., Vishnyakova E. E., Suboch G. A. Synthesis of Novel 4-Fluorophenyl-Substituted Carbocyclic and Heterocyclic Compounds. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 34–40. EDN: BUBZGG



[©] 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: pavel.bobrov96@mail.ru

Синтез ранее неизвестных 4-фторфенилзамещённых карбо- и гетероциклических соединений

П. С. Бобров, Д.А. Ольчев, Е.Е. Вишнякова, Г.А. Субоч

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

Аннотация. Для изучения реакции циклоароматизации впервые был получен 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-дион нитрозированием 1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диона нитритом натрия в уксусной кислоте. Трёхкомпонентное взаимодействие 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3диона с ацетоном и алифатическими диалкиламинами, такими как диэтиламин и диэтаноламин, приводит к ранее неизвестным N, N-диалкил-3-метил-4-нитрозо-5-(4-фторфенил)анилинам. Циклоконденсация 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диона с гидразингидратом позволила впервые получить 3-метил-4-нитрозо-5-(4-фторфенил)-1Н-пиразол, восстановление которого даёт соответствующий аминопиразол. Полученные соединения охарактеризованы с использованием методов ИК, ЯМР, электронной спектроскопии и хромато-масс спектрометрии.

Ключевые слова: аминопиразол, нитрозоанилин, нитрозопиразол, циклоконденсация, фторзамещённый, дикетон.

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: Бобров П.С., Ольчев Д.А., Вишнякова Е.Е., Субоч Г.А. Синтез ранее неизвестных 4-фторфенилзамещённых карбо- и гетероциклических соединений. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 34–40. EDN: BUBZGG

Введение

Фторорганические соединения нашли широкое применение в современной науке и технике. В настоящее время активно разрабатываются новые методы введения фторсодержащих каркасов в ароматические и гетероароматические соединения [1–3], поскольку это приводит к усилению специфической биологической активности [4, 5] и созданию новых биологически активных соединений. Учитывая, что прямое введение фтора в органические соединения является нетривиальной задачей, зачастую синтез фторзамещённых биологически активных (гетеро)арилпроизводных осуществляют циклизацией алифатических предшественников [3, 5–7]. Среди таких алифатических предшественников особое место занимают 2-гидроксимино-1,3-диоксопроизводные, которые нашли широкое применение для циклоконденсации с бинуклеофилами и получения функционализированных карбо- и гетероциклических нитрозосоединений [7–13]. Важно отметить, что *С*-нитрозопроизводные имеют большой синтетический потенциал для дальнейшей
модификации и могут быть использованы для получения амино-, нитро-, азо- и других важнейших производных [10, 14].

В настоящей работе мы впервые изучили взаимодействие ранее неизвестного 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диона с различными компонентами с целью получения фторфенилзамещённых *n*-нитрозоанилинов и 4-нитрозопиразола. Поскольку нитрозогруппа в карбо- и гетероциклических соединениях легко поддаётся дальнейшей функционализации, демонстрация препаративных возможностей впервые полученных нитрозопроизводных показана на примере восстановления фторфенилзамещённого 4-нитрозо-1H-пиразола.

Результаты и обсуждение

Для синтеза фторсодержащих карбо- и гетероциклических соединений получен исходный 1-(4-фторфенил)бутан-1,3-дион конденсацией *n*-фторацетофенона и этилацетата с использованием металлического натрия по методу Кляйзена. Последующее нитрозирование дикетона проводили в ледяной уксусной кислоте нитритом натрия при 14–15 °C (рис. 1) с получением ранее неизвестного 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диона **1**.

Для синтеза 4-фторфенилзамещенных нитрозобензолов и нитрозогетероциклических соединений был использован наш положительный опыт получения карбо- и гетероциклических



Рис. 1. Синтез ранее неизвестных 4-фторфенилзамещённых карбо- и гетероциклических нитрозосоединений

Fig. 1. Synthesis of the novel 4-fluorophenyl-substituted carbo- and heterocyclic nitroso compounds

соединений циклоконденсацией изонитрозодикетонов с 1,2- и 1,3-бинуклеофилами [8, 11]. Для дальнейшего развития данного направления мы впервые осуществили трёхкомпонентную циклоконденсацию 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диона 1 с ацетоном и диалкиламинами. Реакцию проводили при комнатной температуре в избытке ацетона с двукратным мольным избытком диалкиламинов по отношению к 4-фторфенилзамещенному изонитрозодикетону. Циклоконденсация с участием диэтиламина и диэтаноламина позволила получить ранее неизвестные фторзамещённые *n*-нитрозоанилины **2a** и **2b** с выходами 28–41 % (рис. 1). Впервые полученные кристаллические соединения **2a**, **2b** зелёного цвета в электронных спектрах имеют максимум поглощения в области 712–717 нм с характерной для нитрозоанилинов экстинкцией $\varepsilon = 93-102$.

Взаимодействие 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диона 1 с гидразингидратом в этаноле при комнатной температуре привело к ранее неизвестному 4-фторфенилзамещённому нитрозопиразолу 3 (рис. 1) с выходом 68 %. Поскольку высокая химическая активность нитрозогруппы подразумевает широчайшие возможности для её дальнейшей трансформации, было проведено восстановление впервые полученного нитрозопиразола 3 гидразингидратом в CH_2Cl_2 в присутствии катализатора Pd/C. Важно отметить, что восстановление протекает в мягких условиях при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 1 ч и позволяет с выходом 94 % синтезировать ранее неизвестный 4-амино-5-(4-фторфенил)-3метил-1H-пиразол 4 (рис. 1), который может использоваться для получения соединений с высокой биологической активностью.

Строение впервые полученных соединений подтверждено с использованием методов ИК, ЯМР, электронной спектроскопии и хромато- масс-спектрометрии.

ЯМР ¹Н спектр *n*-фторфенилзамещенного N, N-диэтил-4-нитрозоанилина **2a** содержит характерный для этильных заместителей триплет 6 протонов CH₃ групп в области 1,19 м.д и квадруплет 4 протонов этиленовых групп в области 3,60 м.д. Сигналы 8 протонов этиленовых групп ди(2-гидроксиэтил)замещенного нитрозоанилина **2b** зарегистрированы в области 3,64–3,67 м.д. в виде наложенного мультиплета, а химические сдвиги синглетов метильных групп в 3 положении нитрозоанилинов **2a** и **2b** имеют значения 2,28 и 2,31 м.д. Сигналы неэквивалентных протонов, расположенных во 2 и 6 положениях нитрозоанилинового кольца, имеют значения химических сдвигов 6,54, 6,65 м.д. для **2a** и 6,55, 6,72 м.д. для **2b**. Мультиплеты ароматических протонов *n*-фторфенильного заместителя нитрозоанилинов **2a** и **2b** расположены в области титрозоанилинов **2a** и **2b** имеют значения **2**,28 и **2**,31 м.д. Сигналы неэквивалентных протонов, расположенных во 2 и 6 положениях нитрозоанилинового кольца, имеют значения химических сдвигов 6,54, 6,65 м.д. для **2a** и 6,55, 6,72 м.д. для **2b**. Мультиплеты ароматических протонов *n*-фторфенильного заместителя нитрозоанилинов **2a** и **2b** расположены в области 7,21–7,50 м.д.

Экспериментальная часть

Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом TCX с использованием пластин Sorbfil ПТСХ-АФ-В (Россия), пятна детектировали в УФ-свете. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 600 (600.13 МГц) в ДМСО-d6. Химические сдвиги указаны относительно остаточного сигнала растворителя (DMSO-d6: $\delta = 2.50$ (¹H)). Электронные спектры записывали на спектрофотометре HELIOS OMEGA в кварцевой кювете 1 см при концентрации 0.5×10^{-2} моль/л в EtOH. Масс-спектры регистрировали на приборе Shimadzu LC/MS-2020 с колонкой RAPTOR ARC-18 (100). ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-микроскопа SpecTRA TECH InspectIR на базе ИК-Фурье спектрофотометра Impact 400.

2-Гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-дион (1). Нитрит натрия (2,51 г, 36,38 ммоль) медленно добавляли к раствору 1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диона (5,467 г, 30,37 ммоль) в уксусной кислоте (30 мл) при перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси 14–15 °C. Через 2 ч после окончания введения нитрита натрия реакционную смесь выливали в холодную воду, отфильтровывали осадок 1-(4-фторфенил)-2(гидроксиимино)бутан-1,3-диона, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 5,41 г (85 %), белые кристаллы, т. пл. = 144–146 °C (EtOH).

N, *N*-Диэтил-3-метил-4-нитрозо-5-(4-фторфенил)анилин (2а). В раствор диэтиламина (0,146 г, 2 ммоль) в ацетоне (0,5 мл) добавляли 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-дион 1 (0,209 г, 1 ммоль) и перемешивали в течение 15 минут. Полученную смесь выдерживали 8 суток, затем растворяли в диэтиловом эфире (6 мл) и промывали 3 % водным раствором NaOH (6 мл), затем водой (2х6 мл), сушили безводным Na₂SO₄ и упаривали. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, используя в качестве подвижной фазы смесь гексан-этилацетат (25:1). Выход: 0,079 г (28 %), зеленые кристаллы, т.п.л. = 102–104°С, $R_f = 0,73$ (PhMe-EtOAc, 5:1). Электронный спектр (EtOH), $\lambda_{\text{мах}}$, нм (є): 712 (102). Спектр ЯМР ¹Н (600 MHz, DMSO-d6), δ , м.д.: 7.47–7.50 м (2H_{аром}), 7.21–7.25 м (2H_{аром}), 6.65 с (1H_{аром}), 6.54 с (1H_{аром}), 3.60 к (4H, CH₂, *J* = 6.9 Hz), 2.31 с (3H, CH₃), 1.19 т (6H, CH₂<u>CH₃</u>, *J* = 7.1 Hz). ВЭЖХ/МС (6 kV), m/z (Іотн,%): 287 (100 %) [M+1]⁺.

N, *N*-Ди(2-гидроксиэтил)-3-метил-4-нитрозо-5-(4-фторфенил)анилин (2b). В раствор диэтаноламина (0,42 г, 4 ммоль) в ацетоне (1 мл) добавляли 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил) бутан-1,3-дион **1** (0,418 г, 2 ммоль) и перемешивали в течение 15 минут. Полученную смесь выдерживали 8 суток, разбавляли диэтиловым эфиром (8 мл), добавляли 1 % водный раствор NaOH (6 мл) и перемешивали до выпадения осадка. Зелёный осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Выход 0,258 г (41 %), зеленые кристаллы, т.п.л. = 148°C (разл.) (CH₃CN). Электронный спектр (EtOH), $\lambda_{\text{мах}}$, нм (є): 717 (93). Спектр ЯМР ¹Н (600 MHz, DMSO-d6), δ , м.д.: 7.45–7.48 м (2H_{аром}), 7.21–7.24 м (2H_{аром}), 6.72 с (1H_{а-ром}), 6.55 с (1H_{аром}), 4.89 с (2H, OH), 3.64–3.67 м (8H, CH₂), 2.28 с (3H, CH₃).

3-Метил-4-нитрозо-5-(4-фторфенил)-1Н-пиразол (3). В насыщенный раствор 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диона (0,51 г, 2,44 ммоль) в этаноле (20 мл) порционно в течение 10 минут вводили гидразингидрат (0,12 г, 2,44 ммоль). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч и выливали в воду (100 мл), зелёный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход: 0,338 г (68 %), зеленые кристаллы, т.пл. = 159°С (разл.). Электронный спектр (EtOH), $\lambda_{\text{мах}}$, нм (ϵ): 690 (53). Спектр ЯМР ¹Н (600 MHz, DMSO-d6), δ , м.д.: 13.92 уш.с (NH), 8.22 уш.с (2H_{аром}), 7.41 уш.с (2H_{аром}), 2.27 уш.с (3H, CH₃).

4-Амино-5-(4-фторфенил)-3-метил-1Н-пиразол (4). Нитрозопиразол **3** (0,2 г, 0,98 ммоль) растворяли в CH₂Cl₂ (44 мл), добавляли измельченный Pd/C (0,1 г) и при перемешивании в течение 15 мин вводили по каплям гидразингидрат (0,1 г, 1,95 ммоль). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, отфильтровывали катализатор и раствор упаривали. Остаток растворяли в диэтиловом эфире, раствор промывали 3 % H₂SO₄ (5,5 мл), водный слой отделяли и при эффективном перемешивании нейтрализовали 10 % водным раствором NaOH. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали минимальным количеством

воды (2х2 мл) и сушили. Выход: 0,175 г (94 %), белые кристаллы, т.пл. = 79–80°С. ИК-спектр, v, см⁻¹: 3310 (NH). Спектр ЯМР ¹Н (600 MHz, DMSO-d6), δ, м.д.: 7.78 уш.с (2H_{аром}), 7.19–7.22 м (2H_{аром}), 2.11 с (3H, CH₃). ВЭЖХ/МС (6 kV), m/z (Іотн,%): 192 (34) [M+1]⁺, 57 (100).

Заключение

Нитрозирование 1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диона нитритом натрия в уксусной кислоте приводит к ранее неизвестному 2-гидроксимино-1-(4-фторфенил)бутан-1,3-диону 1, который успешно выступает в роли алифатического предшественника для получения ранее неизвестных фторзамещённых нитрозоанилинов 2a, 2b и вступает в циклоконденсацию с гидразингидратом с образованием нового 5-(*n*-фторфенил)-4-нитрозо-1*H*-пиразола 3. Впервые полученный нитрозопиразол 3 в мягких условиях и с высоким выходом восстанавливается до фторзамещённого аминопиразола 4. Строение впервые полученных соединений подтверждено методами ИК-, ЯМР, электронной спектроскопии и хромато- масс-спектрометрии.

Список литературы / References

[1] Zubkov M.O., Dilman A.D. Radical reactions enabled by polyfluoroaryl fragments: photocatalysis and beyond. *Chem. Soc. Rev. 2024*, 53, 4741–4785. DOI: 10.1039/D 3CS 00889D

[2] Yerien D.E, Bonesi S., Postigo A. Fluorination methods in drug discovery. *Org. Biomol. Chem. 2016*, 14, 8398–8427. DOI: 10.1039/C 6OB 00764C

[3] Meyer F. Trifluoromethyl nitrogen heterocycles: synthetic aspects and potential biological targets. *Chem. Commun. 2016*, 52, 3077–3094. DOI: 10.1039/C 5CC 09414C

[4] Siebeneicher H., Cleve A., Rehwinkel H., Neuhaus R., Heisler I., Müller T., Bauser M., Buchmann B. Identification and Optimization of the First Highly Selective GLUT1 Inhibitor BAY-876. *ChemMedChem 2016*, 11(20), 2261–2271. DOI: 10.1002/cmdc.201600276

[5] Emmadi N.R, Bingi C., Kotapalli S.S., Ummanni R., Nanubolu J.B., Atmakur K. Synthesis and evaluation of novel fluorinated pyrazolo-1,2,3-triazole hybrids as antimycobacterial agents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2015, 25(15), 2918–2922. DOI: 10.1016/j.bmcl.2015.05.044

[6] Penning T. D., Talley J.J., Bertenshaw S.R., Carter J.S., Collins P.W., Docter S., Graneto M.J., Lee L.F., Malecha J.W., Miyashiro J.M., Rogers R.S., Rogier D.J., Yu S.S., Anderson G.D., Burton E.G., Cogburn J.N., Gregory S.A., Koboldt C.M., Perkins W.E., Seibert K., Veenhuizen A.W., Zhang Y.Y., Isakson P.C. Synthesis and Biological Evaluation of the 1,5-Diarylpyrazole Class of Cyclooxygenase-2 Inhibitors: Identification of 4-[5-(4-Methylphenyl)-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]benzenesulfonamide (SC-58635, Celecoxib). *J. Med. Chem. 1997*, 40(9), 1347–1365. DOI: 10.1021/jm960803q

[7] Burgart Y. V., Agafonova N.A., Shchegolkov E.V., Krasnykh O.P., Kushch S.O., Evstigneeva N.P., Gerasimova N.A., Maslova V.V., Triandafilova G.A., Solodnikov S. Yu., Ulitko M.V., Makhaeva G.F., Rudakova E.V., Borisevich S.S., Zilberberg N.V., Kungurov N.V., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. Multiple biological active 4-aminopyrazoles containing trifluoromethyl and their 4-nitroso-precursors: Synthesis and evaluation. *Eur. J. Med. Chem. 2020*, 208, 112768. DOI: 10.1016/j.ejmech.2020.112768

[8] Bobrov P. S., Kirik S. D., Peterson I. V., Suboch G. A. Regioselective synthesis of novel nitrosopyrazolylquinoxalines via HOAc-mediated cyclocondensation of 2-hydroxyimino-1,3-diketones with hydrazinylquinoxalines. *Org. Biomol. Chem. 2023*, 21, 3604–3614. DOI: 10.1039/D 3OB 00356F [9] Elgemeie G. H., Elzanate A.M. Reaction of Oxime Derivatives of β-Diketones and β-Ketoesters with Substituted Hydrazides: Novel Synthesis of Nitroso- N -sulfonyl- and Nitroso- N -substituted Amino Pyridones. *Synth Commun 2003*, 33(12), 2087–2094. DOI: 10.1081/SCC-120021034

[10] Бобров П. С., Аненко Д.С., Кодониди И.П., Абисалова И.Л., Сергеева Е.О., Саджая Л.А., Петерсон И.В., Субоч Г.А. Новые производные N-бензотиазолилпиразола с выраженной антиоксидантной активностью. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия. 2022*, 15(4), 496–506. [Bobrov P.S., Anenko D.S., Kodonidi I.P., Abisalova I.L., Sergeeva E.O., Sajaya L.A., Peterson I.V., Suboch G.A. Novel N-benzothiazolylpyrazole derivatives with pronounced antioxidant activity. *J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2022*, 15(4), 496–506].

[11] Semichenko E. S., Gavrilova N.A., Suboch G.A. Synthesis and Properties of Substituted 2-Amino-5-nitrosobenzylamines. *Russ. J. Org. Chem. 2005*, 41, 54–56. DOI: 10.1007/s11178–005–0119–9

[12] Bobrov P. S., Kondrasenko A.A., Suboch G.A. Synthesis of N-Benzothiazolyl-4-Nitrosopyrazoles. *Russ. J. Org. Chem. 2022*, 58(11), 1637–1640. DOI: 10.1134/S 1070428022110112

[13] Alemasov Yu.A., Slaschinin D.G., Tovbis M.S., Kirik S.D. X-Ray diffraction and spectroscopic verification of dimerization in hexasubstituted para-nitrosophenols, *J. Mol. Struct. 2011*, 985(2–3), 184–190. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.10.040

[14] Bobrova A. V., Krasnov P.O., Povarov I.G., Bobrov P.S., Lyubyashkin A.V., Suboch G.A., Tovbis M.S. Facile synthesis and sulfonylation of 4-aminopyrazoles. *J. Mol. Struct. 2021*, 1230, 129912. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.129912 EDN: EWLHSK

УДК 543.054:543.423:546.766

Sorption Isolation of Chromium(VI) by Silica Gel Based Anionexchenger Using Mobile Dynamic Preconcentration Setup

Elena V. Borodina*, Vladimir N. Losev and Aleksandr S. Samoilo Siberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 24.07.2024, received in revised form 25.11.2024, accepted 17.02.2025

Abstract. A method for the selective preconcentration of Cr(VI) using a silica gel-based sorbent chemically modified with methyltriphenylphosphonium groups, followed by determination by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy or a test-method has been proposed. Cr(VI) is effectively removed by the sorbent in the pH range of 3.5–5.5. In this pH range, there is no sorption of Cr(III), which makes it possible to effectively separate Cr(VI) from Cr(III). When a solution containing Cr(VI) is passed through a column with a sorbent, a yellow-colored zone appears in the column, the length of which is proportional to the Cr(VI) content in the column. Cr(VI) can be quantitatively desorbed with 5 mL of 2M HCl and determined in the eluate by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The sorbent withstands at least 20 "sorption-desorption" cycles. The efficiency of separation and the accuracy of adsorption-atomic-emission and test-determination of Cr(VI) were confirmed by "added-found" method and by analysis of water samples with chromium content determined using a certified method.

Keywords: chromium, sorption, chemically modified silica gel, ion exchange, ICP-AES, test method.

Acknowledgements. The research was supported by a grant from the Russian Science Foundation, Krasnoyarsk Regional Fund for Support of Scientific and Scientific-Technical Activities, project 23–23–10026, https://rscf.ru/project/23–23–10026/

Citation: Borodina E. V., Losev V.N., Samoilo A. S. Sorption Isolation of Chromium(VI) by Silica Gel Based Anionexchenger Using Mobile Dynamic Preconcentration Setup. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 41–52. EDN: EWLHSK



[©] 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: crilenka@gmail.com

Сорбционное выделение хрома(VI) анионообменником на основе силикагеля с использованием переносной системы динамического концентрирования

Е.В. Бородина, В.Н. Лосев, А.С. Самойло

Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Предложен способ селективного концентрирования Cr(VI) с использованием сорбента на основе силикагеля, химически модифицированного метилтрифенилфосфониевыми группами с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и тест-методом. Cr(VI) эффективно извлекается сорбентом в диапазоне pH 3,5–5,5. В данном диапазоне pH отсутствует сорбция Cr(III), что позволяет эффективно отделять Cr(VI) от Cr(III). При пропускании раствора, содержащего Cr(VI) через колонку с сорбентом, в колонке появляется окрашенная в желтый цвет зона, длина которой пропорциональна содержанию Cr(VI) в колонке. Cr(VI) количественно десорбируется 5 мл 2М HCl и определяется в элюате методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Сорбент выдерживает как минимум 20 циклов «сорбция-десорбция». Эффективность разделения и правильность сорбционно-атомно-эмиссионного и тест-определения Cr(VI) подтверждены методом «введено-найдено» и анализом образцов вод с содержанием хрома, установленным с использованием контрольной методики анализа.

Ключевые слова: хром, сорбция, химически модифицированный силикагель, ионный обмен, ИСП-АЭС, тест-метод.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, проект 23–23–10026, https://rscf.ru/project/23–23–10026/.

Цитирование: Бородина Е. В., Лосев В. Н., Самойло А. С. Сорбционное выделение хрома(VI) анионообменником на основе силикагеля с использованием переносной системы динамического концентрирования. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 41–52. EDN: EWLHSK

Введение

Загрязнение природных и сточных вод соединениями хрома(VI) представляет огромную опасность для живых организмов из-за его высокой токсичности. Токсичность соединений Cr(VI) значительно выше чем Cr(III) [1]. Cr(VI) может оказывать канцерогенное, мутагенное, аллергическое и общетоксическое действие [2], в то время как Cr(III) является жизненно важным микроэлементом. Поэтому необходимо контролировать не только общее содержание хрома в природных и сточных водах, но и содержание его химических форм. Для определения общего содержания хрома в водах и других природных объектах чаще всего используют методы атомной спектрометрии и масс-спектрометрии. Эти методы обладают достаточной чувствительностью и селективностью при определении хрома, но не позволяют определять содержание его конкретных химических форм. Для определения содержания хрома(VI) этими методами его необходимо отделить от Cr(III). С использованием, например, соосаждения Cr(III) [3], экстракции [4], высокоэффективной жидкостной хроматографии [5–9], ионного обмена [10], капиллярного электрофореза [11].

Сорбция является одним из наиболее эффективных методов разделения и концентрирования. Для выделения хрома (VI) из водных растворов предложен ряд сорбентов различной природы: активные угли [12], синтетические ионообменные смолы [13–15], некоторые отходы производства, модифицированные различными функциональными группами [16–19], композитные и металлоорганические сорбенты [20, 21]. Однако многие из этих сорбентов обладают существенными недостатками, поэтому синтез и исследование новых сорбентов для эффективного разделения и концентрирования форм хрома остается актуальной задачей.

Поскольку Cr(VI) присутствует в водных растворах в основном в виде анионов (хромати бихромат-ионов в зависимости от кислотности и концентрации его в растворе [22, 23]), то для его выделения целесообразно использовать сорбенты, обладающие анионообменными свойствами. Чаще всего такие сорбенты содержат аминогруппы различной основности и другие N-содержащие группы. Например, предложены силикагель, иммобилизованный полимерными полиаминами [24], хитозан, модифицированный гидроксиэтилтриметиламмонием [25], смола Дауэкс М 4195 с функциональными группами бис-пиколинамина [13], кремнеземы, содержащие аминопропильные группы [26, 27] и т.п.

Эффективными анионообменниками также являются сорбенты с группами четвертичных фосфониевых оснований. Например, силикагель, химически модифицированный метилтрифенилфосфониевыми группами (ТФФС), который использовали, например, для селективного выделения арсенат-иона [28]. Важным достоинством сорбента ТФФС является возможность его полной регенерации.

В настоящей работе для сорбционного выделения Cr(VI) и его отделения от Cr(III) перед его определением методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) использовали систему динамического концентрирования, с миниколонкой, содержащей силикагель, химически модифицированный метилтрифенилфосфониевыми группами.

Экспериментальная часть

Приборы. Распределение хрома между раствором и сорбентом контролировали по анализу водной фазы методом ИСП-АЭС с использованием спектрометра iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США). Операционные параметры прибора представлены в табл. S1 (в Дополнительных материалах). Для измерения pH растворов использовали иономер SevenMulti (Mettler-Toledo, Швейцария). Для прокачивания растворов использовали переносную систему динамического концентрирования, состоящую из перистальтического насоса T100-SA (LongerPump, Китай) с шестироликовой головкой YZ1515x-D (LongerPump, Китай), силиконовых трубок диаметром 1,6 мм, стеклянной мини-колонки (внутренний диаметр 3 мм, высота 10 см), заполненной сорбентом, трехходовых кранов. Схема переносной системы динамического концентрирования представлена на рис. S1. Концентрацию трифенилфосфониевых групп, закрепленных на поверхности кремнезема, определяли методом элементного анализа на анализаторе HCNS-O EA1112 (Flash, CША). Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA449 C (Netzsch, Германия) совмещенном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet 380 с TGA/FT-IR интерфейсом для анализа газовой фазы. Данный комплекс позволяет одновременно получать данные дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и состав выделяющейся газовой фазы. Коэффициент диффузного отражения регистрировали на фотоколориметре «Пульсар» (Химавтоматика, Россия). Спектры диффузного отражения строили в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка (F(R)) – длина волны (λ, нм). Спектры поглощения водных растворов регистрировали на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer, США).

Реактивы. Исходные растворы Cr(VI) и Cr(III) с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок солей K₂CrO₄ и Cr(NO₃)₃ квалификации х.ч. (Ленреактив, Россия) в дистиллированной воде. Для построения градуировочных зависимостей при ИСП-АЭС определении хрома использовали одноэлементный стандартный раствор ионов хрома(VI) ГСО № 7114–94 (Экметс, Россия). В работе использовали растворы NaOH и HCl квалификации ос.ч. (Химреактивснаб, Россия). Кремнезем Силохром С-80 (Люминофор, Россия) (фракция 0,1–0,2 мм, удельная поверхность 80 м²/г, средний диаметр пор 50 нм) был использован в качестве основы для синтеза сорбента. Синтез сорбента ТФФС проводили в соответствии с опубликованной ранее методикой [29, 30]. В качестве реальных объектов, содержащих химические формы Cr(III) и Cr(VI), использовали техногенные воды участка травления нержавеющей стали гальванического производства АО «ЭНЕКО» (Минусинск, Россия).

Методика эксперимента. Сорбцию Cr(III) и Cr(VI) в зависимости от кислотности среды и времени контакта фаз изучали в статическом режиме. Для этого в стеклянную пробирку с притертой пробкой помещали 10 мл раствора, содержащего 10 мкг Cr(III) или Cr(VI), добавляли 0,1 г сорбента ТФФС и встряхивали в течение 5-30 мин в зависимости от целей эксперимента. Раствор отделяли от сорбента декантацией и определяли в нем остаточное содержание хрома методом ИСП-АЭС. Для построения изотерм адсорбции в ряд пробирок помещали по 10 мл раствора, содержащего от 1 мг/л до 1 г/л хрома(VI) с рН 3,5-4,0, добавляли 0,1 г сорбента ТФФС, закрывали пробкой и встряхивали в течение 10 мин. Раствор от сорбента отделяли декантацией и определяли остаточное содержание хрома в растворе. При исследовании сорбции в динамическом режиме через стеклянную мини-колонку (внутренний диаметр 3 мм, высота 10 см), содержащую 0,1 г сорбента, пропускали раствор Cr(VI) (1-10 мг/л) при рН 3,5-4 со скоростью потока раствора в диапазоне от 1 до 5 мл/мин. Отбирали каждые 10 мл раствора, прошедшего через колонку, и определяли в нем содержание хрома. По полученным результатам строили динамические выходные кривые. Для десорбции хрома в динамическом режиме через стеклянную мини-колонку, содержащую 0,1 г сорбента ТФФС с сорбированным Cr(VI), пропускали 5 или 10 мл 2M HCl со скоростью потока 1 мл/мин и определяли содержание хрома в растворе после десорбции.

Результаты и обсуждение

Характеристика сорбента. По результатам элементного анализа (HCNS-анализа) концентрация привитых групп сорбента ТФФС составила 0,08 ммоль/г. Поверхность сорбента с закрепленными трифенилфосфониевыми группами можно представить следующим образом:

$$C_6H_5$$
 C_6H_5 C_6H_5

При нагревании образца сорбента ТФФС в диапазоне температур 25–160 °С происходит выделение воды в количестве 0,6 масс.% (рис. S2a). При дальнейшем нагревании происходит разложение привитых на поверхности кремнезема органических соединений с выделением уксусной кислоты, аммиака и CO₂ (рис. S2б). Разложение органических соединений проходит с экзотермическим эффектом, с максимумом при 322 °С. Потеря массы сорбента ТФФС в области температур 160–700 °С, связанная с разложением функциональных групп, составляет 3,7 %, что соответствует концентрации привитых групп 0,09 ммоль/г.

Сорбция Cr(III) и Cr(VI) в статическом режиме. ТФФС имеет положительно заряженную поверхность и проявляет себя как типичный анионообменник. Максимальная степень извлечения Cr(VI) достигается в диапазоне pH 3,5–5,5 и составляет 97–99 % (рис. 1). Это связано с тем, что Cr(VI) в этих условиях в водном растворе находится в виде хромат-ионов HCrO₄⁻ ($pK_{a1}=0,74$), CrO₄²⁻ ($pK_{a2}=6,49$) [22].

Степень извлечения Cr(VI) при pH < 3 начинает снижаться, что связано с образованием нейтральных молекул хромовой кислоты, неизвлекающихся анионообменными группами.



Рис. 1. Зависимость степени извлечения Cr(VI) (1) и Cr(III) (2) сорбентом ТФФС от pH и концентрации HCl: $m_{copбентa} = 0,1$ г, C(Cr) = 1 мкг/мл, V_{p-p a} = 10 мл

Fig. 1. Extraction of Cr(VI) (1) and Cr(III) (2) by TPPS sorbent vs. pH: $m_{adsorbent} = 0.1$ g, C(Cr) = 1 µg mL⁻¹, $V_{sol} = 10$ mL

50 %-ная сорбция Cr(VI) наблюдается при pH \sim 1,0, что близко к значению pK_{a1} ионизации хромовой кислоты по первой ступени. Время установления сорбционного равновесия при pH 3,5–5,5 не превышает 10 мин.

Cr(III) находится в растворе в виде катионов и не извлекается сорбентом ТФФС. Возрастание степени извлечения Cr(III) при pH > 6,5 (рис. 1) связано с образованием его гидроксокомплексов и малорастворимых гидроксидов [10]. Таким образом, сорбционным концентрированием в диапазоне pH 3,5–5,5 с использованием кремнезема с закрепленными на поверхности группами трифенилфосфониевого основания достигается количественное отделение Cr(VI) от Cr(III).

Изотерма сорбции Cr(VI) сорбентом ТФФС относится к L-типу, что свидетельствует о высоком сродстве сорбента к его низким концентрациям. Сорбционная емкость сорбента ТФФС по Cr(VI), определенная из горизонтального участка изотермы сорбции, составила 0,055 ммоль/г (рис. S3).

В процессе сорбции поверхность сорбента окрашивается в желтый цвет, соответствующий окраске хромат-ионов в водном растворе. Спектр диффузного отражения окрашенного сорбента в видимой области имеет максимум при 440 нм. Форма спектра диффузного отражения совпадает со спектром поглощения водного раствора хромат-иона (рис. S4), имеющего интенсивную полосу поглощения с максимумом при 372 нм и полосу поглощения меньшей интенсивности с максимумом при 440 нм. Неизменность спектроскопических характеристик хромат-иона в водном растворе и на поверхности сорбента подтверждает ионообменный механизм сорбции.

Сорбция Cr(VI) в динамическом режиме. Динамический режим сорбции позволяет увеличить степень извлечения и коэффициенты концентрирования целевых компонентов из раствора. Поскольку сорбционная емкость навески сорбента ТФФС, находящегося в мини-колонке, ограничена, то объем раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(VI), зависит от его концентрации. При концентрации Cr(VI) 2 мкг/мл объем раствора, из которого достигается в извлечение концентрации Cr(VI) в раствора с б мкг/мл и далее до 10 мкг/мл объем раствора уменьшается до 50 и 25 мл соответственно (рис. S5).

Увеличение скорости пропускания раствора от 1 до 2 и далее до 5 мл/мин приводит к размыванию фронта сорбции и уменьшению объема раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(VI). При скорости потока 1 мл/мин емкость колонки до проскока составляет 250 мкг Cr(VI), что соответствует 0,048 ммоль/г. Полная динамическая емкость сорбента ТФФС составила 0,06 ммоль/г.

Влияние сопутствующих ионов на сорбционное извлечение Cr(VI). На сорбционное концентрирование Cr(VI) будут оказывать влияние различные отрицательно заряженные ионы (анионы), присутствующие в природных и техногенных водах и способные извлекаться кремнеземом с группами четвертичного фосфониевого основания. Влияния анионов (хлоридов, гидрокарбонатов, нитратов и сульфатов) определяли в динамическом режиме в бинарных растворах, содержащих 5 мкг/мл Cr(VI) и 5–100 мг/л сопутствующего аниона при скорости потока раствора 1 мл/мин. На извлечение Cr(VI) сорбентом ТФФС не влияют однозарядные анионы с концентрацией 5 и 10 мг/л. Присутствие хлорид-иона с концентрацией 40 мг/л и сульфатиона с концентрацией 5 мг/л снижает динамическую емкость сорбента ТФФС по отношению к Cr(VI) до точки проскока в три раза. Таким образом, сорбент ТФФС проявляет достаточно высокую селективность к Cr(VI) в присутствии посторонних ионов и может быть использован для его селективного выделения.

Десорбция Cr(VI). Десорбцию Cr(VI) проводили в динамическом режиме пропусканием через мини-колонку, содержащую 10 мкг Cr(VI), 2, 5 или 10 мл 2М HCl или HNO₃, со скоростью потока раствора 1 мл/мин. В прошедшем через мини-колонку десорбирующем растворе определяли хром методом ИСП-АЭС. При использовании в качестве десорбирующего раствора 2 мл 2М HCl или HNO₃ степень десорбции (R_{gec}) Cr(VI) не превышает 80–85 %. Количественная десорбция (> 98 %) достигается при пропускании 5 и 10 мл 2М HCl или HNO₃ и не зависит от природы кислоты (табл. S2).

При использовании для анализа 100 мл исходного раствора пробы и 5 мл десорбирующего раствора коэффициент концентрирования Cr(VI) составил 20. Сорбент ТФФС пригоден для многократного применения. Емкость сорбента не снижается как минимум после 20 циклов «сорбция-десорбция».

Тест-метод определения Cr(VI). При пропускании раствора Cr(VI) через стеклянную мини-колонку, заполненную сорбентом ТФФС, наблюдается окрашивание верхнего слоя сорбента в желтый цвет, характерный для хромат-иона. Длина окрашенного слоя пропорциональна количеству сорбированного Cr(VI) (рис. 2). Данный эффект использован для разработки методики тест-определения содержания Cr(VI) в варианте индикаторных трубок.

Зависимость длины окрашенной зоны от содержания Cr(VI) в колонке описывается уравнением l = 0,224q (R² = 0,9969), где l – длина окрашенной зоны (мм), а q – количество сорбированного Cr(VI) (мкг). Минимальная измеряемая длина окрашенной зоны равна 1 мм, что



Рис. 2. Зависимость длины окрашенной зоны от содержания Cr(VI): $m_{cop6ehta} = 0,1$ г, c(Cr) = 5 мкг/мл, скорость потока = 1 мл/мин, pH = 3,5

Fig. 2. The length of the colored zone vs. Cr(VI) content: $m_{adsorbent} = 0.1$ g, $c(Cr) = 5 \ \mu g \ mL^{-1}$, solution flow rate of 1 mL min⁻¹, pH = 3.5)

соответствует 4.5 мкг Cr(VI) в колонке и при использовании 100 мл исходного раствора минимальная определяемая концентрация по данной тест-методике составляет 0,045 мг/л.

Определение Cr(VI) в технологических растворах. В качестве реальных объектов, содержащих одновременно Cr(VI) и Cr(III), использовали промывные и сточные воды участка пассивации нержавеющей стали гальванического производства ОАО «ЭНЕКО» (г. Минусинск, Россия). После процедуры пассивации в растворе бихромата калия в серной кислоте стальные изделия промываются последовательно в трех ваннах проточной умягченной водой, в которую попадают Cr(VI) и Cr(III). Далее промывные воды попадают в коллектор и далее в накопительную емкость сточных вод для последующей нейтрализации.

Аликвоту (2 мл) анализируемой промывной или сточной воды разбавляли деионизованной водой до 50 мл, доводили до pH 3,5 и пропускали через мини-колонку со скоростью потока раствора 1 мл/мин. Направление потоков растворов регулировали с помощью трехходового крана. Сначала через колонку пропускали анализируемый раствор, а затем кран переключали на подачу десорбирующего раствора со скоростью 1 мл/мин. Для десорбции использовали 5 мл 2 М HCl. Содержание хрома в десорбирующих растворах определяли методом ИСП-АЭС. Результаты определения Cr(VI) по предлагаемой методике были сопоставлены с результатами, полученными по методикам, утвержденным нормативными документами РФ (табл. 1). Или

Таблица 1. Результаты определения хрома в технологических растворах сорбционно-атомноэмиссионным, тест-методом и аттестованным методом

Образец	Общее содержание хрома (ИСП-АЭС), мг/л	Найдено Cr(VI),	Найдено аттестованным [31] методом*, мг/л		
		сорбционно-атомно- эмиссионным методом	тест- методом	Cr(VI)	Cr(III)
Промывная вода 1	25.7 ± 1.1	$15,6 \pm 0,5$	16 ± 2	15.5 ± 0.7	10.2 ± 0.6
Промывная вода 2	9.9 ± 0.3	$5,2 \pm 0,3$	7 ± 2	5.3 ± 0.3	4.5 ± 0.5
Промывная вода 3	5.5 ± 0.2	$1,2 \pm 0,1$	-	1.0 ± 0.1	4.5 ± 0.2
Сточная вода 1	1.93 ± 0.07	$0{,}98\pm0{,}06$	-	1.1 ± 0.1	1.1 ± 0.1
Сточная вода 2	0.54 ± 0.07	$0,\!07\pm0,\!01$	-	0.06 ± 0.01	0.5 ± 0.1

Table 1. The results of Cr(VI) determination in technological solutions using sorption-atomic-emission method, test-method and state certified methods

*Определено фотометрическим методом по методике ГОСТ 31956-2012.

при помощи линейки измеряли длину окрашенной зоны в мини-колонке, а содержание хрома находили с использованием градуировочной зависимости.

Как видно из таблицы, предложенный сорбент и переносная система динамического концентрирования позволяют проводить селективное выделение Cr(VI) и его последующее определение в десорбирующих растворах с использованием атомно-эмиссионного метода либо тест-метода. Полученные результаты характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью.

Заключение

Предложена методика селективного выделения и концентрирования Cr(VI), отделения его от Cr(III) с использованием переносной системы динамического концентрирования и кремнезема, химически модифицированного трифенилфосфониевыми группами. Сорбент может быть использован для концентрирования Cr(VI) многократно (не менее 20 раз) без потери своих свойств. Коэффициент концентрирования составляет 20 при использовании 100 мл анализируемого раствора. Также предложен тест-метод оценки высоких содержаний Cr(VI) в водных растворах с минимальной определяемой концентрацией 0,045 мг/л при использовании для тест-определения 100 мл пробы. Тест-метод может быть использован для установления качества воды для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, предельно допустимая концентрация Cr(VI) в которых составляет 0,05 мг/л (ГН 2.2.5.1315). Предложенная в работе переносная система динамического концентрирования проста в использовании, ее можно применять в полевых условиях, исключив тем самым транспортировку больших объемов проб, а квалификация оператора не требует специального химического образования.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

[1] Nriagu J. O., Nieboer E. *Chromium in the Natural and Human Environment*. New York: Wiley, 1988. 571 p.

[2] Hartwig A., Arand M., Epe B., Guth S., Jahnke G., Lampen A., Martus H.-J., Monien B., Rietjens I. M. C. M., Schmitz-Spanke S., Schriever-Schwemmer G., Steinberg P., Eisenbrand G. Mode of action-based risk assessment of genotoxic carcinogens. *Archives of Toxicology 2020*, 94 (6), 1787–1877. DOI: 10.1007/s00204–020–02733–2.

[3] Thakur R., Tarafder P.K., Jha R.R. An evolved GFAAS method for trace and ultratrace determination of Cr(III) and Cr(VI) in water and wastewater: speciation of chromium. *Atomic Spectroscopy 2018*, 39 (3), 126–136. DOI: 10.46770/AS.2018.03.006.

[4] Srivastava R.R., Ilyas S., Kim H., Tri N.L.M., Hassan N., Mudassir M., Talib N. Liquidliquid extraction and reductive stripping of chromium to valorize industrial effluent. *JOM 2020*, 72 (2), 839–846. DOI: 10.1007/s11837–019–03948–0.

[5] Sadeghi S., Moghaddam A.Z. A new method for separation and determination of Cr(III) and Cr(VI) in water samples by high-performance liquid chromatography based on anion exchange stationary phase of ionic liquid modified silica. *Environmental Monitoring and Assessment 2015*, 187, article number 725. DOI: 10.1007/s10661–015–4928–1.

[6] Lesniewska B., Godlewska-Zyłkiewicz B. Speciation of chromium in alkaline soil extracts by an ion-pair reversed phase HPLC–ICP MS method. *Molecules 2019*, 24, article number 1172. DOI: 10.3390/molecules24061172.

[7] Jia X., Gong D., Xu B., Chi Q., Zhang X. Development of the novel, fast, sensitive method for chromium speciation in wastewater based on an organic polymer as solid phase extraction material combined with HPLC–ICP-MS. *Talanta 2016*, 147, 155–161. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.09.047.

[8] Sharma Y.C., Upadhyay S.N., Weng C.H. Studies on an economically viable remediation of chromium rich waters and wastewaters by PTPS fly ash. *Colloids and Surfaces 2008*, 317, 222–228. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121150.

[9] Bernar A. J., Kingan R. A., Jones W. T. Comparison of standard and reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of chromium and selenium species by HPLC–ICP-MS. *Analytica Chimica Acta 2009*, 632, 27–34. DOI: 10.1016/j.aca.2008.10.050.

[10] Barnowski C., Jakubovski N., Stuewer D., Broekaert J.A.C. Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1997, 12, 1155–1161. DOI: 10.1039/a702120h.

[11] Chen Y., Chen J., Xi Z., Yang G., Wu Z., Li J., Fu F. Simultaneous analysis of Cr(III), Cr(VI), and chromium picolinate in foods using capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry. *Electrophoresis 2015*, 36, 1208–1215. DOI: 10.1002/elps.201500015.

[12] Веденяпина М. Д., Курмышева А. Ю., Кулайшин С. А., Кряжев Ю. Г. Адсорбция некоторых тяжелых металлов на активированных углях (обзор). *Химия твердого топлива 2021, 2,* 18–41. [Vedenyapina M. D., Kurmysheva A. Yu., Kulaishin SA., Kryazhev Yu. G. Adsorption of some heavy metals on activated carbons (review). *Chemistry of solid fuel 2021, 2,* 18–41 (In Russ.)] DOI: 10.31857/S0023117721020092.

[13] Saygi K.O., Tusen M., Soylak M., Elci L. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials 2008*, 153, 1009–1014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.051.

[14] Doğutan M., Filik H., Tor İ. Preconcentration and speciation of chromium using a melamine based polymeric sequestering succinic acid resin: its application for Cr(VI) and Cr(III) determination in wastewater. *Talanta 2003*, 59(5), 1053–1060. DOI: 10.1016/S0039–9140(03)00002-X.

[15] Demirata B. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by Means of Melamine-Urea-Formaldehyde Resin and FAAS. *Microchimica Acta 2001*, 136, 143–146. DOI: 10.1007/s006040170044.

[16] Головина В.В., Еремина А.О., Соболев А.А., Чесноков Н.В. Извлечение хрома из водных растворов пористыми материалами на основе отходов лесозаготовки местного древесного сырья (кора и щепа). Журнал Сибирского федерального университета. Химия 2017, 10(2), 186–205 [Golovina V.V., Eremina A.O., Sobolev A.A., Chesnokov N.V. Removal of chromium from aqueous solutions porous materials based on local forest waste wood raw materials (bark and chips). Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2017, 10 (2), 186–205 (In Russ.)] DOI:10.17516/1998–2836–0017.

[17] Федотов А. А., Руденко Е. Ю. Получение адсорбентов из подсолнечной лузги для удаления хрома (VI) из сточных вод. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология 2022, 12(4), 506–513 [Fedotov A. A., Rudenko E. Yu. Obtaining adsorbents from sunflower beam to remove chromium (VI) from wastewater. Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology 2022, 12(4), 506–513 (In Russ.)] DOI: 10.21285/2227–2925–2022–12–4–506–513.

[18] Sharma Yu.C., Upadhyay S.N., Weng C.H. Studies on an economically viable remediation of chromium rich waters and wastewaters by PTPS fly ash. *Colloids and Surfaces 2008*, 317(1–3), 222–228. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.10.015.

[19] Lia Y., Hu J., Li Y.. Wei H.-P., Li X.-Sh., Zhang X.-H., Chen Sh.-M., Chen X.-Q. Synthesis of polyethyleneimine capped carbon dots for Preconcentration and slurry sampling analysis of trace chromium in environmental water samples. *Talanta 2015*, 13, 16–23. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.11.001.

[20] Atia A. A. Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Applied Clay Science 2008*, 41(1–2), 73–84. DOI: 10.1016/j.clay.2007.09.011.

[21] Филиппов Д. В., Фуфаева В. А., Шепелев М. В. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов мезопористым 2-этилимидазолатом никеля. *Журнал неорганической химии* 2022, 67(3), 397–402 [Filippov D. V., Fufaeva V. A., Shepelev M. V. Sorption of Heavy-Metal Ions from Aqueous Solutions by Mesoporous Nickel 2-Ethylimidazolate. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 2022, 67(3), 397–402 (In Russ.)] DOI: 10.31857/S0044457X22030084.

[22] Sperling M., Xu S., Welz B. Determination of chromium(III) and chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection. *Analytical Chemistry1992*, 64, 3101–3108. DOI: 10.1021/ac00048a007.

[23] Szabó M., Kalmár J., Ditrói T., Bellér G., Lente G., Simic N., Fábián I. Equilibria and kinetics of chromium(VI) speciation in aqueous solution – a comprehensive study from pH 2 to 11. *Inorganica Chimica Acta 2018*, 472, 295–301. DOI: 10.1016/j.ica.2017.05.038.

[24] Losev V.N., Didukh-Shadrina S.L., Orobyeva A.S., Metelitsa S.I., Samoilo A.S., Zhizhaev A.M., Trofimchuk A.K. Effective separation of chromium species in technological solutions using amino-immobilized silica prior to their determination. *Journal of Hazardous Materials 2021*, 407, article number 124383. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124383.

[25] Dai J., Ren F.L., Tao C.Y. Adsorption of Cr(VI) and Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous Solution Using Chemically Modified Chitosan. *International Journal of Environmental Research and Public Health 2012*, 9, 1757–1770. DOI: 10.3390/ijerph9051757.

[26] Kim M., Stripeikis J., Tudino M. Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and Preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn. *Spectrochimica Acta. Part B 2009*, 64, 500–505. DOI: 10.1016/j.sab.2009.01.006.

[27] Wang Z., Fang D.M., Li Q., Zhang L.X., Qian R., Zhu Y., Qu H.Y., Du Y.P. Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta 2012*, 725, 81–86. DOI: 10.1016/j.aca.2012.03.005.

[28] Бородина Е.В., Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Трофимчук А.К. Сорбционное разделение мышьяка(III) и мышьяка(V) с помощью функционализированных силикагелей. Журнал Сибирского федерального университета. Химия 2021, 14(4), 477–488 [Borodina E.V., Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Trofimchuk A.K. Adsorption separation of arsenic(III) and arsenic(V) using functionalized silica gels. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2021, 14(4), 477–488 (In Russ.)]. DOI: 10.17516/1998–2836–0256.

[29] Рунов В.К. Степанова Т.В., Пуховская В.М., Трофимчук А.К., Кузьмин Н.М. Сорбция хлоридных комплексов платиновых металлов и золота анионообменниками на основе кремнезема. *Журнал аналитической химии 1993*, 48 (11), 43–49. [Runov V.K., Stepanova T.V., Pukhovskaia V.M., Trofimchuk A.K., Kuz'min N.M. Sorption of chloride complexes of platinum metals and gold by anion exchangers based on silica. *Journal of Analytical Chemistry 1993*, 48 (11), 43–49 (In Russ.)]

[30] Трофимчук А.К., Жукова Л.Н., Тряшин А.С., Брускина И.М., Чернова Н.А. Синтез и кислотно-основные свойства силикагелей с привитыми молекулами N-бензоил-N'пропилтиомочевины. Доклады АН УССР. Серия Б. Геол. химия и биол. науки 1989, 11, 51–53. [Trofimchuk A.K., Zhukova L.N., Triashin A.S., Bruskina I.M., Chernova N.A. Synthesis and acidbase properties of silica gels with grafted N-benzoyl- N'-propylthiourea molecules. *Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Series B. Geol. chemistry and biol. Science 1989*, 11, 51–53 [In Russ.]]

[31] Вода. Методы определения содержания хрома (VI) и общего хрома: межгосударственный стандарт ГОСТ 31956–2012. М.: Стандартинформ, 2014 [Water. Methods for determination of chromium (VI) and total chromium content: interstate standard GOST 31956–2012. Moscow, 2014]. EDN: JZTOBD

УДК 66.021.2.065.5, 66.021.4

Use of Ultrabasic Dunite Rocks in the Synthesis of Glass Crystalline Materials

Mikhail V. Pavlov^{*a}, Olga V. Shabanova^a, Vyacheslav F. Pavlov^a and Aleksey V. Lineytsev^{a, b}

> ^aInstitute of Space Technologies Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation ^bSiberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 31.08.2024, received in revised form 20.01.2025, accepted 20.02.2025

Abstract. The possibility of converting a glass batch of dunite rock and limestone to the X-ray amorphous state in order to reduce the glass sintering temperature has been demonstrated. Optically transparent glass crystalline materials were synthesized under these conditions at a temperature of 1500 °C. The glasses were heat treated in a one-step regime at different temperatures and times. The fused lanthanum-doped glasses were studied by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, electron microscopy, X-ray fluorescence and spectral analysis. The peculiarities of the crystallization process of the glass crystalline materials obtained are shown. Several phases are detected during crystallization.

Keywords: Redox melting, XRD, DSC, dunite, electron microscopic analysis, X-ray fluorescence analysis, spectral analysis, foaming of silicate.

CCitation: Pavlov M. V., Shabanova O. V., Pavlov V. F., Lineytsev A. V. Use of Ultrabasic Dunite Rocks in the Synthesis of Glass Crystalline Materials. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 53–63. EDN: JZTOBD



 $\ensuremath{\mathbb C}$ Siberian Federal University. All rights reserved

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

^{*} Corresponding author E-mail address: pavlov@akadem.ru

Применение ультраосновных дунитовых пород в синтезе стеклокристаллических материалов

М. В. Павлов^а, О. В. Шабанова^а, В. Ф. Павлов^а, А. В. Линейцев^{а, б}

^аИнститут космических технологий КНЦ СО РАН Российская Федерация, Красноярск ^бСибирский федеральный университет оссийская Федерация, Красноярск

Аннотация. В работе показана возможность перевода стекольной шихты, состоящей из породы дунита и известняка в рентгеноаморфное состояние, с целью снижения температуры варки стекла. Оптически прозрачные стеклокристаллические материалы при этих условиях синтезировали при температуре 1500 °C. Термообработка стёкол проводилась по одностадийному режиму при разных температурах и времени. Сваренные стёкла, допированные лантаном, исследованы методами дифференциально-термического, рентгенофазового, электронно-микроскопического, рентгенофлуоресцентного и спектрального анализов. Показаны особенности процесса кристаллизации полученных стеклокристаллических материалов. Обнаружено несколько фаз при кристаллизации.

Ключевые слова: восстановительное плавление, РФА, ДСК, дунит, электронно-микроскопический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, спектральный анализ, пеносиликат.

Цитирование: Павлов М. В., Шабанова О. В., Павлов В. Ф., Линейцев А. В. Применение ультраосновных дунитовых пород в синтезе стеклокристаллических материалов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 53–63. EDN: JZTOBD https://elibrary.ru/jztobd

Введение

Стеклокристаллические материалы, благодаря кристаллической структуре, имеют более высокие, по сравнению со стёклами, физико-технические характеристики, что делает их пригодными для использования. в радиоэлектронной, аэрокосмической и химической отраслях промышленности при изготовлении различных приборов и аппаратов [1]. Высокая прочность, стабильность состава в широком диапазоне высоких температур и простота изготовления изделий по стекольной технологии обуславливают постоянно возрастающий спрос на такие материалы [2]. В настоящее время стеклокристаллические материалы получают плавлением порошковых чистых оксидных материалов (SiO₂, MgO, Al₂O₃ и пр.) при высоких температурах. При этом процессы их очистки от примесей (прежде всего от красящих окислов) длительны и энерго-ёмки. Кроме того, запасы рудного сырья, отвечающие требованиям сырьевых материалов для стекольной промышленности, истощаются с течением времени. Использование для этих целей широко распространенных горных пород и горно-технологических отходов представляет высокий научный и практический интерес. Кроме того, вовлечение в переработку техногенных отходов, рудного и нерудного сырья в результате разработки новых технологий комплексного их использования позволит улучшить экологическую обстановку в регионах. Большой вклад использования горнопромышленных отходов (ГПО) в производстве стекла и стеклокристаллических материалов внесли работы Р.Г. Мелконяна с сотрудниками [3-4]. Тем не менее в России в настоящее время используется не более 10−12 % ГПО. Такое низкое использование отходов можно объяснить тем фактом, что большинство из них отличается от традиционных материалов большим разнообразием минерального и химического состава, физико-химическими и технологическими свойствами [5]. Широкое вовлечение горных пород и ГПО для получения стеклокерамических материалов высокого качества требует снижения уровня нежелательных примесей и стабилизации состава в соответствии с диаграммами состояния чистых алюмосиликатных стекол, причем желательно без существенного усложнения технологического процесса. Перспективной технологией переработки магний- кальций-алюмосиликатных отходов, рудного и нерудного сырья является технология глубокого восстановительного плавления шихт с селективным разделением расплава на металлическую и силикатную части [6, 7]. Преимущество технологии – возможность регулирования химического состава расплава с выведением красящих окислов металлов в металлическую фазу в процессе восстановительного плавления [8]. Задачей данной работы является получение стекольной шихты из дунитовой породы с добавками речного песка и известняка для стабилизации химического состава во вспененном аморфном состоянии. Синтез оптически прозрачных стёкол, модифицированных лантаном, и исследование особенностей их кристаллизации.

Образцы и методика эксперимента

Шихту для восстановительного плавления готовили из дунита месторождения Нижний Тагил, имеющего валовый химический состав, мас.%: 41.24 MgO, 39.74 SiO₂, 2.1 Al₂O₃, 1.41 CaO, 13.9 Fe₂O₃, 0.33 K₂O, 0.13 SO₃, 0.4 Cl, 0.75 Cr₂O₃, речного песка (ГОСТ 8736–2014) и известняка (ГОСТ 23671). Подшихтовка дунита речным песком и известняком осуществлялась в процентном отношении до соотношения окислов, соответствующего области кристаллизации диопсида CaMg[Si₂O₆] на диаграмме состояния CaO – MgO – SiO₂ [9].

Плавку шихты проводили на индукционном плавильном комплексе КИТ-25(10–70) при температуре 1550 °C в течение 3 часов. В качестве восстановителя использовали дробленый бурый уголь КАТЭКа ТУ 1236,241–91 (3–5 мм) из расчёта стехиометрического соотношения, необходимого для полного восстановления оксидов тяжелых металлов, содержащихся в шихте. В процессе восстановления после перехода шихты в жидкое состояние через определённые промежутки времени отбирались пробы расплава на химанализ с помощью пробоотборника. Взятые пробы расплава охлаждали до комнатной температуры на воздухе, измельчали на вибрационной мельнице марки HERZOG HSM 100 Н (Германия) с последующим просеиванием через сито 0,16 мм. Полученный порошок каждой пробы массой 4 г смешивали с равным количеством борной кислоты в агатовой ступке и перетирали до однородного состояния. Из полученной смеси формовали толстослойные излучатели диаметром 4 см для химического анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре S 2 RANGER. Расплавленная силикатная часть восстановленного расплава выливалась в воду с получением вспененного аморфного пеносиликата, являющегося сырьём для синтеза стеклокристаллического материала. Примеси концентрировались в металлическом корольке, который сливался в разъемный кокиль. Исследование структуры и локального состава полученных материалов проводили сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) с помощью настольного электронного микроскопа TM4000Plus, оборудованного энергодисперсионным микрорентгенофлуоресцентным спектрометром (Bruker, Германия), с системой обработки изображения ESPRIT Compact. Исследования фазового состава проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОНЗ (ЛОМО, Россия) в диапазоне углов 5-90 град. Излучение Си_{ка}. Шаг сканирования 0,02 град, время накопления импульсов в точке 1 с. Спектральные характеристики стеклокристаллических материалов исследовали на спектрометре UV-2600 в диапазоне 200-1400 нм на образцах размерами 20×20×2 мм³, полированных по 14 классу. Особенности плавления полученных образцов изучали методом ДСК на приборе NETZSCH STA 449 С (Германия). Исследования частично выполнялись на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Для электронно-микроскопических исследований поверхность образцов травили в 30 % растворе плавиковой кислоты в течение 1 минуты. При необходимости полировали по 14 классу с дополнительным травлением ионами аргона на установке EM RES 102 (Leica, Vienna, Austria).

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 показаны кривая изменения коэффициента основности расплава шихты (1) и кривая содержания оксида железа (2) в зависимости от времени восстановительной плавки.

До момента полного расплавления шихты пробы на анализ не отбирались, в связи с этим точки на кривых 1 и 2 начинаются не с нулевых отметок (рис. 1). Как видно из кривой восстановления железа (рис. 1), полный переход восстановленного железа из расплава шлака в метал-



Рис. 1. Влияние длительности восстановительного плавления на основность расплава (1) и содержание железа в шлаковой части (2)

Fig. 1. The effect of the time of the reduction melting process on the basicity coefficient of the melt (1) and the iron content in the slag part (2)

лическую фазу расплава происходит в течение 130 минут с момента включения электропечи. До момента расплавления шихты были рассчитаны температурные изменения энергии Гиббса реакций восстановления железа и кремния разными восстановителями. Критерием реакций восстановления является изменение энергии Гиббса. Для реакций восстановления оксида железа (1–3) были получены следующие зависимости ΔG_0 кДж, от температуры.

$$3Fe_2O_3+C_{TB}=2Fe_3O_4+CO_{\Gamma} \Delta G_{10}=126.67-0.2341T$$
 (1)

$$Fe_{3}O_{4}+C_{TB}=3FeO+CO_{\Gamma} \quad \Delta G_{20}=195.1-0.1975 T$$
(2)

$$FeO+C_{TB}=Fe+CO_{T} \quad \Delta G_{30} = 153.75 - 0.1547 \text{ T}$$
(3)

Результаты представлены на рис. 2 (кривые 1–3). В присутствии окиси углерода окислы Fe³⁺ будут восстанавливаться последовательно, переходя сначала в магнетит, затем в окись железа (2+) и далее в металл. Из рисунка следует, что наиболее вероятно развитие реакции (1) восстановления оксида железа до магнетита (рис. 2 кривая 1).

Начало этой реакции соответствует температуре 573К. Восстановление до металла происходит при температуре 973К и выше, реакция является твёрдофазной и для её ускорения могут быть использованы транспортные реакции (4–7) с участием окиси углерода и водорода:

$$\operatorname{FeO}_{\mathrm{TB}} + \operatorname{CO}_{\Gamma} \to \leftarrow \operatorname{Fe}_{\mathrm{TB}} + \operatorname{CO}_{2\Gamma}$$
 (4)

$$\operatorname{CO}_2(\operatorname{ras}) + \operatorname{C}(\operatorname{tb}) \to \leftarrow 2\operatorname{CO}(\operatorname{ras})$$
 (5)

$$FeO(TB) + H2(\Gamma a3) \rightarrow \leftarrow Fe(TB) + H_2O(\Gamma a3)$$
(6)

$$H_2O(ra3) + C(rB) \rightarrow \leftarrow H_2(ra3) + CO(ra3)$$
(7)

Эти реакции протекают при температурах от 973 до 1573К. Вклад каждой из этих реакций изменяется в зависимости от условий протекания процесса. Из проделанных расчётов и рис. 1



Рис. 2. Изменение энергии Гиббса реакций восстановления оксидов железа твёрдым углеродом в зависимости от температуры

Fig. 2. Gibbs energy change of reactions of reduction of iron oxides by solid carbon depending on temperature

следует, что большая часть железа, содержащегося в исходной шихте, восстановилась за время вывода печи до температуры полного расплавления шихты. Резкое изменение содержания железа, наблюдаемое в отобранных пробах расплава после 100–110 минут при высокой температуре, обусловлено вспениванием расплава газами, способствующим массо- и теплообмену в реакциях образования карбида кремния и довосстановления окиси железа до железа (8–9). Наблюдаемое снижение содержания железа в расплаве во временном интервале 110–125 минут, можно предположить, обусловлено увеличением вязкости расплава в этом интервале отбора проб, поскольку закисное железо в расплаве, влияющее на вязкость расплава, восстанавливается до металлического с переходом в металлическую фазу расплава.

Уравнения изменения энергии Гиббса от температуры реакций восстановления карбида кремния и железа имеют следующий вид:

$$SiO2 + 3C = SiC + 2CO(g) \quad \Delta GO1 = 596,12 - 0,3315T$$
 (8)

$$3\text{FeO} + \text{SiC} = 3\text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{CO}(g) \quad \Delta G02 = -157,41 - 0,1119\text{T}$$
 (9)

Резкое изменение содержания окиси железа (кривая 2, рис. 1) сопровождалось интенсивным вспениванием расплава, обусловленного образованием газов в реакциях восстановления металла и образования карбида кремния (8–9). Карбиды кремния, взаимодействуя с железом и оксидом кремния, приводят к образованию силицидов железа по реакциям:

$$Fe + SiC = FeSi + C$$
(10)

$$2\operatorname{SiC} + \operatorname{SiO}_2 + 9\operatorname{Fe} = 3\operatorname{Fe}_3\operatorname{Si} + 2\operatorname{CO}$$
(11)

$$4SiO2 + 8C + 5Fe_3Si = 3Fe_5Si_3 + 8CO_2$$
(12)

Образование силицидов железа и металла (10–12) в металлической фазе оказывает влияние на поведение кривой коэффициента основности расплава в зависимости от времени восстановительного плавления (рис. 1, кривая 1). Повышение основности вызвано переходом кремния в виде силицида железа в металлическую часть расплава, уменьшая тем самым содержание оксида кремния в силикатной части и, соответственно, уменьшая знаменатель формулы коэффициента основности [10]. После 3 часов плавления шихты силикатная часть восстановленного расплава выливалась в воду с получением вспененного материала химического состава мас.%: 18.5 MgO, 44.1 SiO₂, 5,53 Al₂O₃, 29.4 CaO, 1,01 K₂O, 0.46 TiO₂, 1,0 Na₂O, внешний вид которого показан на рис. 3.

Полученный материал (рис. 3) представляет собой высокопористые гранулы разных размеров, зависящих от вязкости расплава в момент выливания в воду в режиме термоудара. Механизм образования пены обусловлен химическим взаимодействием паров воды с карбидом кремния, равномерно распределённым в объёме расплава по реакции [11]:

$$\operatorname{SiC}_{\mathrm{TB}} + 3\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{\mathrm{r}} = \operatorname{SiO}_{2} + \operatorname{CO}_{\mathrm{r}} + 3\operatorname{H}_{2\mathrm{r}}$$
(13)

Следует отметить, что реакция идёт с увеличением числа молей газообразных продуктов СО и H₂, приводящих к вспениванию расплава. Насыпная плотность вспененного расплава может варьироваться в диапазоне 50–500 кг/м³ в зависимости от химического состава пеноси-



Рис. 3. Фото вспененного материала Fig. 3. Photo of the foamed material

ликата, а теплопроводность в диапазоне 0,03–0,08 Вт/мК. Полученный обезжелезенный вспененный пеносиликат может быть использован в качестве исходного сырья для синтеза стеклокристаллических материалов. Стеклокристаллические материалы готовят по традиционной для стекловарения технологии, включающей в себя следующие стадии: подготовка сырьевой смеси, варка в печи периодического действия, студка стекломассы, формование (отлив) и термообработка.

Для улучшения оптических свойств стекла в шихту добавляли 6-водный сульфат лантана в количестве 1,5 % от массы. Варку шихты проводили в алундовом тигле. После 2 часов выдержки при температуре 1500 °C, с момента полного расплавления шихты, расплав выливался на подогретую до 850 °C металлическую форму для дальнейшей термообработки. Режим термообработки выбирался в соответствии с кривой дифференциально-термического анализа (рис. 4).

На кривой потери веса существенных изменений не наблюдается во всём температурном интервале (рис. 4). Переход из аморфного состояния в кристаллическое сопровождается двумя интенсивными экзотермическими максимумами при температурах, равных 1035 и 1093 °C, и незначительным изменением наклона на восходящей кривой кристаллизации первого максимума, что может быть связано как с изменением механизма кристаллизации, так и с возможностью появления третьей фазы кристаллизации. Энергия, выделяемая при переходе, составляет 214,2 Дж/г. Размягчение стекла на кривой ДСК наблюдается в области температур 720–740 °C, о чём свидетельствует также изменение теплоёмкости образца в этой области температур, равное 0,315 Дж/г·К.

Для получения стеклокристаллического материала выбрана температура термообработки 850 °C в соответствии с кривой ДСК, соответствующая началу образования зародышей кристаллизации. Время выдержки – 24 часа. Охлаждение образца осуществлялось с выключенной печью. Дифрактограмма образца представлена на рис. 5. Широкое гало дифрактограммы свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии образца, полученного при этих условиях. Лантан самостоятельных фаз не образует.



Рис. 4. Результаты ДСК анализа стекла Fig. 4. DSK analyses of the glass sample

Наблюдаемые единичные пики на уровне шумов дифрактограммы трудно идентифицировать в виде рефлексов конкретных кристаллизующихся фаз. Рентгенофазовые и электронномикроскопические исследования одних и тех же образцов свидетельствуют о начале кристаллизации при этих условиях зародышей кристаллов дендритной формы (рис. 5).

На рис. 6 можно предположить существование трёх фаз, данные химического анализа которых получены рентгенофлуоресцентным методом. Фаза дендритной формы состава ат.%: 53.72 O, 14.28 Si, 12.89 Mg, 5.04 Ca, 5.93 Al, 6.62 C, 0.35 La, 0.84 Na, 0.34 K обогащена магнием. Фаза стекла состава ат.%: 57.32 O, 15.11 Si, 7.5 Ca, 10.16 Mg, 6.26 Al, 0.6 La, 1.01 Na, 1.79 C, 0.26



Рис. 5. Фрагмент дифрактограммы стекла, модифицированного лантаном Fig. 5. Fragment of X-ray pattern of the glass modified by lanthanum



Рис. 6. СЭМ изображение шлифа стеклок
ристаллического материала термообработанного при температур
е $850\ ^{\circ}\mathrm{C}$

Fig. 6. SEM image of glass-crystalline material heat-treated at a temperature of 850 °C

К содержит меньше магния. Следует отметить, что пространство между главными осями дендритов заполнено третьей фазой состава ат.%: 55.25 O, 10.11 Ca, 13.72 Si, 7.4 Mg, 5.55 Al, 0.93 La, 5.87 C, 0.76 Na, отличающейся от других фаз повышенным содержанием кальция. Данные результаты не противоречат аналогичным данным по фазовому разделению стёкол магнийалюмосиликатной системы, сваренных из чистых окисных материалов [12–15]. Синтезированное



Рис. 7. Спектр поглощения образца стекла, термообработанного при температуре 850 °С в течение 24 часов

Fig 7. Absorption spectrum of a glass sample subjected to heat treatment at 850 °C for 24 hours

стекло на основе рентгеноаморфного материала, термообработанное при температуре 850 °С, имеет более низкую температуру плавления и сохраняет прозрачность в области длин волн 400–1400 нм (рис. 7). Образец полученного стекломатериала не теряет прозрачности в широкой области длин волн. В области 278 нм наблюдается максимальное поглощение в спектре, характерное для силикатных стёкол.

Выводы

Восстановительной плавкой дунитовых пород с добавками корректирующих материалов проведена стабилизация состава силикатного расплава в области кристаллизации диопсида. Из данного силикатного расплава возможно получение вспененного материала, стабильного по химическому составу сырья для оптического стекловарения. Стеклокристаллические материалы, синтезированные из рентгеноаморфного пеносиликата при температуре 1500 °C, прозрачны в широкой области длин волн, включая оптический и ближний ИК-диапазоны.

Список литературы / References

[1] Zanato E.D. A Bright future for glass-ceramics. *American ceramic society bulletin.* 2010. 89(8). 19–27.

[2] Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevostyanov V.G. Hightemperature structural composite materials based on glass and ceramics for advanced aircraft products. *Glass and ceramics*. 2012. 4. 7–11.

[3] Melkonyan R.G., Amorphous rocks and glassmaking. Moscow, 2002. 266.

[4] Melkonyan R.G., Suvorova O.V., Makarov D.V. Experience and prospects of using waste from the mining and metallurgical complex to produce glasses and glass-crystalline materials. *Bulletin of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences* 1/2016(24). 81–87.

[5] Suvorova O.V., Makarov D. V., Melkonyan R. G., Makarova I. V. Possibilities and prospects of using mining waste to produce glass and glass-crystalline materials. *Ecology of industrial production*. 2011. 1. 54–60.

[6] Pavlov V.F., Shabanov V.F. Integrated pyrometallurgical processing of silicate raw materials and technogenic waste. *Ecology and Industry of Russia*. 2018. 22(12). 14–18.

[7] Pavlov V.F., Shabanov V.F. Method of obtaining foam ceramics from metallurgical slags: patent 2203252 RF. Published on 04/27/2003, Byul. 12.

[8] Pavlov V.F. Physical foundations of technology for obtaining new materials with specified properties based on the creation of a system for the integrated use of technogenic and non-metallic raw materials. Novosibirsk, 2005. 196.

[9] Toropov N.A., Barzakovsky V.P., Lapin V.V., Baykova V.I. Diagrams of the state of silicate systems. Reference book. Issue three Triple Systems. Leningrad 1972. 448.

[10] Bazhenov P.I. Technology of autoclave materials. Leningrad Stroyizdat Leningrad branch. 1978. 272–273.

[11] Pavlov V.F., Pogodaev A. M., Proshkin A. V., Shabanov V.F. Production of thermal insulation foam silicate materials. Novosibirsk. 1999. 66.

[12] Berezhnoy A.I. Sytals and photosytals. Moskow, 1966. 348.

[13] Macmillan P. W. Glass-ceramics Translated from English by A. T. Aladyev, N. S. Kostyukova. Moscow, 1967. 264.

[14] Khodakovskaya R. Ya. Chemistry of titanium-containing glasses and sytals. Moscow, 1978. 288.

[15] Golubkov V.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Chuvaeva T.I., Shashkin A.V. On phase separation and crystallisation of glasses of the MgO-Al2O3-SiO2-TiO2 system. *Glass Physics and Chemistry* 2003. 29(3), 359–377.

 \sim \sim \sim

EDN: KKNCGR

УДК 546.05, 543.4, 548.3

Study of Resorption and Cytotoxicity of Composites Based on Carbonate Hydroxyapatite and High Molecular Weight Hyaluronic Acid *in Vitro*

Svetlana A. Gerk*^a,

Yuliya A. Nashchekina^b and Olga A. Golovanova^a ^aDostoevsky Omsk State University Omsk, Russian Federation ^bInstitute of Cytolog of the RAS Saint Petersburg, Russian Federation

Received 03.11.2024, received in revised form 17.01.2025, accepted 20.02.2025

Abstract. Carbonate hydroxyapatite composites were synthesized from model media with different contents of high-molecular hyaluronic acid. The dynamics of their dissolution in acetate buffer solution and 0,9 % sodium chloride solution was studied. It was shown that all powders are more soluble in weakly acidic conditions. Their resorption rate depends on the degree of apatite crystallinity and the polysaccharide content in the initial solution. The results of powder cytotoxicity tests on the FetMSC cell line using the MMT test are presented. It was found that the composites have an insignificant cytotoxic effect on cultured cells. Cell viability improves with a longer period of sample incubation. Composites dissolving at an average rate in physiological solutions exhibit a consistently positive effect on cells. The obtained composites are promising as non-toxic materials for accelerating implant bioresorption involving osteoclasts *in vivo*.

Keywords: hydroxyapatite, hyaluronic acid, composites, bone tissue, resorbability, cytotoxicity, MMT-test.

Acknowledgments. This work was financially supported by the Russian Science Foundation within the framework of scientific project no. 23–23–00668.

Citation: Gerk S. A., Nashchekina Yu. A., Golovanova O. A. Study of Resorption and Cytotoxicity of Composites Based on Carbonate Hydroxyapatite and High Molecular Weight Hyaluronic Acid in Vitro. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 64–73. EDN: KKNCGR



[©] 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: gerksa_11@mail.ru

Исследование резорбируемости и цитотоксичности композитов на основе карбонатгидроксиапатита и высокомолекулярной гиалуроновой кислоты *in vitro*

С.А. Герк*а, Ю.А. Нащекина⁶, О.А. Голованова^а

^аОмский государственный университет им. Ф. М. Достоевского Российская Федерация, Омск ⁶Институт цитологии РАН Российская Федерация, Санкт-Петербург

Аннотация. Синтезированы композиты карбонатгидроксиапатита из модельных сред с различным содержанием высокомолекулярной гиалуроновой кислоты. Исследована динамика их растворения в ацетатном буферном растворе и в 0,9 %-ном растворе хлорида натрия. Показано, что все порошки более растворимы в слабокислых условиях. Скорость их резорбции зависит от степени кристалличности апатита и содержания полисахарида в исходном растворе. Представлены результаты испытаний цитотоксичности порошков на клеточной линии FetMSC с помощью ММТ-теста. Установлено, что композиты оказывают незначительный цитотоксический эффект на культивируемые клетки. Жизнеспособность клеток улучшается при более длительном периоде инкубирования проб. Стабильно положительный эффект к клеткам проявляют композиты, растворяющиеся со средней скоростью в физиологических растворах. Полученные композиты перспективны как нетоксичные материалы для ускорения биорезорбции имплантата, протекающей с участием остеокластов *in vivo*.

Ключевые слова: гидроксиапатит, гиалуроновая кислота, композиты, костная ткань, резорбируемость, цитотоксичность, ММТ-тест.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 23–23–00668.

Цитирование: Герк С. А., Нащекина Ю. А., Голованова О. А. Исследование резорбируемости и цитотоксичности композитов на основе карбонатгидроксиапатита и высокомолекулярной гиалуроновой кислоты in vitro. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 64–73. EDN: KKNCGR

Введение

Актуальным и развивающимся направлением современного материаловедения является создание композитных материалов нового поколения на основе синтетических фосфатов кальция и биоразлагаемых полимеров, используемых в качестве костнозамещающих имплантатов, субстратов для культивирования и дифференцировки клеток или в качестве носителей лекарственных средств. Основными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, являются отсутствие токсического воздействия на окружающие ткани [1] и способность растворяться в биологических жидкостях с образованием апатитоподобного слоя в области дефекта, т.е. постепенно замещаться формирующейся нативной костной тканью [2, 3]. Нестехиометрический гидроксиапатит (ГА) обладает подобными свойствами для фосфатов кальция. Известно, что именно модифицированный ГА является минеральной компонентой костной ткани человека и в отличие от стехиометрической фазы Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ обладает лучшей биоактивностью [3]. Однако это соединение обладает рядом недостатков, таких как недостаточная прочность и эластичность, а также высокая цитотоксичность [4]. Применение полимерной матрицы позволяет изменять характеристики неорганического наполнителя, следовательно, создавать их композиции с заданными остеоиндуктивными, остеокондуктивными и резорбционными свойствами. Среди многообразия биоразлагаемых природных полимеров, которые могут быть использованы в качестве органической матрицы (коллаген, хитин, желатин и т.д.), применяется несульфатированный гликозаминогликан – гиалуроновая кислота (ГК), благодаря биосовместимости и особым вязкоупругим свойствам. Как естественный компонент межклеточного матрикса полисахарид играет важнейшую роль в создании комфортной среды для адгезии, миграции и пролиферации клеток [5, 6]. Ионообменная активность полисахарида, способность поддерживать гидробаланс, связывать катионы и концентрировать биологически активные вещества, создавать «буферный объем», определяют трофику и механические свойства различных тканей [1, 5]. Однако, помимо положительного влияния ГК на физиологические процессы, в ряде исследований существует мнение о возможном негативном воздействии гликозаминогликана на жизнеспособность клеток при применении ее в качестве матрицы композитов. Так, ГК с высокой молекулярной массой (>1000 кДа) в ряде случаев оказывает ингибирующее влияние на клеточные процессы [5, 7]. В связи с чем в настоящем исследовании представлены результаты доклинических испытаний биоактивности биоматериалов ГА-ГК в лабораторных условиях in virto.

Цель работы: изучение резорбции и цитотоксичности композитов на основе карбонатгидроксиапатита и высокомолекулярной гиалуроновой кислоты, синтезированных из модельных растворов синовиальной жидкости человека.

Материалы и методы исследования

Композиты получены по модифицированной методике [8] путем осаждения из модельной среды, близкой по электролитному составу к синовиальной жидкости (синовии) человека в присутствии высокомолекулярной гиалуроновой кислоты (ВГК) в виде натриевой соли (молекулярная масса 2,0⁻¹⁰⁶ Da, Германия) разной концентрации, концентрация полисахарида, масс.%: ГА-ВГК-1–0,1; ГА-ВГК-2–0,2; ГА-ВГК-3–0,6. Эксперименты проведены при пятидесятикратном пересыщении по ионам Ca²⁺ и HPO₄²⁻ и кислотности среды pH = 7,4 ± 0,05. Время кристаллизации осадков составляло 7 суток. Полученные твердые фазы отделяли от раствора фильтрованием, промывали водой, сушили при 80 °C до постоянной массы для полного удаления химически не связанной воды (вакуумный сушильный шкаф VAC-52), затем взвешивали.

Изучение фазового состава полученных порошков осуществлялось с помощью рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр D 8 Advance, Bruker с детектором Lynxeye) и ИК-спектроскопии (спектрометр *ФСМ-2202*). Моделирование «пассивной» и «активной» фаз резорбции образцов осуществлялось путем динамического растворения образцов (масса навески 0,2000 г) при постоянном перемешивании в 100 мл раствора 0,9 %-ного хлорида натрия (pH = 7,4 \pm 0,05) и в ацетатном буфере (pH = 5,5 \pm 0,05). Фиксировали значение pCa в интервале времени до достижения в растворе насыщения и выхода кривой на плато (иономер И-160М). Полученные зависимости обрабатывали с помощью регрессионного анализа (программный пакет SigmaPlot 12.5) по методике, предложенной в работе [9].

Оценка цитотоксичности проведена с применением ММТ-теста. Предварительно порошковые композиты массой 1 г стерилизовались озоном в течение 90 мин. После стерилизации порошок ГА заливали полной питательной средой объемом 5 мл (DMEM/F12 (modified Eagl's medium; Gibco), содержащей 10 % (об/об) (Gibco) термический инактивированную фетальную бычью сыворотку (FBS; HyClone, США), 1 % L-глутамина, 50 Ед/мл пенициллина и 50 мкг/мл стрептомицина). Порошки ГА-ВГК с полной питательной средой хранили с инкубаторе при 37 °C в атмосфере CO₂ в течение 4 и 6 суток.

Для исследования цитотоксичности использовалась клеточная линия мезенхимных стволовых клеток человека FetMSC (Институт цитологии, г. Санкт-Петербург). Клетки культивировали в CO₂-инкубаторе при 37 °C в увлажненной атмосфере, содержащей воздух и 5 % CO₂ в питательной среде DMEM/F12 (modified Eagl's medium; Gibco), содержащей 10 % (об/об) (Gibco) термическую инактивированную фетальную бычью сыворотку (FBS; HyClone, США), 1 % L-глутамина, 50 Ед/мл пенициллина и 50 мкг/мл стрептомицина.

Для эксперимента на 5,0×10³ клеток/100мкл/лунку высевали в 96-луночных планшетах. Через одни сутки среду удаляли, в лунки добавляли инкубационную питательную среду и культивировали с порошками ГА в течение 1 и 3 суток. По окончании инкубационного периода убирали среду и вносили 50 мкл/лунку среды DMEM/F12 или MEM с MTT (0.1 мг/мл). Клетки инкубировали в CO₂-инкубаторе в течение 2 ч при 37 °C. После удаления надосадочной жидкости, образованные метаболически жизнеспособными клетками кристаллы формазана растворяли в диметилсульфоксиде (50 мкл/лунку) и переносили в чистые лунки, затем измеряли оптическую плотность при 570 нм на планшетном спектрофотометре. Для расчёта использовали анализ полиномиальной регрессии в программе Microsoft Excel.

Исследование морфологии клеточных культур проведено с помощью инвертированного микроскопа (Nicon, Германия).

Результаты и их обсуждение

С помощью РФА установлено, что все композиционные материалы однофазны и представлены плохо окристализованным ГА ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, JCPDS № 9–432). Видно, что из всех композитов лучшая кристалличность характерна для образца ГА-ВГК-2 (рис. 1*a*). На его дифрактограмме, в отличие от других порошков, присутствуют наиболее разрешенные рефлексы отражений ГА (300) и (222) и (020) в интервалах 30–35 2 θ и 45–50 2 θ . На рентгенограмме порошка ГА-ВГК-3 пики узкие и менее интенсивные, возможно, из-за наличия гидратированной гелеобразной оболочки полисахарида на поверхности неорганических кристаллов. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что синтезированы гидратированные образцы из карбонатсо-держащих апатитов, содержащих полимерную матрицу полисахарида (рис. 1 δ). Раннее нами



Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) композитов, содержание ВГК, масс.%: 0,1 (1); 0,2 (2) и 0,6 (3) Fig. 1. Diffraction patterns (a) and IR spectra (б) of composites, hyaluronic acid content, wt.%: 0,1 (1); 0,2 (2) and 0,6 (3)

в работе [10] было показано, в составе всех композитов присутствует 87–90 масс.% ГК от исходного его количества в модельной среде и в более вязких растворах происходит формирование фазы, кристаллохимические параметры которой близки к значению для стехиометрического ГА. Так, на ИК-спектре порошка ГА-ВГК-2 появляется мода колебаний ОН-групп (630–632 и 3570–3575 см⁻¹), что указывает на наличие их в структуре ГА и подтверждает формирование наиболее окристаллизованных композитов.

Важной характеристикой имплантата для замещения костных дефектов является его резорбируемость *in vivo*. Известно, что первоначально протекает активная фаза резорбции биоматериала в слабокислой среде с участием остеокластов, далее в процессе его замещения на нативные кристаллы костной ткани остеобластами происходит растворение при физиологическом значении pH межклеточных жидкостей [3, 11]. В связи с этим проведено растворение композитов в ацетатном буфере (pH = 5,5) и в 0,9 %-ном растворе NaCl. Кинетические кривые обработаны с помощью регрессионного анализа (рис. 2). На начальном участке кривых зависимость концентрации ионов кальция в растворе от времени можно аппроксимировать линейной функцией, с течением времени скорость замедляется, и кинетика описывается экспоненциальной зависимостью.

Установлено, что более растворимы композиты ГА-ВГК в слабокислых условиях, соответствующих активной фазе резорбции *in vivo*. Положительный эффект на биодеградацию порошка оказывает гиалуроновая кислота. В работе [1] показано, что ГК концентрирует биологически активные вещества и способствует адгезии остеокластов к месту резорбции.

Результаты количественных расчетов кинетических параметров процесса растворения представлены в табл. 1. Выявлено, что в ацетатном буферном растворе наименее растворимым является композит ВГК-ГА-2 (табл. 1), содержащий наиболее окристаллизованный ГА. Образец ВГК-ГА-3 на начальном этапе резорбции растворяется с максимальной скоростью, что может



Рис. 2. Кинетические кривые растворения композитов в ацетатном буферном растворе (а) и в 0,9 %-ном растворе NaCl (б), содержание BГК, масс.%: 0,1 (1); 0,2 (2) и 0,6 (3)

Fig. 2. Kinetic curves of dissolution of composites in acetate buffer (a) and 0.9 % NaCl solution (6), content of hyaluronic acid, mass%: 0,1 (1); 0,2 (2) and 0,6 (3)

u

0,0806 0,0397 0,0900

0,0167

0,0212

Таблица 1. Кинетические характеристики растворения композитов

<u>N</u> ⁰ t		Линейный участок				Экспоненциальный участок					
	t	Уравнение,	R ²	u	t	Уравнение,	R ²				
	, i	С(Ca ²⁺), ммоль/л				C(Ca ²⁺), ммоль/л					
Ацетатный буферный раствор											
1	0-5	$0,0093 + 0,0267 \cdot t$	0,9753	0,0267	6–30	$0,0806 + 0,0922 \cdot e^{4,3 \cdot 10^{-3}}t$	0,9082				
2	0-2	0,0141+ 0,0088 · t	0,9083	0,0088	3–30	$0,0397 + 0,0392 \cdot e^{8,3 \cdot 10^{-3}}t$	0,9294				
3	0-2	$0,0164 + 0,0324 \cdot t$	0,9276	0,0324	3-30	$0,0900 + 0,0900 \cdot e^{0,9 \cdot 10^{-3}}t$	0,9025				
0,9 %-ный раствор NaCl											
1	0-2	$0,0044 + 0,0148 \cdot t$	0,9717	0,0048	3–30	$0,0167 + 0,0182 \cdot e^{2 \cdot 10^{-3}}t$	0,9167				
2	0-2	0,0088 + 0,0034 t	0,9296	0,0034	3–30	$0,0148 + 0,0151 e^{1,8 \cdot 10^{-3}}t$	0,9079				
3	0-2	$0,0127 + 0,0380 \cdot t$	0,9587	0,0380	3-30	$0,0212 + 0,0214 e^{8 \cdot 10^{-3}}t$	0,9056				

Table 1. Kinetic characteristics of composite dissolution

* C(t) = C₀ + C_m·exp (bt), где C₀ – условная начальная концентрация (начальная υ растворения); C_m – концентрация насыщения; b – коэффициент; t – время [9].

быть связано деградацией молекул полисахарида, которые обволакивают кристаллы неорганической фазы.

Показано, что в изотоническом растворе хлорида натрия с разной скоростью растворяются композиты только на начальном этапе «пассивной» биодеградации материала. Скорость растворения аморфного образца ГА-ВГК-3, в отличие от других порошков, больше в 8–11 раз. Количество полисахарида в составе композитов не влияет на экспоненциальную стадию резорбции композитов в 0,9 %-ном хлориде натрия.

Таким образом, образец ВКГ-ГА-2 перспективен в качестве материала с пролонгированным процессом «активной» фазы резорбции в костном дефекте, который постепенно замещается новообразованной костной тканью. Порошок ВГК-ГА-3 может примениться в качестве хорошо разрушаемого имплантата на всех стадиях костного ремоделирования. Композит ВКГ- ГА-1 резорбируется со средней скоростью во всех растворителях и является альтернативным синтетическим композитом для костной регенерации.

Оценка цитотоксичности композитов проведена с помощью МТТ-теста. Он основан на восстановлении МТТ-реактива клеточными ферментами – оксиредуктазами. В результате восстановления образуется водонерастворимый формазан, количество которого коррелирует с числом жизнеспособных метаболически активных клеток [1, 6]. Инкубационный период контакта частиц ГА с питательной средой составлял 4 и 6 суток, с клетками – 1 и 3 суток.

Состояние культуры через 1 и 3 сутки культивирования FetMSCs в питательной среде после 4 суток инкубирования с композитами (рис. 3a). На снимках контрольного образца после



Рис. 3. Оптические изображения FetMSCs после 1 суток культивирования в питательной среде и инкубирования с композитами в течение суток: 4 (а) и 6 (б); X 4 крат (слева) и X 20 крат (справа)

Fig. 3. Optical images of FetMSCs after 1 day of cultivation in a nutrient medium and incubation with composites for 24 hours: 4 (a) and 6 (6); X 4x (left) and X 20x (right)

культивирования через сутки видно, что культура в хорошем состоянии, клетки распределены практически на всей поверхности, форма клеток преимущественно веретеновидная, с четкими контурами и выраженными отростками. В опытных лунках среда + клетки + композиты картина идентична таковой в контроле: в среде клетки, зон альтерации нет, рост в целом равномерный. Наибольшее количество веретеновидных клеток отмечается на микрофотографиях композитов ГА-ВГК-1 и ГА-ВГК-2. В культуре с порошком ГА-ВГК-3 рисунок *FetMSCs* менее выражен и похож на контрольную пробу. Во всех случаях в питательной среде отмечаются мелкие частицы ГА. Через 3 суток микрофотография аналогичная, но число клеток на поверхности чашки больше примерно в 2 раза.

Состояние культуры FetMSCs через 1 и 3 суток культивирования в питательной среде после 6 суток инкубирования с композитами (рис. 36). Во всех лунках композит + клетки отмечается рисунок схожий с предыдущей серией эксперимента при более длительном культивировании клеток в течение 3 суток. Можно отметить большее число веретеновидных с отростками клеток с четкими контурами в образцах ГА-ВГК-1 и ГА-ВГК-2. На снимке клеточной культуры после 1 суток культивирования и 6 суток инкубирования с композитом ГА-ВГК-3 по сравнению с меньшим периодом их инкубации отмечается увеличение количества FetMSCs. Клетки более вытянуты в длину и меньшего размера. Можно сделать предположение, что при более длительном времени инкубирования в питательной среде порошков, частицы ГА-ВГК поддерживают пролиферацию клеток, в то время как контрольные клетки разрастались и демонстрировали округлую морфологию.

Жизнеспособность FetMSC оценивали с помощью МТТ – теста по соотношению оптической плотности растворенного формазана клеток в эксперименте и в контрольном образце (рис. 4).

Видно, что частицы композитов ГА-ВГК практически не оказывают цитотоксического эффекта на культивируемые клетки. Метаболическая активность клеток в лунках с питательной средой после инкубирования с порошками по сравнению с контрольным образцом составляет 80–94 %. Минимальное токсичное воздействие на клетки оказывает хорошо резорбируемый



Рис. 4. Жизнеспособность FetMSCs после культивирования в питательной среде и инкубирования с композитами

Fig. 4. Viability of FetMSCs after culture in nutrient medium and incubation with composites
образец ГА-ВГК-3, инкубирование которого проводилось в течение 4 суток. Стабильный положительный эффект к клеткам при разном времени инкубирования порошков в питательной среде проявляет композит ГА-ВГК-1, в котором присутствует ГА с низкой степенью кристалличности. Образец ГА-ВГК-2, состоящий из наиболее окристаллизованного апатита, оказал токсическое действие на 21 % клеток после инкубирования порошков в питательной среде в течение 4 суток. При более длительном периоде инкубации в течение 6 суток его негативное воздействие понижается до 11 % и в опытных лунках отмечается дальнейшее увеличение количества веретеновидных клеток (рис. 3).

Таким образом, эксперименты на клеточных культурах показали незначительную цитотоксичность и положительную адгезию клеток к композитам ГА-ВГК.

Выводы

В работе синтезированы композиты плохо окристализованного карбонатгидроксиапатита при варьировании концентрации высокомолекулярной гиалуроновой кислоты в модельном растворе синовиальной жидкости. Выявлено, что с увеличением содержания полисахарида в маточном растворе среды до 0,2 масс.%, улучшается степень кристалличности и стехиометричность гидроксиапатита. В сильновязких средах (более 2 масс.%) получены композиты, содержащие наибольшее количество гиалуроновой кислоты.

Установлено, что все композиты растворяются с большей скоростью в слабокислых условиях. Показано, что процесс резорбции зависит как от характеристик неорганической компоненты, так и от содержания полисахарида в среде синтеза. В ацетатном буферном растворе с минимальной скоростью растворяется образец, состоящий из наиболее окристаллизованного гидроксиапатита. Плохо окристаллизованный композит, полученный из слабовязких растворов, резорбируется со средней скоростью во всех растворителях. Лучшую резорбируемость в физиологических условиях имеют материалы, полученные из вязких сред, содержащих более 2 масс.% полисахарида.

Установлено, что композиты проявляют незначительный цитотоксический эффект на клетки. Жизнеспособность клеточных культур после инкубирования порошков в питательной среде составляет 80–94 % и улучшается при более длительном времени инкубации композитов. Стабильно положительный эффект к клеткам оказывают порошки, растворяющие со средней скоростью на различных фазах резорбции. Полное отсутствие цитотоксичности к клеткам выявлено на шестые сутки инкубирования наиболее окристаллизованного композита.

Полученные композиты на основе карбонатгидроксиапатита и высокомолекулярной гиалуроновой кислоты могут использоваться в качестве имплантатов, стимулирующих регенерацию костной ткани в ортопедии и стоматологии, а также как наноносители лекарственных средств.

Список литературы / References

[1] Boeckel D.G., Shinkai R. S.A., Grossi M. L., Teixeira E. R. In vitro evaluation of cytotoxicity of hyaluronic acid as an extracellular matrix on OFCOL II cells by the MTT assay. *Oral and maxillofacial surgery 2014*. 117(6), 423–428.

[2] Prilepskiy A. Yu., Drozdov A. S., Bogatyrev V. A., Staroverov S. A. Methods of working with cell cultures and determining the toxicity of nanomaterials. St. Petersburg, 2019. 43.

[3] Solonenko A.P., Blesman A.P., Polonyankin D.A. Dynamics of resorption of composites based on apatite and hydrosilicate in a tris buffer. *Dynamics of systems, mechanisms and machines* 2019. 7(3), 177–182.

[4] Smirnov S.S., Karpov A.A., Gutsalova A.A., Kurzina I.A., Lytkina D.N., Schepkina E.A., Plisko G.A., Karev V.E., Ivkina A.S. Study of biocompatibility of composite materials based on hydroxyapatite and lactide-glycolide copolymer on laboratory mice. *Laboratory animals for scientific research 2020.* 3, 43–48.

[5] Sigaeva N.N., Kolesov S.V., Nazarov P.V., Vildanova R.R. Chemical modification of hyaluronic acid and its use in medicine. *Bulletin of the Bashkir State University 2012*. 17(3), 1220–1241.

[6] Mohan S.P., Palaniappan A., Khaja Khalid Nawaz M., Kripamol R., Seenuvasan R., Anil Kumar P.R. In vitro cytotoxicity evaluation of flowable hyaluronic acid-acellular stromal vascular fraction (HA-aSVF) mixture for tissue engineering applications. *Journal of Pharmacy and bioallied sciences 2023.* 15(1), 677–682.

[7] Harvima I.T., Heikura H., Hyttinen M., Naukkarinen A. Hyaluronic acid inhibits the adherence and growth of monolayer keratinocytes but does not affect the growth of keratinocyte epithelium. *Arch Dermatol Res 2006.* 298(5), 207–219.

[8] Patent 2526191 RF. Izmailov R.R., Golovanova O.A., Lemesheva (Gerk) S.A. Method for obtaining carbonate hydroxyapatite from a model solution of human synovial fluid. Published 20.08.2014.

[9] Izmailov R.R., Golovanova O. A. Bioresorbability of granulated composite based on carbonate hydroxyapatite and gelatin in environments with different pH values. *Bulletin of Omsk University 2015*. 2, 61–65.

[10] Gerk S.A., Golovanova O.A., Krivoshchekova A.I. Phase composition and morphological characteristics of biomimetic composites carbonate hydroxyapatite – hyaluronic acid. *Journal of the Siberian Federal University. Chemistry.* 2024, 17(1). P. 48–58.

[11] Trubitsyn M.A., Hung H.V., Furda L.V., Hong N.T.T. Effect of molar ratios in the crystallochemical structure of biomimetic nanostructured hydroxyapatite on the characteristics of the product. *Russian Journal of Inorganic Chemistry 2021*. 66(5), 654–661.

 \sim \sim \sim

EDN: PBOCSB

УДК 54-44:665.6/.7

In-Situ Transformation of High-Viscosity Oil in the Presence of Nickel Tallate Under Hydrothermal Conditions

Irek I. Mukhamatdinov*, Zalina T. Abdrakhimova, Rezeda E. Mukhamatdinova and Aleksey V. Vakhin Institute of Geology and Petroleum Technologies

of Kazan Federal University Kazan, Russian Federation

Received 26.11.2023, received in revised form 20.02.2025, accepted 22.02.2025

Abstract. The study explored the composition and structure of transforming highly viscous oil under hydrothermal conditions, formed in situ from a nickel-based oil-soluble precursor. Notably, the catalyst significantly facilitates the breakdown of resins and asphaltenes. Specifically, experiments were conducted using oil-soluble nickel carboxylates and a hydrogen donor. Consequently, it was found that employing the catalyst precursor alters the gas composition of aquathermolysis products, rheological properties, and component composition. Moreover, when a nickel-based catalyst is utilized at 200 °C for 24 hours, the viscosity is reduced by 1.5 times compared to the control experiment. Additionally, the decomposition of the catalyst precursor results in the formation of nanometer-sized catalyst particles, as confirmed by scanning electron microscopy data. Thus, these particles do not clog the porous medium of the oil-saturated reservoir rock, allowing oil from other layers to be involved in the upgrading process.

Keywords: high viscosity oil, catalyst precursor, nickel tallate, resinous-asphaltene substances, catalytic activity, hydrothermal conditions, component composition, viscosity, SEM.

Acknowledgements. This paper has been supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

Citation: Mukhamatdinov I. I., Abdrakhimova Z. T., Mukhamatdinova R. E., Vakhin A. V. In-Situ Transformation of High-Viscosity Oil in the Presence of Nickel Tallate Under Hydrothermal Conditions. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 74–84. EDN: PBOCSB



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

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

^{*} Corresponding author E-mail address: iimuhamatdinov@gmail.com

Внутрипластовое преобразование высоковязкой нефти в присутствии таллата никеля в гидротермальных условиях

И.И. Мухаматдинов, З.Т. Абдрахимова, Р.Э. Мухаматдинова, А.В. Вахин

Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета Российская Федерация, Казань

Аннотация. Исследованы состав и структура преобразования высоковязкой нефти в гидротермальных условиях, сформированных in situ из нефтерастворимого прекурсора на основе никеля. Установлено, что катализатор обеспечивает значительную степень деструкции смол и асфальтенов. Опыты проведены с использованием нефтерастворимых карбоксилатов никеля и донора водорода. Установлено, что при применении прекурсора катализатора изменяются газовый состав продуктов акватермолиза, реологические свойства, компонентный состав. При использовании катализатора на основе никеля при 200 °С и 24-часовой продолжительности воздействия вязкость снижается в 1,5 раза по сравнению с контрольным опытом. При разложении прекурсора катализатора образуются нанометровые частицы катализатора, что подтверждают данные сканирующей электронной микроскопии. Тем самым частицы не кольматируют пористую среду нефтенасыщенной породы-коллектора, вовлекая в облагораживание нефть из других пластов.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, прекурсор катализатора, таллат никеля, смолистоасфальтеновые вещества, каталитическая активность, гидротермальные условия, компонентный состав, вязкость, сканирующая электронная микроскопия.

Благодарности. Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030)

Цитирование: Мухаматдинов И.И., Абдрахимова З.Т., Мухаматдинова Р.Э., Вахин А.В. Внутрипластовое преобразование высоковязкой нефти в присутствии таллата никеля в гидротермальных условиях. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 74–84. EDN: PBOCSB

Введение

Тяжелая нефть, являющаяся основным компонентом общих запасов нетрадиционной нефти, в последние десятилетия стала основным объектом исследований из-за истощения запасов традиционной легкой нефти. Однако разведка и добыча тяжелой нефти представляют особые проблемы по сравнению с обычной легкой нефтью из-за ее физических и химических свойств. Тяжелая нефть имеет очень высокую вязкость и состоит из большого количества гетероатомных компонентов, таких как смолы и асфальтены, что создает основные проблемы при ее добыче, транспортировке и переработке [1]. В последние несколько лет сообщалось о новых технологиях, связанных с оптимизацией добычи тяжелой нефти, таких как термические и химические методы добычи [2–8]. Сравнительные исследования этих методов показывают, что термическая добыча посредством каталитического акватермолиза на сегодняшний день считается наиболее эффективным методом извлечения тяжелой нефти [6, 9–19]. Каталитический акватермолиз относится к процессу, при котором пар и катализатор (иногда с донорами водорода) закачиваются в породу-коллектор с целью максимизировать добычу тяжелой нефти за счет снижения ее вязкости. Снижение вязкости нефти в ходе этого процесса в основном связано с разложением в тяжелой нефти крупных молекул углеводородов, таких как асфальтены и смолы [6, 20]. Сообщалось о гидродесульфурации, гидродеазотировании, гидродеметилировании, гидрокрекинге и гидрировании в процессе акватермолиза [21, 22].

В работе [23] выявлено влияние температур 250, 300 и 350 °С на характер изменения группового и углеводородного состава тяжелой нефти Ашальчинского месторождения в лабораторных экспериментах при моделировании процессов акватермолиза в пластовых условиях. Опыты проведены в присутствии породообразующего минерала – каолина с использованием нефтерастворимого карбоксилата железа и протонодонора – тетралина. Было показано, что с ростом температуры до 300 и 350 °С, по сравнению с исходной нефтью, увеличивается в 1,5–2 раза содержание насыщенных фракций, соответственно, и почти в два раза снижается содержание смол.

В работе [24] проанализированы два эффективных катализатора с одним и тем же лигандом и разными каталитическими центрами (Cu²⁺ и Fe³⁺), которые были приготовлены и охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR), а затем использованы при моделировании каталитического акватермолиза шести тяжелых нефтей. После этого сверхтяжелая нефть Shengli (1,8 × 10⁵ мПа·с при 50 °C) была выбрана в качестве объекта исследования для углубленного изучения одинакового и различного влияния на акватермолиз тяжелой нефти, катализируемый двумя каталитическими ионами. Сравнение результатов показало, что два каталитических иона в основном действовали на асфальтены нефти. Кроме того, медь в основном вызывала деполимеризацию и расщепление некоторых мостиковых связей макромолекулярной кольцевой системы, тогда как железо приводило к изомеризации боковых цепей и раскрытию гетероциклических колец. Первый может быть более подходящим для катализа акватермолиза тяжелой нефти с высоким содержанием асфальтенов, чем последний для применения.

Авторы работы [25] исследовали влияние различных типов минералов и спиртов как доноров водорода на каталитический акватермолиз тяжелой нефти. Наилучший каталитический эффект проявила натриевая глина. Было продемонстрировано, что метанол наиболее подходит для снижения вязкости. При оптимальных условиях каталитического акватермолиза скорость снижения вязкости может достигать 87 % по сравнению с исходной нефтью. Кроме того, было выбрано несколько различных модельных соединений (1-октен, тиофен, фенол, пиридин, хинолин, бензотиофен и нонилфенол) для моделирования химических изменений компонентов сырой нефти и предложения механизмов реакции.

Ученые в работе [26] рассмотрели реакционную способность и структурные изменения асфальтенов при крекинге в сверхкритической воде с использованием водорастворимых солей Со и Ni. Крекинг асфальтенов проводили в автоклаве объемом 12 см³ при температуре 450 °C, время процесса 80 минут и давление 30,8 МПа. Выявлено, что кобальтсодержащий катализатор способствует образованию дополнительных количеств низкомолекулярных компонентов – мальтенов и газа. В этом случае структура вторичных асфальтенов относится к «острову», а число пачек и общая высота в кластере асфальтенов увеличиваются.

В другой работе этих же авторов [27] изучено влияние катализатора NiCr-WC на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти при температуре 450 °C в течение 100 минут. Установлено, что добавка NiCr-WC способствует замедлению образования кокса и асфальтенов и увеличению деструкции высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти. Использование катализатора позволяет увеличить выход бензиновой и дизельной фракций на 35,8 масс.% по сравнению с исходной нефтью. За счет образования газообразных продуктов наблюдается удаление из нефти 2 масс.% серы. Данные рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии показывают, что оксиды металлов на поверхности частиц нихрома сульфидируются с образованием сульфидов этих металлов. Установлено, что образующиеся на поверхности катализатора Ni_xS_y и Cr_xS_y способствуют усилению деструкции смол и асфальтенов.

В работе [28] при акватермолизе тяжелой нефти использовался олеат Fe (III) в качестве катализатора и метанол в качестве донора водорода. Результаты показывают, что добавление метанола может увеличить снижение вязкости нефти при акватермолизе до 91 %. В пробе нефти, подвергшейся реакции, после добавления метанола наблюдалось значительное снижение содержания асфальтенов и смол; температура застывания парафина снизилась с 38 до 31 °C; содержание серы уменьшилось на 1 %, увеличилось содержание легких насыщенных УВ (менее C10) и уменьшилось содержание насыщенных УВ с более чем C10. Показано, что добавка метанола, дающего большое количество активного водорода, способствует разрушению длинноцепочечных алканов в тяжелой нефти, увеличению содержания легких компонентов, способствует разрыву связей С–С и С–S в ходе реакции, снижая содержание гетероатомов, вязкости и способствует улучшению текучести нефти. Результаты этого исследования могут помочь лучше понять механизм влияния метанола в акватермолизе и облегчить разведку и разработку тяжелой нефти.

Еще в одной работе [29] изучался процесс каталитического акватермолиза колумбийской тяжелой нефти. Испытания на реакционную способность проводили в реакторе при 270 °C и давлении 5,5 МПа в течение 66 ч с использованием в качестве катализаторов нафтенатов железа и молибдена в концентрациях 50–300 ppm. Использование этих катализаторов снизило выход газа с 1 до 4,2 % масс., вязкость на 52,3 % для нафтената железа и на 31,4 % для нафтената молибдена. Нефть, подвергнутая каталитическому акватермолизу, увеличила плотность по АРІ с 1,1 до 2,5 и с 0,5 до 1,8 ед., что свидетельствует о значительном снижении содержания сложных фракций с температурами кипения выше 340 °C и конверсиями порядка 7 и 8 % по отношению к прекурсорам нафтенатов молибдена и железа.

Таким образом, предложенные во многих работах экспериментальные методики свидетельствуют о том, что каталитический процесс акватермолиза является эффективным методом увеличения нефтеотдачи и добычи нефти, позволяющим улучшить свойства нефти в пластовых условиях за счет образования легких компонентов и продуктов с меньшей молекулярной массой.

Целью данной работы является исследование влияния нефтерастворимых прекурсоров катализаторов на основе металлов группы железа (кобальта и никеля) на процесс преобразова-

ния состава и свойств высоковязкой нефти в присутствии донора водорода в гидротермальных условиях.

Экспериментальная часть

Объектом исследования в данной работе является высоковязкая нефть Туйметкинского поднятия Республики Татарстан, а также продукты каталитического и некаталитического акватермолиза нефти. Залежь высоковязкой нефти Туйметкинского поднятия находится в Черемшанском районе Республики Татарстан, приурочена к отложениям шешминского горизонта уфимского яруса верхней Перми (рис. 1).

Синтез катализатора на основе никеля

В ходе работы был синтезирован катализатор на основе Ni. В качестве сырья использовалось дистиллированное талловое масло (ДТМ), которое является отходом целлюлознобумажной промышленности.

На первой стадии приготовления катализатора происходит синтез натриевой соли жирной кислоты взаимодействием ДТМ со щелочью. Затем полученная натриевая соль жирной кислоты при нагревании взаимодействует с солью переходного металла NiSO₄. Процесс омыления жирной кислоты может быть описан уравнением (на примере олеиновой кислоты):

 $C_{17}H_{33}COOH+NaOH \rightarrow C_{17}H_{33}COONa+H_2O$

 $2C_{17}H_{33}COONa+NiSO_4 \rightarrow (C_{17}H_{33}COO)_2Ni+Na_2SO_4$ [5].

Каталитические испытания

Для моделирования процесса акватермолиза в лабораторных условиях был использован реактор высокого давления (Parr Instruments, Молин, Иллинойс, США). Модельная система для загрузки в реактор состояла из нефти и воды в соотношении 70:30. Эмульсия подвергалась температурному воздействию при 150, 200, 250 и 300 °C и давлению в течение 24 часов в условиях некаталитического и каталитического процесса. Прекурсор катализатора и донор водорода вводили из расчета 0,2 масс.% по металлу и 2,0 % масс. на нефть соответственно. В качестве донора водорода выбран нефрас С 4–155/205, который является смесью нафтеновых и ароматических углеводородов. Он является как хорошим разбавителем (растворяет в себе полярные и неполярные компоненты нефти), а также может играть роль донора водорода, который при крекинге останавливает рост свободных радикалов и предотвращает их рекомбинацию [30]. Состав и количество газовой фазы после паротеплового воздействия (ПТВ) анализировались на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000. 2 фирмы Хроматэк. После реактора продукт акватермолиза подвергался разделению нефти и воды при помощи лабораторной центрифуги при 3000 оборотов/мин в течение 2 часов.

Физико-химические методы исследования активной формы катализаторов

Для оценки размеров частиц образовавшихся после паротеплового воздействия (ПТВ) использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Исследования проводились

на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss). Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии AZtec X–Max (Oxford Instruments). Разрешение спектрометра 127 эВ. Съемка морфологии поверхности проводилась при ускоряющем напряжении 5 кэВ для улучшения глубины резкости изображения. Элементный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 9 мм, что позволяет избежать минимальных погрешностей. Глубина зондирования при проведении элементного анализа составляет ~1 микрон.

Исследование свойств и состава нефти

Определение вязкостно-температурных характеристик исходной нефти и нефтей после паротеплового воздействия (ПТВ) проводили с помощью ротационного вискозиметра FUNGILAB Alpha L, оснащенного адаптером с термостатируемой рубашкой при температурах от 10 до 60 °C.

Осадив асфальтены по холодному методу Гольде, были получены мальтены (смесь насыщенных и ароматических углеводородов и смол). Разделяли мальтены на компоненты с помощью адсорбционно-жидкостной хроматографии (SARA) с учетом методических рекомендаций стандарта ASTM D 4124–09 и ГОСТ 32269–2013.

ГХ/МС анализ фракций насыщенных углеводородов проб исходной нефти и после акватермолиза с различными добавками проводился на хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 («Хроматэк», Йошкар-Ола, Россия) с масс-спектрометрическим детектором 214.2.840.083–10 (источник ионов ADVIS) с использованием компьютерной обработки данных по полному ионному току.

Результаты и обсуждения

Влияние катализаторов на состав газов акватермолиза

Сравнивая газовый состав исходной нефти, подвергнутой гидротермальному воздействию без добавления катализатора и с добавлением катализатора на основе никеля (рис. 2, 3), наблюдается увеличение содержания ряда газов, таких как CO₂, нормальных алканов (метана, этана, пропана, н-бутана, н-пентана), изомеров C4-C10 при наличии прекурсора на основе никеля. Увеличение газов C1-C5 является результатом разрыва более длинных углеводородных цепей молекул смолисто-асфальтеновых веществ в результате протекания радикальных процессов термической деструкции. Увеличение количества углекислого газа в газовой фазе акватермолиза при наличии катализатора является результатом активного участия никеля в реакциях декарбоксилирования смол и асфальтенов.

Также в присутствии катализатора снижается содержание сероводорода H₂S, что, вероятно, свидетельствует об участии этого соединения в образовании активной формы катализатора.

Вязкостно-температурные свойства

Были проведены измерения вязкости исходной нефти и образцов нефти после акватермолиза с применением катализаторов и без их участия. При использовании катализатора на основе никеля при 200 °C и 24 часах воздействия вязкость снизилась в 1,5 раза по сравнению с контрольным опытом. При 250 °C наблюдается аналогичное снижение на 750 мПа с (рис. 4, 5). Полученные результаты определения вязкости свидетельствуют о положительном влиянии катализатора на реологические свойства нефти после гидротермально-каталитического воздействия. Известно, что при большом содержании смол в нефтях происходит сильное увеличение вязкости среды. Поэтому, учитывая изменения в составе газовой фазы и группового химического состава, катализатор способствует разрушению ассоциированных комплексов молекул смол, тем самым влияя на уменьшение вязкости нефти. К тому же каталитический агент участвует в термодеструктивном распаде боковых алифатических цепей асфальтеновых молекул. Образуются компактные вторичные асфальтены с меньшей молекулярной массой.

Кроме того, на снижение вязкости также влияет и наличие нефраса в качестве донора водорода, ведь без его добавления крекинг смолисто-асфальтеновых веществ приводит к увеличению содержания углеводородов с двойными и тройными связями, а также радикалов. Введение водорода способствует снижению образования непредельных двойных и тройных связей и полимеризации генерированных углеводородов.

Групповой состав нефти

Состав нефти определялся по методу SARA с разделением на насыщенные и ароматические УВ, смолы и асфальтены. Приведено изменение содержания по фракциям, выражающееся в массовых процентах.

При каталитическом взаимодействии с добавлением таллата никеля при 150 градусах следует отметить увеличение содержания ароматических УВ на 13 % по сравнению с исходной нефтью, а также уменьшение смол на 14 и на 15 % при 300 градусах (рис. 6).

Исходя из результатов определения компонентного состава можно отметить, что гидротермальное воздействие при 300 °C повлияло на увеличение содержания насыщенных и ароматических УВ на 15 и 17 % соответственно и к снижению содержания смол на 34 % по сравнению с контрольным опытом. Акватермолиз нефти Туйметкинского поднятия при 250 °C способствовал снижению содержания смол на 15 % и небольшому увеличению содержания легких фракций. Также наблюдается незначительный рост количества асфальтенов при наличии катализатора ввиду того, что при крекинге тяжелых смолисто-асфальтеновых веществ протекают реакции деструкции связей углерод-гетероатом (S, N, O) в боковых алициклических цепочках конденсированных циклов. При этом происходит перераспределение группового состава, боковые цепочки переходят в сторону легких компонентов, а конденсированные циклы остаются в составе тяжелых асфальтенов.

По результатам SARA-анализа исходной нефти, а также образцов нефти после гидротермального каталитического воздействия можно сделать вывод о том, что содержание насыщенных и ароматических углеводородов возрастает, а содержание смол и асфальтенов снижается.

Хромато-масс-спектрометрия насыщенных углеводородов

Хроматограммы насыщенной фракции нефти Туйметкинского поднятия после воздействия температуры и катализатора на основе таллата никеля представлены на рис. 7. По полученным хроматограммам можно сделать предположение, что насыщенная фракция в своем составе содержит преимущественно циклические углеводороды и алканы изопреноидной структуры. На хроматограммах после использования катализатора на основе никеля наблю-

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2025 18(1): 74-84



Рис. 6. Компонентный состав образцов нефти: 1 – исходная нефть, 2 – после ПТВ при 150 °С, 3 – после ПТВ с никелевым катализатором при 150 °С, 4 – после ПТВ при 200 °С, 5 – после ПТВ с никелевым катализатором при 200 °С, 6 – после ПТВ при 250 °С, 7 – после ПТВ с никелевым катализатором при 250 °С, 8 – после ПТВ при 300 °С, 9 – после ПТВ с никелевым катализатором при 300 °С

Fig. 6. Component composition of oil samples: 1 – Initial oil, 2 – After TST at 150 °C, 3 – After TST with nickel catalyst at 150 °C, 4 – After TST at 200 °C, 5 – After TST with nickel catalyst at 200 °C, 6 – After TST at 250 °C, 7 – After TST with nickel catalyst at 250 °C, 8 – After TST at 300 °C, 9 – After TST with nickel catalyst at 300 °C

дается увеличение интенсивности пиков, соответствующих алканам и циклоалканам состава C15-C20.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

На рис. 8 представлен снимок СЭМ частиц катализатора после термокаталитического воздействия при 300 °C с добавлением таллата никеля. Судя по нему, можно сказать, что размер частиц варьируется от 24 до 46 нм. Результаты микроскопии свидетельствуют о том, что при разложении прекурсора катализатора образуются нанометровые частицы катализатора. Тем самым частицы могут беспрепятственно проникать в пористую среду нефтенасыщенной породы-коллектора, вовлекая в облагораживание нефть из других пластов.

Заключение

В работе проведено физическое моделирование паротепловой обработки высоковязкой нефти без и с добавлением в систему прекурсора катализатора на основе никеля.

Применение катализатора изменяет газовый состав продуктов акватермолиза, реологические свойства, групповой состав. Так, при использовании катализатора на основе никеля при 200 °C и 24 часах воздействия вязкость снизилась в 1,5 раза по сравнению с контрольным опытом.

По результатам SARA-анализа каталитическое взаимодействие с добавлением таллата никеля при 150 °C влияет на увеличение содержания ароматических УВ на 13 % по сравнению с исходной нефтью, а также уменьшение смол на 14 %. При воздействии на нефть таллата никеля при 300 °C уменьшение содержания смол происходит на 15 %.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что гидротермальное воздействие приводит к снижению содержания асфальтосмолистых соединений и увеличению доли легких фракций углеводородов, что способно положительно влиять на добычу нефти Туйметкинского поднятия.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

[1] Desouky S., Betiha M., Badawi A., Ghanem A., Khalil S. Catalytic aquathermolysis of Egyptian heavy crude oil. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering 2013*. 7. 638–643.

[2] Premuzic E.T., Lin M.S. Induced biochemical conversions of heavy crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering 1999.* 22, 171–180.

[3] Xia T.X., Greaves M. Upgrading Athabasca Tar Sand Using Toe-to-Heel Air Injection. SPE/ CIM International Conference on Horizontal Well Technology 2000.

[4] Pineda-Perez L.A., Carbognani L., Spencer R.J., Maini B., Pereira-Almao P. Hydrocarbon Depletion of Athabasca Core at Near Steam-Assisted Gravity Drainage (SAGD) Conditions. *Energy & fuels 2010.* 24, 5947–5954.

[5] Shokrlu Y.H., Maham Y., Tan X., Babadagli T., Gray M. Enhancement of the efficiency of in situ combustion technique for heavy-oil recovery by application of nickel ions. *Fuel 2013*. 105, 397–407.

[6] Maity S.K., Ancheyta J., Marroquín G. Catalytic Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review. *Energy&Fuels 2010.* 24, 2809–2816.

[7] Qu X., Zhou G., Lu Y., Li S., Zhang L., Wang J., Xu H. Catalytic aquathermolysis of Mackay River bitumen with different types of Mo-based catalysts. *Fuel 2022*. 326.

[8] Al-Ghefeili H.M.A, Devi M.G., Al-Abri M.Z. Magnetite nanoparticle mediated catalytic aquathermolysis of Omani heavy crude oil. *Journal of the Indian Chemical Society 2022*. 99(1).

[9] Mukhamatdinov I.I., Salih I.S.S., Vakhin A.V. Changes in the subfractional composition of heavy oil asphaltenes under aquathermolysis with oil-soluble CO-based catalyst. *Petroleum Science and Technology 2019.* 37, 1589–1595.

[10] Malaniy S. Ya., Slavyanina O. V., Rezanov A. A., Sennikov N. N., Ametov A. A., Svetkov S. V., Mukhamatdinov I. I., Vanin A. V., Ivanova A. A. Field test of catalytic aquathermolysis technology at Strelovskoye oil field in the Samara region. *Oil Industry Journal 2022*. 12, 118–121.

[11] Mukhamatdinov I.I., Salih I.S.S., Rakhmatullin I.Z., Sviridenko N.N., Pevneva G.S., Sharma R.K., Vakhin A.V. Transformation of Resinous Components of the Ashalcha Field Oil during Catalytic Aquathermolysis in the Presence of a Cobalt-Containing Catalyst Precursor. *Catalysts 2021*. 11(6). [12] Minkhanov I.F., Bolotov A.V., Al-Muntaser A.A., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V., Varfolomeev M.A., Slavkina O.V., Shchekoldin K.A., Darishchev V.I. Experimental study on the improving the efficiency of oil displacement by co-using of the steam-solvent catalyst. *Oil Industry* 2021. 6, 54–57.

[13] Mukhamatdinov I.I., Salih I. Sh.S., Ismael M., Aliev F.A., Davletshin R.R., Vakhin A.V. Influence of Naphthenic Hydrocarbons and Polar Solvents on the Composition and Structure of Heavy-Oil Aquathermolysis Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research 2021*. 60, 13191–13203.

[14] Mukhamatdinov I.I., Giniyatullina E.E., Mukhamatdinova R.E., Slavkina O.V., Shchekoldin K. A., Vakhin A. V. Influence of Naphthenic Hydrocarbons and Polar Solvents on the Composition and Structure of Heavy-Oil Aquathermolysis Products. *SOCAR Proceedings 2021*. 2, 90–96.

[15] Mukhamatdinov I.I., Khaidarova A.R., Mukhamatdinova R.E., Affane B., Vakhin A.V. Development of a catalyst based on mixed iron oxides for intensification the production of heavy hydrocarbon feedstocks. *Fuel 2022*. 312.

[16] Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Mukhamatdinova R.E., Simakov I.O., Nikitina E. A., Solovev A. V., Sansiev G. V., Dubrovin K. A., Sharifullin A. V., Nurgaliev D. K. Catalytic activity of nickel and iron sulfides in the degradation of resins and asphaltenes of high-viscosity oil in the presence of carbonate rock under hydrothermal conditions. *Kinetics and Catalysis 2022*. 63(5), 569–576.

[17] Kudryashov S.I., Afanasyev I.S., Soloviev A.V., Petrashov O.V., Sansiev G.V., Dubrovin K.A., Volik A.I., Simakov Ya.O., Vakhin A.V., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Minkhanov I.F., Varfolomeev M.A., Bolotov A.V., Nurgaliev D.K. Application of catalytic aquathermolysis technology in Boca de Jaruco oilfield: spotlight from theory to field test. *Oil Industry Journal 2022.* 9, 37–41.

[18] Mukhamatdinov I.I., Lapin A.V., Mukhamatdinova R.E., Akhmadiyarov A.A., Affane B., Emel'yanov D.A., Slavkina O.V., Vakhin A.V. Study of the Hydrothermal-Catalytic Influence on the Oil-Bearing Rocks of the Usinskoye Oil Field. *Catalysts 2022.* 12, 1268.

[19] Minkhanov I.F., Chalin V.V., Tazeev A.R., Bolotov A.V., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Vakhin A.V., Varfolomeev M.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Solovyev A.V., Sansiev G.V., Antonenko D.A., Dubrovin K.A., Simakov I.O. Integrated Modeling of the Catalytic Aquathermolysis Process to Evaluate the Efficiency in a Porous Medium by the Example of a Carbonate Extra-Viscous Oil Field. *Catalysts 2023*, 13(2), 283.

[20] Chen Y., Wang Y., Wu C., Xia F. Laboratory Experiments and Field Tests of an Amphiphilic Metallic Chelate for Catalytic Aquathermolysis of Heavy Oil. *Energy&Fuels 2008.* 22, 1502–1508.

[21] Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A., Molchanov V.P., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E. M. Study of the Structure of Cobalt-Containing Catalysts Synthesized under Subcritical Conditions. *Kinetics and Catalysis 2019.* 60, 618–626.

[22] Ebrahimi A.A., Tarighi S., Ani A.B. Experimental and kinetic study of catalytic cracking of heavy fuel oil over E-CAT/MCM-41 catalyst. *Kinetics and Catalysis 2016*. 57, 610–616.

[23] Kayukova G.P., Foss L.E., Feoktistov D.A., Vakhin A.V., Petrukhina N.N., Romanov G.V. Transformations of hydrocarbons of Ashal'hinskoe heavy oil under catalytic aquathermolysis conditions. *Pet Chem 2017*. 57, 657–665. [24] Li J., Chen Y., Liu H., Wang P., Liu F. Influences on the Aquathermolysis of Heavy Oil Catalyzed by Two Different Catalytic Ions: Cu²⁺ and Fe³⁺. *Energy&Fuels 2013.* 27, 2555–2562.

[25] Zhou Z., Slaný M., Kuzielová E., Zhang W., Ma L., Dong S., Zhang J., Chen G. Influence of reservoir minerals and ethanol on catalytic aquathermolysis of heavy oil. *Fuel 2022*. 307.

[26] Sviridenko N.N., Akimov A.S. Characteristics of products of thermal and catalytic cracking of heavy oil asphaltenes under supercritical water conditions. *J Supercrit Fluids 2023*. 192, 105784.

[27] Sviridenko N.N., Urazov K.K. Catalytic upgrading of heavy oil from the Ashalchinskoye oilfield. *Petroleum Science and Technology 2023*. 41(20), 1918–1933.

[28] Guo R., Fu W., Qu L., Li Y., Yuan W., Chen G. Methanol-Enhanced Fe(III) Oleate-Catalyzed Aquathermolysis of Heavy Oil. *Processes* 2022. 10(10), 1956.

[29] Nunez-Mendez K.S., Salas-Chia L.M., Molina V. D., Munoz S. F., Leon P. A., Leon A. Y. Effect of the Catalytic Aquathermolysis Process on the Physicochemical Properties of a Colombian Crude Oil. *Energy&Fuels 2021*. 35, 5231–5240.

[30] Abdrakhimova Z.T., Mukhamatdinova R.E., Mukhamatdinov I.I., Vakhin A.V., Amerkhanov M.I. Effects of the catalyst precursor on the intraplastic refining of high-viscosity oil. Neftegaz.RU 2021. 8, 116–119.

 \sim \sim \sim

EDN: RPEVFV

УДК 628.349.094.3: 66.067.8.081.3

Oxidation-Adsorption Method of Wastewater Treatment from Synthetic Dyes

Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, Timofey G. Lyubushkin, Alexey V. Nistratov* and Alexander A. Kurilkin D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russian Moscow, Russian Federation

Received 09.12.2024, received in revised form 25.02.2025, accepted 27.02.2025

Abstract. The problem of purification of aqueous solutions from organic dyes on the example of Rhodamine C (Rhodamine B, Basic Violet 10) by combining chemical oxidation and adsorption purification has been studied. The application of a highly effective oxidizing reagent – peroxodisulfuric acid generated by electrochemical method is substantiated. Iron (II) compounds were used as a catalyst of decomposition with formation of persulfate radicals. At a dosage of H₂S ₂O₈ 10 mg/mg and Fe(II) 3.3 mg/g, the degree of decolorization of model pollutant reaches 75 %, but further increase does not increase the oxidation (decolorization) efficiency. To provide additional purification, adsorption of dye by active carbons AG-3 and T (Tijit) on coal basis was chosen. The highest degree of adsorption of Rhodamine C was achieved using activated carbon AG-3.

Keywords: wastewater, synthetic dyes, Rhodamine, oxidation, adsorption.

Citation: Saw Win Myint, Zaw Ye Naing, Lyubushkin T. G., Nistratov A. V., Kurilkin A. A. Oxidation-Adsorption Method of Wastewater Treatment from Synthetic Dyes. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 85–93. EDN: RPEVFV



© 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: nistratov.a.v@muctr.ru

Окислительно-адсорбционный метод очистки сточных вод от синтетических красителей

Со Вин Мьинт, Зо Е Наинг, Т.Г. Любушкин, А.В. Нистратов, А.А. Курилкин

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева Российская Федерация, Москва

Аннотация. В работе изучена проблема очистки водных растворов от органических красителей на примере Родамина С (Rhodamine B, Basic Violet 10) комбинированием химического окисления и адсорбционной очистки. Обосновано применение высокоэффективного окислительного реагента – пероксодисерной кислоты, генерируемой электрохимическим способом. В качестве катализатора разложения кислоты с образованием персульфат-радикалов использовали соединения железа (II). При дозировке $H_2S_2O_8$ 10 мг/мг и Fe(II) 3,3 мг/мг степень обесцвечивания модельного поллютанта достигает 75 %, однако дальнейшее увеличение не повышает эффективности окисления (обесцвечивания). Для обеспечения доочистки воды от остаточной концентрации красителя выбрана адсорбция активными углями марок АГ-3 и Тиджит на каменноугольной основе. Наиболее высокая степень адсорбции Родамина С достигнута при использовании активированного угля марки АГ-3.

Ключевые слова: сточные воды, синтетические красители, Родамин С, окисление, адсорбция.

Цитирование: Со Вин Мьинт, Зо Е Наинг, Любушкин Т.Г., Нистратов А.В., Курилкин А.А. Окислительно-адсорбционный метод очистки сточных вод от синтетических красителей. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 85–93. EDN: RPEVFV

Введение

Рост темпов производства и потребления приводит к увеличению уровня техногенной нагрузки на окружающую среду. Крайне серьезной проблемой является загрязнение природных водоемов синтетическими красителями. Главным образом производственные сточные воды, содержащие такие красители, образуются на предприятиях лакокрасочной и текстильной промышленности и требуют обязательной очистки перед сбросом в канализацию или водоем [1].

Опасность синтетических красителей для окружающей среды обусловлена их высокой персистентностью и оказываемым комплексным негативным воздействием на окружающую среду [2, 3]. В результате прямого токсического воздействия синтетических красителей на гидробионтов могут развиваться повреждения покровных тканей, нарушения в работе пищеварительной и центральной нервной систем, злокачественные опухоли и т.д. Косвенное негативное воздействие выражается в нарушениях гидрохимических и гидробиологических режимах водоема, изменениях его физико-химических свойств, таких как светопропускание, концентрация растворенного кислорода, интенсивность фотосинтеза и др. Ярко выраженное негативное влияние, оказываемое сбросом окрашенных сточных вод, на окружающую среду обуславливает необходимость их очистки. Для удаления синтетических красителей из воды могут применяться биологические, физико-химические и химические методы [4, 5]. Однако все применяемые методы очистки обладают рядом существенных недостатков и ограничений. Биологическое окисление неэффективно для большинства синтетических красителей из-за высокой устойчивости [6], коагуляция и флокуляция позволяют отделять только дисперсионные красители и могут быть использованы в качестве метода предварительной очистки [7–10], при химическом окислении происходит вторичное загрязнение сточных вод и нередко образование более токсичных продуктов неполного окисления полютантов [11].

К востребованным и распространенным методам очистки сточных вод от органических поллютантов относятся адсорбционные методы [12]. Их популярность обусловлена высокой эффективностью и большим ассортиментом адсорбентов, в подавляющем большинстве активных углей, предназначенных для водоочистки. Адсорбенты этого класса обладают высокой пористостью и большой удельной поверхностью, что позволяет им удалять даже остаточные концентрации загрязнений, включая органические красители со сложной структурой или бактериостатическими свойствами (например, метиленовый голубой). Процесс очистки сточных вод с использованием активных углей не приводит к образованию токсичных побочных продуктов, однако основным недостатком адсорбционных методов является необходимость последующей регенерации или обезвреживания отработанных адсорбентов. При условии регенерации адсорбенты могут быть использованы в процессе очистки многократно.

В российской практике для рафинирования технологических растворов, обесцвечивания сточных вод чаще всего используют промышленный активный уголь БАУ из берёзовой древесины, его порошковую модификацию ОУ, активные угли АГ-3, АГ-5 и ДАУ на основе каменных углей марки «Т» [13]. Однако в связи с их низкой прочностью (истираемостью) многие производства переходят на импортные активные угли из каменного угля и скорлупы кокосовых орехов. Исследование активных углей из растительного сырья и отходов в процессе обесцвечивания также представляет практический интерес благодаря их более низкой стоимости. В [14] с этой целью использованы угли активные: КАУ-11 (кокосовый); МАУ-11 (бурый уголь, лигнит); ОУ-В (древесный берёзовый); СПДК-2 (древесный); Экстрасорб-101 (древесный берёзовый), а в [15] – углеродно-кремниевый адсорбент из рисовой шелухи.

Среди развивающихся методов деструкции синтетических красителей и других устойчивых органических соединений одним из наиболее перспективных способов очистки являются высокоинтенсивные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes) [16–17]. Благодаря использованию свободных радикалов возрастает эффективность окисления и снижается токсичность продуктов распада [18]. К ограничениям АОР относят дороговизну реагентов и необходимость дополнительных расходов на активацию их распада с образованием свободных радикалов.

Очень часто для достижения необходимой эффективности, снижения расходов реагентов и энергии перечисленные методы очистки комбинируют.

Целью данного исследования является оценка возможности комбинирования методов АОР и адсорбции для очистки сточных вод от синтетических красителей на примере Родамина С.

Материалы и методы

Исследование эффективности очистки проводили на модельной сточной воде, для которой в качестве поллютанта был выбран синтетический краситель Родамин С (Rhodamine B, Basic Violet 10). Данное соединение (рис. 1) относится к группе ксантеновых красителей и активно применяется в промышленности для окраски хлопка, кожи, бамбука, производства чернил [19]. Вследствие сложной ароматической структуры и способности к флуоресценции обладает высокой устойчивостью (бионедеградируемый) в природных средах. Начальная концентрация Родамина С в модельном растворе составляла 10 мг/л.

В качестве источника свободных радикалов была использована пероксодисерная кислота ($H_2S_2O_8$). Выбор реагента обусловлен высоким окислительным потенциалом сульфатрадикалов, образующихся при распаде $H_2S_2O_8$ (2,5–3,1 В) [20]. Образцы пероксодисерной кислоты были получены методом электрохимического окисления серной кислоты в РХТУ им. Д.И. Менделеева (1, 2) [21]. Дозу пероксодисерной кислоты варьировали в диапазоне 0–10 мг/мг Родамина С (далее мг/мг).

$$2HSO_4^- \to S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e \tag{1}$$

$$2SO_4^{2-} \to S_2O_8^{2-} + 2e \tag{2}$$

Распад пероксодисерной кислоты осуществлялся с помощью добавления раствора соли переходного металла, в качестве которого было выбрано железо (II). Оно было выбрано вследствие широкого распространения в практике АОР при организации процессов Фентона [22]. Образование свободных радикалов при взаимодействии пероксодисерной кислоты и Fe²⁺ происходит вследствие явления переноса электронов и описывается уравнением 3 [23]. Дозу переходного металла варьировали в диапазоне 0–6,67 мг/мг, pH раствора в ходе окисления составлял 2±0,2.

$$S_2 O_8^{2-} + 2M^{n+} \rightarrow SO_4^{-} + SO_4^{2-} + 2M^{n+1}$$
 (3)

Конечные концентрации красителя определяли фотометрическим методом с использованием фотоколориметра КФК 3–01 (ЗОМЗ, Россия) при длине волны 530 нм и толщине кюветы 1 см.



Рис. 1. Структурная формула Родамина С

Fig. 1. Structural formula of Rhodamine C

- 88 -

В качестве адсорбентов для глубокого удаления Родамина выбраны часто применяемые в водоочистке активные угли марок БАУ и АГ-3 российского производства [24], а также лабораторные образцы: Тиджит из каменного угля одноименного месторождения (Мьянма) и СОМ из скорлупы макадамии (Мьянма). Способы их получения и характеристики описаны в [25] и [26, 27] соответственно, преобладающий размер зёрен адсорбентов 1–2 мм.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследования были определены оптимальные дозы пероксодисерной кислоты, необходимой для окисления Родамина С. Процесс окисления вели в течение 30 минут. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Из представленных на гистограмме 1 данных наименьшая остаточная концентрация (6,35 мг/л) была достигнута при использовании наибольшей дозы пероксодисерной кислоты (10 мг/мг). На гистограмме заметно, что увеличение эффективности обесцвечивания красителя непропорционально увеличению дозы окислителя. Данное явление, вероятнее всего, объясняется гидролизом пероксодисерной кислоты (3), скорость которого увеличивается с концентрацией H₂S ₂O₈ [28].

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4 \tag{4}$$

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + H_2SO_4 \tag{5}$$

На втором этапе исследования было изучено влияние добавки Fe²⁺ (катализатор разложения кислоты и увеличения выхода окислительных радикалов) на окисление Родамина С пероксодисерной кислотой. Для окисления была использована доза окислителя 10 мг/мг. Конечные концентрации Родамина С определяли спустя 30 минут после добавления реагентов. Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

Полученные результаты показывают, что присутствие Fe²⁺ значительно интенсифицирует окисление Родамина С. Минимальная остаточная концентрация Родамина С составила 2,5 мг/л



Рис. 2. Окисление Родамина C раствором $H_2S_2O_8$ Fig. 2. Oxidation of Rhodamine C by $H_2S_2O_8$ solution

- 89 -



Рис. 3. Окисление Родамина С пероксодисерной кислотой в присутствии Fe²⁺ Fig. 3. Oxidation of Rhodamine C by peroxodisulfuric acid in the presence of Fe²⁺

и была достигнута при использовании дозы железа (II) 3,33 мг/мг. Из представленных данных видно, что дальнейшее увеличение дозы Fe²⁺ снижает эффективность проводимой очистки, что, вероятнее всего, обусловлено протеканием прямого окисления железа (6).

$$S_2 O_8^{2-} + 2Fe^{2+} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+}$$
 (6)

С учетом фиксируемой фотоколориметром окраски прошедших окисление растворов становится актуальным вопрос их полного обесцвечивания, для достижения которого выбрана адсорбция красителя на активных углях. Очищенные растворы Родамина со стадии окисления привели в контакт с промышленными активными углями марок АГ-3 и БАУ, лабораторными адсорбентами Тиджит и СОМ путём встряхивания в колбах в течение 60 мин. Полученные смеси пропускали через бумажные фильтры, фильтраты анализировали на остаточное содержание красителя. Результаты адсорбционной обработки приводят к глубокому обесцвечиванию растворов при дозе активных углей 3 г/л, эффективность комбинированного процесса окисление/ адсорбция указана в табл. 1.

Из таблицы следует, что испытанные активные угли демонстрируют близкую и сравнительно высокую эффективность удаления Родамина, хотя образцы Тиджит несколько уступают

Таблица 1. Результаты доочистки растворов Родамина С активными углями

Адсор- бенты	Доза ад-	Концентрация Рода-	Концентрация	Степень очистки	Качественный
	сорбента,	мина начальная /	Родамина после	комбинированного	результат
	г/л	после окисления, мг/л	адсорбции, мг/л	процесса,%	очистки
АГ-3	1		0,77	92,5	окраска
	3		0,46	95,5	обесцвечивание
Т	1	10 / 2,5	1,14	89	окраска
	3		0,92	91	слабая окраска

АГ-3 (91,0 и 95,5 % соответственно). Данное явление можно объяснить тем фактом, что активаты из каменного угля превосходят древесные благодаря более развитой удельной поверхности [14]. Трёхкратное повышение дозы адсорбентов приводит к повышению степени очистки лишь на 2–3 %. Активированный уголь Тиджит по сравнению с АГ-3 имеет минимальную разницу в эффективности и может использоваться как аналог первого в Республике Мьянма.

Заключение

В работе показана эффективность применения двухступенчатого метода удаления красителя Родамина С из раствора, включающего последовательное окисление реактивом $H_2S_2O_8$ / Fe(II) и поглощение активным углём АГ-3. Установлено, что степень обесцвечивания возрастает с увеличением дозы $H_2S_2O_8$ до 10 мг/мг и проходит через максимум при добавке Fe(II) 3,33 мг/мг, достигая 75 %. В качестве стадии глубокой доочистки предварительно окисленных растворов красителей целесообразно использовать их адсорбцию на активном угле АГ-3 с дозой 3 г/л. Комбинированная обработка модельной сточной воды в данных условиях обеспечивает остаточную концентрацию Родамина C < 0,5 мг/л, соответствующую её обесцвечиванию.

В качестве развития тематики исследования может быть изучено использование активных углей как гетерогенных катализаторов распада пероксодисерной кислоты с целью осуществления процесса очистки в одну технологическую стадию.

Список литературы / References

[1] Anufriev V.N. Wastewater treatment of textile industry enterprises. *Ecology at the enterprise* 2015. 1. 87–96.

[2] Lellis B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation 2019*. 3(2), 275–290.

[3] Manzoor J., Sharma M. Impact of textile dyes on human health and environment. *Impact of textile dyes on public health and the environment – IGI Global 2020.* 162–169.

[4] Al-Tohamy R. et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety 2022.* 231. 113160.

[5] Kathing C., Saini G. A review of various treatment methods for the removal of dyes from textile effluent. *Recent Progress in Materials*. 2022. 4(4). 1–15.

[6] Aragaw T. A. A review on biodegradation of textile dye wastewater: Challenges due to wastewater characteristics and the potential of alkaliphiles. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2024. 100493.

[7] Kuzin E. N., Kruchinina N.E. Titanium-containing coagulants for foundry waste water treatment. *CIS Iron Steel Rev. 2020.* 20. 66–69. DOI: 10.17580/cisisr.2020.02.14.

[8] Kuzin E. N. Titanium Coagulants in Water Purification and Water Treatment Processes in Additive Manufacturing. *Metall. Mater. Eng.* 2024. 30(2). 25–33. https://doi.org/10.56801/MME 1042

[9] Kuzin E.N., Kruchinina N.E. Evaluation of the efficiency of complex titanium-containing coagulants in the processes of wastewater treatment of machine-building production. *Proceedings of universities. Chemistry and chemical technology* 2019. 62(10). 140–146. DOI:10.6060/ IVKKT.20196210.5939

- 91 -

[10] Azopkov S. V., Kuzin E. N., and Kruchinina N. E. Study of the Efficiency of Combined Titanium Coagulants in the Treatment of Formation Waters. *Russian Journal of General Chemistry*, 2020, 90(9), 1811–1816. DOI: 10.1134/S 1070363220090364.

[11] Alsukaibi A. K.D. Various approaches for the detoxification of toxic dyes in wastewater. Processes 2022. 10(10). 1968.

[12] Hasanov A. A., Shikhiyev R. A. Adsorption treatment of textile wastewater contaminated with synthetic dyes. *Azerbaijan Chemical Journal 2022.* 3, 70–74.

[13] Glushankova I.S., Atanova A.S., Dokuchaeva D.V. Active carbons for wastewater treatment systems: experimental evaluation of efficiency. *Voda Magazine 2016*, 6(106). URL: https://watermagazine.ru/nauchnye-stati2/novye-stati/25126-aktivnye-ugli-dlya-sistem-ochistki-stochnykh-vod-eksperimentalnaya-otsenka-effektivnosti.html.

[14] Rabotyagov K. V., Ratushnaya A. D., Bakhtin A. C. Comparison of sorption activity of different active carbons. *Scientific notes of the V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry* 2022. 1. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/sravnenie-sorbtsionnoy-aktivnosti-razlichnyh-aktivnyh-ugley.

[15] Kheddo A. et al. Adsorption of synthetic dyed wastewater using activated carbon from rice husk. *SN Applied Sciences 2020.* 2, 1–14.

[16] Kuznetsov V.V. et al. Study of the Process of Electrochemical Oxidation of Active Pharmaceutical Substances on the Example of Nitrofurazone ((2 E)-2-[(5-Nitro-2-furyl) methylene] hydrazine Carboxamide). *Water 2023.* 15(19). 3370.

[17] Sarantseva A.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N. Investigation of the Process of Oxidative Degradation of Phenol by Sodium Ferrate Solutions. *Russian Journal of General Chemistry 2023*. 93(13). 3454–3459.

[18] Pandis P.K. et al. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review. *ChemEngineering 2022*. 6(1), 8.

[19] Mishra K. P., Gogate P. R. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. *Separation and Purification Technology 2010*. 75(3). 385–391.

[20] Behnami A. et al. Comparing the efficacy of various methods for sulfate radical generation for antibiotics degradation in synthetic wastewater: degradation mechanism, kinetics study, and toxicity assessment. *Rsc Advances 2022*, 12(23), 14945–14956.

[21] Lyubushkin T. G., Kuzin E. N. N., Ivantsova N. A., Konkova T. V. Assessment of the possibility of using peroxodisulfuric acid in the processes of wastewater treatment containing synthetic dyes. *Izv. vuzov. Chemistry and chemical technology 2025.* 68(1), 120–126. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7124.

[22] Xu M., Wu C., Zhou Y. Advancements in the Fenton process for wastewater treatment. *Adv. Oxid. Process 2020.* 61(61). 10, 5772.

[23] Liu L. et al. Novel applications of perovskite oxide via catalytic peroxymonosulfate advanced oxidation in aqueous systems for trace L-cysteine detection. *Journal of colloid and interface science* 2019. 545, 311–316.

[24] Active carbons. Elastic sorbents. Catalysts, dryers and chemical absorbers on their basis (nomenclature catalog). Ed. by Mukhin V. M. Moscow, 2003. 280.

[25] Zo E Naing, Epshtein S. A., Nistratov A. V., Klushin V. N. Research of processing of fossil coal of Tidzhit deposit as a raw material for production of active carbons by steam-gas activation.

Successes in Chemistry and Chemical Technology: Digest of Scientific Articles 2024, V. XXXVIII, № . 3 (282), 37–40.

[26] Soe Hein Thu, Aung Kyaw San, Soe Win Myint et al. Rational conditions of macadamia nut shell pyrolysis in its processing for carbon adsorbents. *Successes in chemistry and chemical technology: Digest of scientific articles 2024.* V. XXXVIII, № 3 (282), P. 99–101.

[27] Klushin V. N., Mukhin V. M., Zo E Naing. Method of obtaining crushed active coal from coal raw material. Patent of the Russian Federation № 2776530. Appl. 22.10.2021. Published 22.07.2022.

[28] Serrano K. et al. Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes. *Electrochimica Acta 2002*. 48(4). 431–436.

 \sim \sim

EDN: MHLQBV

УДК 628.161

Generation of Radicals in the Persulfate System Using Single- and Dual-Frequency Ultrasound

Elena A. Kobunova^{*a, b}, Irina M. Tsenter^a, Svetlana A. Popova^a, Galina G. Matafonova^a and Valeriy B. Batoev^a ^aBaikal Institute of Nature Management SB RAS Ulan-Ude, Russian Federation ^bInstitute of Natural Sciences Dorzhi Banzarov Buryat State University Ulan-Ude, Russian Federation

Received 08.04.2024, received in revised form 21.01.2025, accepted 22.02.2025

Abstract. This study investigated the levels of generation of sulfate radical anion (SO₄•⁻) and hydroxyl radical (•OH) under irradiation of deionized (DW) and natural surface water (NW) with single- and dual-frequency ultrasound at 120 kHz and 1.7 MHz with and without potassium persulfate. 4-chlorobenzoic acid (4-CBA) was used as a radical trapping agent. The degradation rate of 4-CBA increased in the raw 120 kHz<1.7 MHz<120 kHz+1.7 MHz, reaching a steady-state concentration •OH of 2.25×10^{-14} and 1.18×10^{-14} Mol/L in DW and NW, respectively. Despite the inhibition of radical generation in NW, dual-frequency ultrasound-activated persulfate was found to be the most efficient system. The competitive kinetics with methanol and *tert*-butanol revealed a predominant contribution •OH (on average 70 %) over SO₄•⁻ in both DW and NW. The obtained results indicate the prospects of using persulfate activated by dual-frequency ultrasound for developing novel methods of removal of organic pollutants from natural water and wastewater.

Keywords: advanced oxidation processes, dual-frequency ultrasound, hydroxyl radicals, sulfate radicals, persulfate.

Acknowledgements. This work was supported by the Basic Research Program of Baikal Institute of Nature Management SB RAS (no. 0273–2021–0006) using the equipment of the CCU BINM SB RAS (Ulan-Ude, Russia).

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

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

^{*} Corresponding author E-mail address: elena.kobunova@binm.ru

Citation: Kobunova E. A., Tsenter I. M., Popova S. A., Matafonova G. G., Batoev V. B. Generation of Radicals in the Persulfate System Using Single- and Dual-Frequency Ultrasound. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 94–104. EDN: MHLQBV



Генерация радикалов в персульфатной системе одно- и двухчастотным ультразвуком

Е. А. Кобунова^{*а, б}, И. М. Центер^а, С. А. Попова^а, Г. Г. Матафонова^а, В. Б. Батоев^а ^аБайкальский институт природопользования СО РАН Российская Федерация, Улан-Удэ ^бИнститут естественных наук Бурятский государственный университет имени Д. Банзарова Российская Федерация, Улан-Удэ

Аннотация. В работе исследованы уровни генерации сульфатного радикал-аниона (SO₄•⁻) и гидроксильного радикала (•OH) при облучении деионизированной (ДВ) и природной поверхностной воды (ПВ) одно- и двухчастотным ультразвуком при 120 кГц и 1.7 МГц без и в присутствии персульфата калия. В качестве ловушки радикалов использовалась 4-хлорбензойная кислота (4-ХБК). Скорость деградации 4-ХБК увеличивалась в ряду 120 кГц<1.7 МГц<120 кГц+1.7 МГц, достигая квазистационарной концентрации •OH в 2.25×10^{-14} и 1.18×10^{-14} Моль/л в ДВ и ПВ соответственно. Несмотря на ингибирование генерации радикалов в ПВ, наиболее эффективной являлась персульфатная система с использованием двухчастотного ультразвука в силу генерации двух видов радикалов. Методом конкурентной кинетики с метанолом и *трет*-бутанолом в этой системе выявлен преобладающий вклад •OH (в среднем 70 %) над SO₄•⁻ при обработке как ДВ, так и ПВ. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования персульфатной системы, активированной двухчастотным ультразвуком, при разработке новых методов очистки природных и сточных вод от органических загрязнителей.

Ключевые слова: усовершенствованные окислительные процессы, двухчастотный ультразвук, гидроксильные радикалы, сульфатные радикал-анионы, персульфат.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0273–2021–0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Цитирование: Кобунова Е. А., Центер И. М., Попова С. А., Матафонова Г. Г., Батоев В. Б. Генерация радикалов в персульфатной системе одно- и двухчастотным ультразвуком. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 94–104. EDN: MHLQBV

Введение

В настоящее время усовершенствованные окислительные процессы (УОП) признаны одними из наиболее эффективных и экологичных для очистки природных и сточных вод от биорезистентных загрязняющих веществ. Как известно, УОП основаны на генерации в воде высокореакционных частиц (в первую очередь радикалов), способных окислять органические загрязнители до малотоксичных продуктов, вплоть до их полной минерализации. К ним относятся УОП на базе неселективного окислителя персульфата (S₂O₈²⁻, E₀=2.07 эВ), который работает в широком диапазоне pH и технологичен в использовании. Для генерации радикалов S₂O₈²⁻ можно активировать термически, щелочью, ионами переходных металлов, ультрафиолетовым и ультразвуковым излучением [1, 2]. Активация $S_2O_8^{2-}$ ультразвуком (УЗ) является относительно новым методом [3], основными преимуществами которого являются отсутствие дополнительных реагентов и возможность эффективной обработки мутных сред. Когда ультразвуковая волна достаточной мощности воздействует на жидкость, образуется большое количество осциллирующих кавитационных микропузырьков. При коллапсе микропузырька внутри и вокруг него образуется «горячая точка» с высокой температурой до 5000 °К и давлением до 2000 атм, что приводит к образованию гидроксильных радикалов (•OH) (1) и сульфатных радикал-анионов (SO₄•-) (2) в результате гомолитического разрыва связей [4]:

$$H_2O +))) \to H \bullet + \bullet OH \tag{1}$$

$$S_2 O_8^{2-} +))) \rightarrow 2 S O_4^{\bullet^-} \tag{2}$$

Далее в водном растворе образуются дополнительные •OH (3):

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + \bullet OH + H^+$$
 (3)

В последние годы двухчастотный ультразвук (ДЧУЗ) высоких частот генерации (>100 кГц и МГц-диапазона) привлекает большое внимание для обработки воды с помощью соноиндуцированных УОП [5–8]. Ранее установлено, что при воздействии ДЧУЗ, т.е. при взаимодействии двух акустических волн на разных частотах, генерируются новые (комбинационные) частоты в дополнение к основным частотам и сопутствующим гармоникам, субгармоникам и ультрагармоникам [9]. Ye et al. (2019) [10] расширили теоретическое понимание усиленной акустической кавитации и обнаружили, что колебания кавитационных микропузырьков в двухчастотном поле становятся более нестабильными и быстрее коллапсируют. При этом также снижается порог кавитации, что ведет к увеличению эффективности окислительных процессов [11].

Поскольку при ультразвуковой активации $S_2O_8^{2-}$ генерируется два основных вида радикалов – •ОН и SO₄•⁻, количественная оценка уровней их генерации и вклада имеет большое значение для лучшего понимания механизмов сонохимических процессов. Для детекции •ОН в сонохимии известны непрямые методы на основе различных химических дозиметров, например, ферросульфатного (Фрике), йодидного, салицилового, терефталевого [12]. Для обнаружения •ОН и SO₄•⁻ также применяется метод ЭПР, или чаще непрямой кинетический метод с помощью химических ловушек – метод тушения [13]. Последний основан на сравнительной кинетике деградации одного вещества-ловушки (или целевого загрязнителя) без и в присутствии избытка других, селективных, ловушек (как правило, спиртов) [14]. Литературный анализ показал, что этот метод ранее успешно применен при деградации органических загрязнителей и с использованием S₂O₈²⁻, активированного одночастотным УЗ низких частот генерации (<100 кГц) [15–20]. При этом ДЧУЗ высоких частот (>100 кГц) практически не использовался.

Целью работы явилось определение уровней генерации •ОН и SO₄•⁻ и их относительного вклада при облучении модельной и реальной (природной воды) водных матриц в персульфатной системе одно- и двухчастотным ультразвуком при 120 кГц и 1.7 МГц. Выбор этих частот обусловлен доступностью и низкой стоимостью преобразователей и генераторов, что делает их практическое применение технически и экономически целесообразным. Влияние гидрохимического состава реальной воды на эффективность генерации радикалов также имеет важное значение при разработке новых УОП.

Экспериментальная часть

В качестве ловушки радикалов использовали 4-хлорбензойную кислоту (4-ХБК, ClC₆H₄COOH, 99 %, Acros Organics, Бельгия). Источником SO₄•- являлся персульфат калия (K₂S₂O₈, Вектон, Россия). Конкурирующими веществами-ловушками радикалов выступали спирты метанол (CH₃OH) и *трет*-бутанол (CH₃)₃COH) (Химреактивснаб, Россия). В качестве водной матрицы использовалась деионизированная (ДВ) и природная вода (ПВ). Деионизированную воду (18.2 мСм/см) получали в деионизаторе Simplicity®UV system (Millipore, Франция). Проба природной поверхностной воды отобрана в реке Селенге (Республика Бурятия) и отфильтрована вакуумной установкой (Sartorius Stedim Biotech, Германия) через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм (NC, Китай). Подготовленную пробу хранили при 4 °C. Общие гидрохимические показатели ПВ представлены в табл. 1.

Эксперименты проводили в сонореакторе, представляющем собой прямоугольную ванну из нержавеющей стали, на боковых противоположных сторонах которой установлены по два пьезокерамических преобразователя (120 кГц). Шесть других преобразователей (1.7 МГц), собранных в единый блок, размещены на дне ванны ортогонально по отношению к преобразователям 120 кГц. Навеску 4-хлорбензойной кислоты (4-ХБК) растворяли в ДВ и ПВ для получения исходной концентрации 0.02 мМоль/л. Полученные растворы (1.5 л) последовательно облучали в сонореакторе одночастотным УЗ и ДЧУЗ без и в присутствии 100 мг/л (0.37 мМоль/л) пер-

Показатель	Значение	Показатель	Значение
pH	7.8 ± 0.02	NO ₂ -, мг/л	< 0.1
УЭП ¹ , мСм/см	261 ± 0.1	NO ₃ ⁻ , мг/л	1.25 ± 0.16
РОУ ² , мг/л	4.11 ± 0.25	NH4 ⁺ , мг/л	< 0.1
ХПК ³ , мг/л	< 4.0	Cl ⁻ , мг/л	2.16 ± 0.28
НСО ₃ -, мг/л	147.9 ± 17.7	РО4 ³⁻ , мг/л	< 0.1
СО3 ²⁻ , мг/л	< 6.0	SO4 ²⁻ , мг/л	20.76 ± 2.70

Таблица 1. Общие гидрохимические показатели природной воды

¹- удельная электропроводность, ²- растворенный органический углерод, ³- химическое потребление кислорода

сульфата калия. Исходную и остаточную концентрации 4-ХБК в процессе деградации определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ-детектором. Пробу элюировали смесью метанола и 1 %-ной уксусной кислоты в объемном соотношении 70:30 при скорости потока 0.8 мл/мин и детектировали при 230 нм (время удерживания 4.4 мин).

Известно, что скорость реакции 4-ХБК с радикалами, например, •OH, описывается уравнением (4):

$$- d[4-X5K]/dt = k_{reop} \cdot [4-X5K] \cdot [\bullet OH],$$
(4)

где $k_{\text{теор}}$ – теоретическая константа скорости (5.0×10⁹ л/Моль с [21]).

Между тем экспериментальная кинетика деградации органических веществ с помощью УОП, как правило, подчиняется первому порядку и в литературе описывается уравнением (5):

$$- d[4-XbK]/dt = k_{3KCIL} \cdot [4-XbK],$$
(5)

где $k_{3\kappa cn}$ - экспериментальная константа скорости псевдопервого порядка (с⁻¹).

Отсюда квазистационарную концентрацию [•ОН] (Моль/л) можно рассчитать из (6) и (7):

$$k_{\text{reop.}} \cdot [4 - X \text{ 5K}] \cdot [\bullet \text{OH}] = k_{\text{эксп.}} \cdot [4 - X \text{ 5K}]$$
(6)

$$[\bullet OH] = k_{\mathsf{SKCII}} / k_{\mathsf{reop}},\tag{7}$$

Поскольку 4-ХБК не является селективной ловушкой и окисляется как •OH, так и SO₄•- $(k_{4-XБK/SO4}-3.6\times10^8 \text{ л/Моль} \text{ с [22]})$, то концентрацию [•OH] в воде определяли по формуле (7) только для систем без S₂O₈²⁻, т.е. при облучении одно- и двухчастотным УЗ. Вклад •OH и SO₄•- в персульфатных системах оценивали методом конкурентной кинетики с использованием метанола и *трет*-бутанола (37 мМоль/л) в соотношении 100:1 (спирт: S₂O₈²⁻) для эффективного тушения радикалов.

Степень ингибирования деградации 4-ХБК в ПВ оценивали по формуле (8):

СИ=
$$(k_{\text{ДВ}} - k_{\text{ПВ}}) \cdot 100 / k_{\text{ДВ}},$$
 (8)

где СИ – степень ингибирования разложения (%); $k_{\text{ДВ}}$ и $k_{\text{ПВ}}$ – константа скорости разложения 4-ХБК в деионизированной и природной воде соответственно (с⁻¹).

Результаты и обсуждение

Из линейных кинетических зависимостей Ln(C/C₀) от времени облучения (рис. 1) определены константы скорости деградации 4-ХБК одно- и двухчастотным ультразвуком без и в присутствии $S_2O_8^{2-}$ (табл. 2).

Выявлено, что скорость деградации 4-ХБК в зависимости от частоты увеличивается в следующем ряду: 120 кГц<1.7 МГц<120 кГц+1.7 МГц. Эта зависимость сохраняется и при внесении $S_2O_8^{2-}$. Полученный результат согласуется с тем, что генерация радикалов повышается с увеличением частоты [23]. На более высоких частотах радиус осциллирующих микропузырьков уменьшается, что приводит к увеличению вероятности их коллапса и в итоге к повышению концентрации генерирующихся •ОН в растворе. Так, квазистационарная концентрация •ОН при 1.7 МГц в ~3 раза выше, чем при 120 кГц (рис. 2). Ограничением использования одноча-



Рис. 1. Кинетика деградации 4-ХБК одно- и двухчастотным ультразвуком без (А) и в присутствии персульфата (Б) в деионизированной (ДВ) и природной (ПВ) воде. [4-ХБК]₀=0.02 мМоль/л, [S₂O₈²⁻]₀=100 мг/л

Fig. 1. Kinetics of 4-CBA degradation by single- and dual-frequency ultrasound without (A) and with persulfate (B) in deionized (DW) and natural (NW) water. $[4-CBA]_0=0.02 \text{ mMol/L}, [S_2O_8^{2-}]_0=100 \text{ mg/L}$

Таблица 2. Константы скорости псевдопервого порядка (×10⁻⁵, с⁻¹) деградации 4-ХБК в различных водных матрицах. [4-ХБК]₀=0.02 мМоль, [S₂O₈^{2–}]₀=100 мг/л

Table 2. Pseudo-first-order rate constants (×10⁻⁵, s⁻¹) of 4-CBA degradation in different water matrices. [4-CBA]₀=0.02 MMol/L, [S₂O₈²⁻]₀=100 mg/L

Иастота	Система					
laciola	УЗ	¥3/S ₂ O ₈ ²⁻				
Деионизированная вода						
120 кГц	3.0 (R ² =1.00)	3.4 (R ² =0.99)				
1.7 МГц	8.7 (R ² =1.00)	12.3 (R ² =0.99)				
120 кГц+1.7 МГц	11.2 (R ² =1.00)	15.9 (R ² =1.00)				
Природная вода						
120 кГц	1.5 (R ² =0.99)	1.7 (R ² =0.99)				
1.7 МГц	4.6 (R ² =1.00)	6.3 (R ² =1.00)				
120 кГц+1.7 МГц	5.9 (R ² =1.00)	7.8 (R ² =1.00)				



Рис. 2. Квазистационарные концентрации •ОН при облучении одно- и двухчастотным ультразвуком в различных водных матрицах. [4-ХБК]₀=0.02 мМоль/л

Fig. 2. Steady-state concentrations of •OH under exposure to single- and dual-frequency ultrasound in in different water matrices. $[4-CBA]_0=0.02 \text{ mMol/L}$

стотного УЗ высоких частот генерации является пороговая частота, выше которой размер осциллирующих пузырьков становится слишком мал, а вероятность коллапса недостаточна для сонохимических эффектов (минимальный выход радикалов) [5]. Вместе с тем ДЧУЗ может снизить порог кавитации, тем самым повышая эффективность сонохимических реакций за счет суперпозиции ультразвуковых полей [11, 24]. Наши результаты показывают, что при воздействии ДЧУЗ (120 кГц+1.7 МГц) скорость разложения 4-ХБК возрастает по сравнению с отдельными частотами, достигая наибольшей концентрации •ОН как в ДВ, так и в ПВ. Максимальные скорости деградации 4-ХБК наблюдались при воздействии ДЧУЗ в присутствии S₂O₈^{2–} (табл. 2), что указывает на наибольшую генерацию радикалов. Это согласуется с результатами Lei et al. (2020) [25] о более высоком выходе •ОН и SO₄•[–] при активации S₂O₈^{2–} низкочастотным ДЧУЗ по сравнению с одночастотным УЗ.

Как ожидалось, в ПВ скорости деградации 4-ХБК снижаются, что свидетельствует об ингибирующем влиянии ее гидрохимического состава. При этом найденные константы скорости в ПВ в ~2 раза ниже, чем в ДВ как в персульфатной системе, так и без $S_2O_8^{2-}$ (табл. 2). Выявлено, что СИ после 90 минут облучения составила 50 % независимо от частоты ультразвука и наличия окислителя во всех системах в ПВ. Очевидно, что природное растворенное вещество и неорганические анионы (преимущественно HCO_3^- и SO_4^{2-}) (табл. 1) одновременно реагируют с радикалами и действуют как конкурирующие ловушки (9–11):

•OH+
$$SO_4^{2-} \rightarrow OH^- + SO_4^{\bullet-}, k=1.5 \times 10^8 \text{ л/Мольс}$$
 (9)

•OH+HCO₃
$$\rightarrow$$
H₂O+CO₃• $, k=8.5\times10^6 \text{ л/Мольс}$ (10)

$$SO_4 \bullet^- + HCO_3^- \to HSO_4^- + CO_3 \bullet^-, k = 9.1 \times 10^6 \text{ л/Моль} \cdot c$$
 (11)

Как известно, SO_4^{2-} не вступают в реакцию с $SO_4^{\bullet-}$, но улавливают •OH. В результате реакции HCO_3^- с •OH и $SO_4^{\bullet-}$ образуется карбонатный радикал-анион ($CO_3^{\bullet-}$), который менее реакционноспособен ($E_0=1.78$ В), чем •OH ($E_0=1.8-2.7$ В) и $SO_4^{\bullet-}$ ($E_0=2.5-3.1$ В) [26].

- 100 -

Несмотря на ингибирование деградации 4-ХБК в ПВ, максимальные скорости найдены в персульфатной системе на основе ДЧУЗ в силу одновременной генерации •ОН и SO₄•⁻. Для оценки вклада •ОН и SO₄•⁻ в наиболее эффективной системе ДЧУЗ/S₂O₈²⁻ определили константы скорости деградации 4-ХБК в присутствии конкурирующих ловушек – метанола и *трет*-бутанола. Метанол быстро реагирует как с •OH ($k_{CH3OH,•OH}$ =7.8×10⁸ л/Моль·с [21]), так и с SO₄•⁻ ($k_{CH3OH/SO4+-}$ =1.1×10⁷ л/Моль·с [22]), поэтому степень ингибирования 4-ХБК в присутствии метанола отражает вклад обоих радикалов. С другой стороны, константа скорости реакции *трет*-бутанола с SO₄•⁻ ($k_{(CH3) COH/SO4+-}$ =8.0×10⁵ л/Моль·с [22]) на 3 порядка ниже, чем с •OH ($k_{(CH3) COH/*OH}$ =7.6×10⁸ л/Моль·с [21]). Поэтому скорость деградации 4-ХБК в присутствии *трет*-бутанола отражает преимущественно вклад SO₄•⁻ [20]. Из табл. 3 видно, что оба спирта ингибировали разложение 4-ХБК в ДВ и ПВ: метанол улавливал •OH и SO₄•⁻, а *трет*-бутанол – в основном •OH.

Таблица 3. Константы скорости псевдопервого порядка (×10⁻⁵, с⁻¹) деградации 4-ХБК в системе ДЧУЗ/ S₂O₈²⁻ без и в присутствии *трет*-бутанола и метанола в различных водных матрицах. [4-ХБК]₀=0.02 мМоль/л, [S₂O₈²⁻]₀=100 мг/л, [спирт]₀=37 мМоль/л

Table 3. Pseudo-first-order rate constants (×10⁻⁵, s⁻¹) of 4-CBA degradation in the system DFUS/S₂O₈^{2–} with and without *tert*-butanol and methanol in different water matrices. [4-CBA]₀=0.02 MMol/L, [S₂O₈^{2–}]₀=100 mg/L, [alcohol]₀=37 MMol/L

ДЧУЗ/S ₂ O ₈ ²⁻	Деионизированная вода	Природная вода
без ловушек	15.9 (R ² =1.00)	7.8 (R ² =1.00)
+ трет-бутанол	4.3 (R ² =0.95)	2.4 (R ² =1.00)
+ метанол	3.5 (R ² =0.99)	1.7 (R ² =1.00)

Полагая, что 4-ХБК разлагалась за счет SO₄•⁻ в присутствии *трет*-бутанола, вклад •ОН можно оценить в виде арифметической разницы между константами скорости разложения 4-ХБК без обоих ловушек и с *трет*-бутанолом [13]. Результат показал, что доминирующим радикалов в обеих водных матрицах являлся •ОН (рис. 3).

Известно, что pH среды играет большую роль в генерации •OH или SO₄•⁻ в персульфатных окислительных системах, в том числе активированных ультразвуком. При термической активации S₂O₈²⁻ ранее показано, что в кислой среде преобладает SO₄•⁻, в нейтральной среде вклад •OH и SO₄•⁻ примерно одинаков, а в щелочной среде доминирует •OH [27]. Например, в термически активированной персульфатной системе при pH 3 основным радикалом являлся SO₄•⁻ [28]. При pH 3–7 в персульфатной системе, активированной 20 кГц [15], 130 кГц [19] и 400 кГц [29], также доминировали SO₄•⁻.

По данным Monteagudo et al. (2018) [18], в системе 20 кГц/S₂O₈²⁻ при pH 3 преобладал вклад SO₄•⁻, а при pH 8 – •OH. При использовании низкочастотного ДЧУЗ (20+43 кГц) для активации персульфата при pH 3–7 также доминировали SO₄•⁻, тогда как при более высоких pH – •OH [25]. При pH 3.5 ранее нами выявлен преобладающий вклад SO₄•⁻ в железо-персульфатной системе, активированной УФ излучением [30]. Однако в нейтральной (12) и щелочной (13) среде SO₄•⁻ реагирует с водой и гидроксид-ионами, в результате чего в среде начинает доминировать •OH:



Рис. 3. Вклад •ОН и SO₄•- радикалов в системе ДЧУЗ/S₂O₈²⁻ в деионизированной (ДВ) и природной (ПВ) воде

Fig. 3. Contribution of \bullet OH and SO₄ \bullet^- radicals in DFUS/S₂O₈²⁻ system in deionized (DW) and natural (NW) water

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + \bullet OH + H^+, k < 3 \times 10^3 \text{ л/Мольс}$$
 (12)

$$SO_4^{\bullet-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + \bullet OH, \ k = 6.5 \pm 1.0 \times 10^7 \text{ л/Мольс}$$
 (13)

Полагаем, что при облучении ПВ (pH 7.8) реализуются условия, при которых в растворе превалирует вклад •OH. В ДВ (pH 7.4) получен тот же результат, который может быть также обусловлен дополнительным вкладом ДЧУЗ в генерацию •OH в отсутствии мешающего влияния конкурирующих компонентов водной матрицы. Полученный результат согласуется с работами, в которых •OH являлись основными радикалами в персульфатных системах, активированных 24 кГц [20] и 35 кГц [16] при pH 10. Отметим, что повышенный кавитационный выход •OH также найден в комбинации низкой и высокой частот (20+640 кГц) при активации S₂O₈^{2–} [31]. Таким образом, при активации S₂O₈^{2–} с помощью ДЧУЗ при 120 кГц и 1.7 МГц •OH являются доминирующими как в модельной, так и в реальной водной матрицах.

Заключение

Методом химической дозиметрии с использованием 4-хлорбензойной кислоты установлено, что персульфатная система, активированная двухчастотным ультразвуком при 120 кГц и 1.7 МГц, является наиболее эффективной по генерации •OH и SO₄•⁻ в модельном водном растворе – деионизированной воде. Несмотря на ингибирующее влияние компонентов фоновой водной матрицы, этот результат получен и при обработке природной поверхностной воды при естественном pH среды. Методом конкурентной кинетики показано, что при этом •OH являлись доминирующими радикалами (~70 %). Полагаем, что ДЧУЗ в комбинации с персульфатом является новым перспективным УОП и может использоваться для обработки природных и сточных вод.

Список литературы / References

[1] Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal 2018*. 334, 1502–17.

[2] Wang B., Wang Y. A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater. *Science of the Total Environment 2022.* 831, 154906.

[3] Yang L., Xue J., He L., Wu L., Ma Y., Chen H. Review on ultrasound assisted persulfate degradation of organic contaminants in wastewater: Influences, mechanisms and prospective. *Chemical Engineering Journal 2019.* 378, 122146.

[4] Li Y., Zhou Y., Zhou Y. Ultrasonic enhancement of persulfate oxidation system governs emerging pollutants decontamination. *Green Energy and Environment 2024*.

[5] Ziylan-Yavas A., Ince N.H. Single, simultaneous and sequential applications of ultrasonic frequencies for the elimination of ibuprofen in water. *Ultrasonics Sonochemistry 2018*. 40, 17–23.

[6] Matafonova G., Batoev V. Dual-frequency ultrasound: Strengths and shortcomings to water treatment and disinfection. *Water Research 2020.* 182, 116016.

[7] Zare M., Bussemaker M. J., Serna-Galvis E.A., Torres-Palma R.A., Lee J. Impact of sonication power on the degradation of paracetamol under single- and dual-frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry 2023.* 99, 106564.

[8] Zare M., Alfonso-Muniozguren P., Bussemaker M.J., Sears P., Serna-Galvis E.A., Torres-Palma R.A. A fundamental study on the degradation of paracetamol under single- and dual-frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry 2023*. 94, 106320.

[9] Zhang Y., Zhang Y., Li S. Combination and simultaneous resonances of gas bubbles oscillating in liquids under dual-frequency acoustic excitation. *Ultrasonics Sonochemistry 2017.* 35, 431–9.

[10] Ye L., Zhu X., Liu Y. Numerical study on dual-frequency ultrasonic enhancing cavitation effect based on bubble dynamic evolution. *Ultrasonics Sonochemistry 2019.* 59, 104744.

[11] Ye L., Zhu X., He Y., Song T. Effect of frequency ratio and phase difference on the dynamic behavior of a cavitation bubble induced by dual-frequency ultrasound. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification 2021.* 165, 108448.

[12] Khaffache R., Dehane A., Merouani S., Hamdaoui O., Ferkous H., Alrashed M.M. Sonochemistry dosimetries in seawater. *Ultrasonics Sonochemistry 2023*. 101, 106647.

[13] Wang L., Lan X., Peng W., Wang Z. Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: A review. *Journal of Hazardous Materials 2021*. 408, 124436.

[14] Gao L., Guo Y., Zhan J., Yu G., Wang Y. Assessment of the validity of the quenching method for evaluating the role of reactive species in pollutant abatement during the persulfate-based process. *Water Research 2022.* 221, 118730.

[15] Darsinou B., Frontistis Z., Antonopoulou M., Konstantinou I., Mantzavinos D. Sono-activated persulfate oxidation of bisphenol A: Kinetics, pathways and the controversial role of temperature. *Chemical Engineering Journal 2015.* 280, 623–33.

[16] Nasseri S., Mahvi A. H., Seyedsalehi M., Yaghmaeian K., Nabizadeh R., Alimohammadi M. Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: Effect of radical scavenger and water matrix. *Journal of Molecular Liquids 2017.* 241, 704–14.

-103 -

[17] Yin R., Guo W., Wang H., Du J., Zhou X., Wu Q. Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms. *Chemical Engineering Journal 2018*. 335, 145–53.

[18] Monteagudo J.M., El-taliawy H., Durán A., Caro G., Bester K. Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: Degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved. *Journal of Hazardous Materials 2018*. 357, 457–65.

[19] Kermani M., Farzadkia M., Morovati M., Taghavi M., Fallahizadeh S., Khaksefidi R. Degradation of furfural in aqueous solution using activated persulfate and peroxymonosulfate by ultrasound irradiation. *Journal of Environmental Management 2020.* 266, 110616.

[20] Sonawane S., Fedorov K., Rayaroth M. P., Boczkaj G. Degradation of 1,4-dioxane by sonoactivated persulfates for water and wastewater treatment applications. *Water Resources and Industry* 2022. 28, 100183.

[21] Buxton G.V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O–) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data 1988*. 17(2), 513–886.

[22] Neta P., Huie R. E., Ross A. B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data 1988*. 17(3), 1027–284.

[23] Lu X., Qiu W., Peng J., Xu H., Wang D., Cao Y. A review on additives-assisted ultrasound for organic pollutants degradation. *Journal of Hazardous Materials 2021*. 403, 123915.

[24] Suo D., Govind B., Zhang S., Jing Y. Numerical investigation of the inertial cavitation threshold under multi-frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry 2018*. 41, 419–26.

[25] Lei Y.J., Zhang J., Tian Y., Yao J., Duan Q.S., Zuo W. Enhanced degradation of total petroleum hydrocarbons in real soil by dual-frequency ultrasound-activated persulfate. *Science of the Total Environment 2020*, 748, 141414.

[26] Rayaroth M.P., Boczkaj G., Aubry O., Aravind U.K., Aravindakumar C.T. Advanced oxidation processes for degradation of water pollutants – Ambivalent impact of carbonate species: A Review. *Water 2023.* 15(8).

[27] Liang C., Su H.-W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research 2009.* 48(11), 5558–62.

[28] Liu L., Lin S., Zhang W., Farooq U., Shen G., Hu S. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfachloropyridazine in heat-activated persulfate oxidation process. *Chemical Engineering Journal 2018.* 346, 515–24.

[29] Li B., Li L., Lin K., Zhang W., Lu S., Luo Q. Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process. *Ultrasonics Sonochemistry 2013*. 20(3), 855–63.

[30] Popova S., Matafonova G., Batoev V. Generation of radicals in ferrous-persulfate system using KrCl excilamp. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii Khimiya khimicheskaya tekhnologiya* 2019. 62, 118–23.

[31] Eren Z., O'Shea K. Hydroxyl radical generation and partitioning in degradation of methylene blue and DEET by dual-frequency ultrasonic irradiation. *Journal of Environmental Engineering 2019*. 145, 4019070.

EDN: NEZVFN

УДК 536.63

Heat Capacity and Thermodynamic Properties of LiInGeO₄ Germanate

Georgiy V. Vasil'ev^a, Lyubov T. Denisova^{*a}, Natalia V. Belousova^a, Valeriy V. Ryabov^b and Victor M. Denisov^a ^aSiberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation ^bInstitute of Metallurgy, Ural Division of the Russian Academy of Sciences Yekaterinburg, Russian Federation

Received 09.04.2024, received in revised form 14.02.2025, accepted 25.02.2025

Abstract. The temperature dependence (320–1050 K) of the heat capacity of indium – lithium germanate LiInGeO₄ has been determined by differential scanning calorimetry. The experimental Cp = f(T) data have been used to evaluate the thermodynamic functions (changes of enthalpy, entropy and Gibbs energy).

Keywords: oxide compounds, indium-lithium germanate, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties.

Citation: Vasil'ev G. V., Denisova L. T., Belousova N. V., Ryabov V. V., Denisov V. M. Heat Capacity and Thermodynamic Properties of LiInGeO4 Germanate. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 105–111. EDN: NEZVFN



© 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

Теплоемкость и термодинамические свойства германата LiInGeO₄

Г.В. Васильев^а, Л.Т. Денисова^а, Н.В. Белоусова^а, В.В. Рябов⁶, В.М. Денисов^а ^аСибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск ^бИнститут металлургии УрО РАН Российская Федерация, Екатеринбург

Аннотация. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована температурная зависимость теплоемкости германата индий-лития LiInGeO₄ в области 320–1050 К. По экспериментальным данным Cp = f(T) рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса).

Ключевые слова: оксидные соединения, германат индий-лития, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства.

Цитирование: Васильев Г.В., Денисова Л.Т., Белоусова Н.В., Рябов В.В., Денисов В.М.. Теплоемкость и термодинамические свойства германата LiInGeO₄. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 105–111. EDN: NEZVFN

Введение

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к германатам LiMGeO₄ (M = Al, Ga, In, Y, Sc) со структурой типа оливина [1–10]. Связано это с возможностями их практического применения в качестве материалов для лазеров, люминофоров и диэлектрической керамики. Поэтому исследования свойств этих соединений связаны в основном с изучением их кристаллической структуры и оптических характеристик. Несмотря на такое внимание к подобным германатам, их теплофизические свойства к настоящему времени не изучены. В то же время теплоемкость является важной величиной для нахождения температурных зависимостей термодинамических функций твердых тел [11]. Такие сведения для германатов LiMGeO₄ в литературе отсутствуют. К подобным соединениям относится и LiInGeO₄. Учитывая это, представлялось необходимым провести экспериментальное измерение высокотемпературной теплоемкости LiInGeO₄ и по этим данным рассчитать его термодинамические свойства (изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса).

Экспериментальная часть

Предварительно прокаленные исходные компоненты Li_2CO_3 (х.ч.), In_2O_3 и GeO₂ (ос.ч.) при 773 К гомогенизировали в агатовой ступке. Полученную смесь помещали в полиэтиленовые контейнеры, которые вакуумировали и запаивали. Затем заготовку прессовали на изостатическом прессе YLJ-CIP-20B (P = 200 МПа, $\tau = 5$ мин). Полученный образец обжигали на воздухе при температуре 1373 К в течение 20 ч.

Порошковые дифрактограммы сняты при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D 8 с линейным детектором VANTEC – 1 на CuK_a-излучении. Все рефлексы на рентгенограмме проиндицированы орторомбической ячейкой *Pbnm* с параметрами, схожими с LiInSiO₄ [12]. Поэтому эта структура была взята в качестве исходной модели для уточнения методом Purвельда в программе TOPAS 3. Были учтены эффекты преимущественной ориентации, шероховатости поверхности образца, асимметрии пиков. Полученные результаты показаны на рис. 1.



Рис. 1. Разностная рентгенограмма уточнения Ритвельда LiInGeO₄: экспериментальный (*I*), расчетный (*2*) и разностный (*3*) профили рентгенограмм; штрихи указывают расчетные положения рефлексов Fig. 1. Difference Rietveld plot of LiInGeO₄: experimental, (*2*) calculated, and (*3*) difference profiles, marks show the calculated reflection positions

Теплоемкость LiInGeO4 измеряли на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов аналогична описанной ранее [13]. Полученные данные обрабатывали с помощью пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Ошибка определения теплоемкости не превышала 2 %.

Результаты и обсуждение

Полученные нами параметры элементарной ячейки LiInGeO₄ в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Из нее следует, что имеется удовлетворительное согласие их между собой.

Координаты атомов и тепловые параметры полученного германата приведены в табл. 2, а основные длины связей и углов – в табл. 3.

Зависимость молярной теплоемкости LiInGeO₄ от температуры показана на рис. 2. Из него видно, что в области температур 320–1050 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на графике зависимости $C_p = f(T)$ нет различного рода экстремумов. Последнее позволяет считать, что у LiInGeO₄ в этом интервале температур нет полиморфных превращений. Это согласуется с дифференциально-термическим анализом [10, 16].
Таблица	1.	Параметр	ры	элементарной	ячейки	LiInGeO ₄
---------	----	----------	----	--------------	--------	----------------------

Параметр	Настоящая работа	[14]	[15]*
Пр. гр.	Pbnm	Pnma	Pbnm
<i>a</i> , Å	4.99952(5)	6.088(2)	5.065
b. Å	10.73459(10)	10.754(5)	10.897
<i>c</i> , Å	6.07883(6)	5.007(2)	6.188
<i>V</i> , Å ³	326.24(1)	328(1)	340.6

Table 1. Unit-cell parameters of LiInGeO₄

*Примечание. Расчет (теория функционала плотности)

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры структуры LiInGeO4

Table 2. Fraction atomic coordinates and isotropic displacement parameters of LiInGeO4-structure

Атом	x	У	Z	B_{iso}
Li	0	0	0	0.2(5)
In	0.9916(2)	0.27210(9)	0.25	0.42(14)
Ge	0.4410(3)	0.08797(16)	0.25	0.46(14)
O1	0.7847(16)	0.0988(9)	0.25	0.2(3)
O2	0.2936(18)	0.9411(8)	0.25	0.2(3)
O3	0.2789(11)	0.1669(7)	0.0292(12)	0.2(3)

Таблица 3. Основные длины связей (Å) и углов (°) в структуре LiInGeO₄

Table 3. Main bond lengths (Å) and angles (°) in LiInGeO4 structure

Li–O1 ⁱ	2.143(6)	In–O3 ^v	2.267(7)
Li–O2 ⁱⁱ	2.206(7)	In–O3 ^{vi}	2.107(7)
Li–O3	2.278(7)	Ge–O1 ⁱⁱⁱ	1.722(8)
In–O1 ⁱⁱⁱ	2.128(9)	Ge–O2 ^{vii}	1.741(9)
In–O2 ^{iv}	2.108(9)	GeO3 ⁱⁱⁱ	1.783(7)
	Уг	лы	
O1 ⁱ –Li–O2 ⁱⁱ	89.3(2)	O3 ^v –In–O3 ^{ix}	72.6(3)
O1 ⁱ –Li–O3 ^{viii}	97.9(3)	O3 ^v –In–O3 ^x	89.9(3)
O2 ⁱⁱ –Li–O3 ^{viii}	103.6(3)	O3 ^{vi} –In–O3 ^x	107.3(3)
O1 ⁱⁱⁱ –In–)3 ^v	82.7(3)	O1 ⁱⁱⁱ –Ge–O2 ^{vii}	118.9(6)
O1 ⁱⁱⁱ –In–O3 ^{vi}	92.0(2)	O1 ⁱⁱⁱ –Ge–O3 ⁱⁱⁱ	114.9(4)
O2 ^{iv} –In–O3 ^v	96.1(3)	O2 ^{vii} –Ge–O3 ⁱⁱⁱ	103.8(4)
O2 ^{iv} –In–O3 ^{vi}	89.4(3)	O3 ⁱⁱⁱ –Ge–O3	98(3)

Примечание. Элементы симметрии: (i) -*x*+1, -*y*, -*z*; (ii) -*x*. -*y*+1, -*z*; (iii) *x*, -*z*+1/2; (iv) -*x*+3/2, *y*-1/2, -*z*+1/2; (v) *x*+1, *y*, -*z*+1/2; (vi) *x*+1/2, -*y*+1/2, -*z*; (vii) *x*, *y*-1, -*z*+1/2; (viii) -*x*, -*y*, -*z*; (ix) *x*+1, *y*, *z*; (x) *x*+1, -*y*+1/2, *z*+1/2; (xi) -*x*+1/2, *y*-1/2, -*z*+1/2

Установлено, что полученные нами экспериментальные данные по теплоемкости хорошо описываются классическим уравнением Майера – Келли

$$C_p = a + bT - cT^{-2},\tag{1}$$



Рис. 2. Влияние температуры на теплоемкость LiInGeO₄: 1 – эксперимент, 2 – расчет методом HK₂, 3 – расчет методом HK₁

Fig. 2. Effect of temperature on the heat capacity of LiInGeO₄: 1 - experiment, 2 - calculation by the NK₂ method, 3 - calculation by the NK₁ method

которое для LiInGeO₄ имеет следующий вид:

$$C_p = (157.7 \pm 0.5) + (19.98 \pm 0.50) \cdot 10^{-3}T - (29.01 \pm 0.50) \cdot 10^{5}T \cdot 10^{-2}.$$
 (2)

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9984, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 0.6 %.

Из-за отсутствия других данных по теплоемкости LiInGeO₄ сравнение наших результатов будем проводить с рассчитанными значениями методом Неймана – Коппа [17] по уравнениям:

$$C_p(\text{LiInGeO}_4) = \frac{1}{2}C_p(\text{Li}_2\text{O}) + \frac{1}{2}C_p(\text{In}_2\text{O}_3) + C_p(\text{GeO}_2),$$
(3)

$$C_p(\text{LiInGeO}_4) = \frac{1}{2}C_p(\text{Li}_2\text{O}) + \frac{1}{2}C_p(\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7).$$
 (4)

Для уравнения (3) значения температурной зависимости теплоемкости исходных оксидов взяты из литературы: Li₂O – [18], In₂O₃ – [19], GeO₂ – [20] (метод HK₁). Для соотношения (4) зависимости $C_p = f(T)$ для Li₂O взяты из [18], а In₂Ge₂O₇ – [21] (метод HK₂). Полученные результаты показаны на рис. 2. Можно видеть, что рассчитанная зависимость $C_p = f(T)$ методом HK₂ дает хорошее согласие с экспериментальными данными, в то время как методом HK₁ при T > 450 К получены завышенные значения теплоемкости. Причем повышение температуры приводит к заметному отставанию величины экспериментальной теплоемкости от расчетных значений, и такие отличия достигают 3–5 % (при 1000 К). Согласно [11, 17], суммирование свойств (теплоемкости) более крупных «псевдокомпонентов» дает лучшее согласие с экспериментом. Это наблюдается и в нашем случае.

С использованием уравнения (2) рассчитаны термодинамические свойства LiInGeO₄. Эти данные приведены в табл. 4. Из нее следует, что экспериментальные значения C_p до 1000 К не превышают классический предел Дюлонга – Пти 3*Rs* (*R* – универсальная газовая постоянная, *s* – число атомов в формульной единице соединения).

Таблица 4. Термодинамические	свойства	LiInGeO ₄
------------------------------	----------	----------------------

	C_p ,	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(320 \text{ K}),$	$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(320 \text{ K}),$	$-\Delta G/T^*$,
1, K	Дж/(моль К)	кДж/моль	Дж/(моль К)	Дж/(моль К)
320	135.8	-	-	_
350	141.0	4.16	12.41	0.54
400	147.6	11.38	31.70	3.24
450	152.4	18.88	49.37	7.40
500	156.1	26.60	65.63	12.42
550	159.1	34.49	80.65	17.95
600	161.7	42.51	94.61	23.76
650	163.8	50.65	107.6	29.72
700	165.8	58.89	119.9	35.73
750	167.6	67.22	131.4	41.72
800	169.2	75.64	142.2	47.67
850	170.7	84.14	152.5	53.54
900	172.1	92.71	162.3	59.31
950	173.5	101.3	171.7	64.98
1000	174.8	110.1	180.6	70.54
1050	176.1	118.8	189.2	75.99

Table 4. Thermodynamic pr	roperties of LiInGeO ₄
---------------------------	-----------------------------------

Примечание. $-\Delta G/T^* = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(320 \text{ K})]/T - [S^{\circ}(T) - S^{\circ}(320 \text{ K})]$

Заключение

По стандартной керамической технологии синтезирован германат LiInGeO₄. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена температурная зависимость теплоемкости в области 320–1050 К. Установлено, что экспериментальные результаты хорошо описываются уравнением Майера – Келли. По полученным данным $C_p = f(T)$ рассчитаны основные термодинамические свойства (изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса).

Список литературы / References

[1] Ou G., Song H., Gong X. et al. Synthesis and photoluminescence properties of a novel greenemitting LiYGeO₄: Tb³⁺ long afterglow phosphor. *Lumin*. 2022. 37. 2018–2027. https://doi.org/10.1002/ bio.4386

[2] Dai T., Ju G., Lv Y. et al. Luminescence properties of novel dual emission (UV/red) long afterglow phosphor LiYGeO₄: Eu³⁺. J. Lumin. 2021. 237.118193. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118193

[3] Cheng K., Li C., Xiang H. et al. LiYGeO₄: Novel low-permittivity microwave dielectrics with intrinsic low sintering temperature. *Meter. Lett.* 2018. 228. 96–99. https://doi.org/10.1016/j. materlet.2018.05.124

[4] Xiao R., Li H., Chen L. Candidate structures for inorganic lithium solid-state electrolytes identified by high-throughput bond-valence calculations. *J. Materiomics*. 2015. 1. 325–332. https://doi. org/10.1016/j.jmat.2015.08.001

[5] Mukai K., Nunotani N. Ctystal structure and Li-ion conductivity $LiGa_{1-x}Al_xGeO_4$ phenacity compounds with $0 \le x \le 1$. J. Electrochem. Soc. 2016. 163. A2371-A2376.

[6] Fleet M. E. Crystal structures of α -LiGaSiO₄, α -LiAlGeO₄ and α -LiGaGeO₄. Z. Kristallogr.-Crystalline Mater. 1987. 180(1–4). 63–76. [7] Harnik A., Misevičius M. Solid-state synthesis and luminescence study of Bi or Eu-doped LiAlGeO₄. *Chemija*. 2022. 34(4). 120–126.

[8] Zhou Z., Xong P., Liu H., Peng M. Ultraviolet-A persistent luminescence of Bi³⁺activated LiScGeO₄ material. *Inorg. Chem.* 2020. 59(7). 12920–12927. https://doi.org/10.1021/acs. inorgchem.0c02007

[9]XiangH., YaoL., ChenJ. et al. Microwave dielectric high-entropy ceramic Li(Gd_{0.2}Ho_{0.2}Er_{0.2}Lu_{0.2}) GeO₄ with stable temperature coefficient for low-temperature cofired ceramic technologies. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. 93. 28–32. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.03.057

[10] Koseva I., Nikolov V., Petrova N. et al. Thermal behavior of germinates with olivine structure. *Thermochim. Acta.* 2016. 646. 1–7. https://doi.org/1016/j.tca. 2016.11.004

[11] 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. https://doi.org/10.1134/s003602442209028x

[12] Redhammer G. J., Roth G. LiInSiO₄: a new monovalent-trivalent olivine. *Acta Cryst.* 2003.
 C 59. i38–40. https://doi.org/10.1107/S 0108270103006346

[13] Denisova L. T., Irtyugo L. A., Kargin Yu.F. et al. High-temperature heat capacity and thermodynamic properties of Tb₂Sn₂O₇. *Inorg. Mater.* 2017. 53(1). 93–95.

[14] Touboul P. M., Toledano P. Structure du germinate d'indium et de lithium. *Acta Cryst.* 1987.43. 2004–2006. https://doi.org/10.1107/S 0108270187089273

[15] Rajkumar T., Nakayama M., Nogami M. *Ab inito* prediction for ionic conduction of lithium in LiInSiO₄ olivine materials. *Solid State Commun.* 2010. 150. 693–696. https://doi.org/10.1016/j. ssc.2010.01.044

[16] Bykov A. B., Petricevic V., Sharonov M. Yu. et al. Flux drowth and optical characterization of Cr-doped LiInGeO₄. J. Cryst. Growth. 2005. 274. 149–155. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.10.001

[17] Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D. et al. Application of Neumann-Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides. *Thermochim. Acta*. 2010. 497. 7–13. https://doi.org/10.1016/j. tca.2009.08.002

[18] Tanifujl T., Shiozawa K., Nasu S. Heat capacity of lithium oxide from 306 to 1077 K. J. Nucl. Mater. 1978. 78. 422–434.

[19] Tsagareishvili D. Sh., Gvelesiani G.G. Enthalpy and the heat capacity of sesquiquadrate indium oxide at high temperatures. *Thermal Physics of High Temperatures*. 1975. 13(4). 874–875.

[20] Osina E.L. Thermodynamic Functions of Germanium Oxide Molecules in the Gaseous Phase: GeO₂(g), Ge₂O₂(g), and Ge₃O₃(g). *High Temperature*. 2017. 55(2). 216–220. https://doi/org/10.1134/S 0018151X17020122.

[21] Denisova L. T., Kargin Yu.F., Irtyugo L. A. et al. Heat Capacity of In₂Ge₂O₇ and YInGe₂O₇ from 320 to 1000 K. *Inorg. Mater.* 2018. 54(12). 1245–1249. https://doi.org/10.1134/S 0020168518120026

 \sim \sim \sim

EDN: VHRCZX

УДК 628.161.2

Piezo-Photocatalytic Degradation of Carbamazepine in Water Using ZnO Microparticles

Victoria S. Tazetdinova^{*a, b}, Svetlana A. Popova^a, Galina G. Matafonova^a and Valeriy B. Batoev^a

^aBaikal Institute of Nature Management SB RAS Ulan-Ude, Russian Federation ^bInstitute of Natural Sciences Dorzhi Banzarov Buryat State University Ulan-Ude, Russian Federation

Received 26.04.2024, received in revised form 24.02.2025, accepted 12.03.2025

Abstract. To reduce the contamination of natural waters by pharmaceuticals and their metabolites, the efficient environmentally-safe methods of their oxidative destruction have to be developed. In this study, the kinetics of degradation of antiepileptic drug carbamazepine has been studied in deionized and surface natural water using high-frequency ultrasound (US, 1.7 MHz) and ultraviolet light-emitting diodes (LED, 365 nm) and ZnO microparticles. The degradation rate was found to be increased in a row: US+ZnO < UV+ZnO < UV+US+ZnO. Despite the inhibitory effect of the components of natural water, carbamazepine was degraded by 89 % after 10 min irradiation (95 % in deionized water). Results of this study showed that the proposed piezo-photocatalytic method is applicable for efficient removal of pharmaceutical pollutants from real water matrices.

Keywords: piezo-photocatalysis, carbamazepine, ZnO, surface natural water, high-frequency ultrasound, ultraviolet light-emitting diodes.

Acknowledgements. This work was supported by the Basic Research Program of Baikal Institute of Nature Management SB RAS (no. 0273–2021–0006) using the equipment of the CCU BINM SB RAS (Ulan-Ude, Russia).

Citation: Tazetdinova V. S., Popova S. A., Matafonova G. G., Batoev V. B. Piezo-Photocatalytic Degradation of Carbamazepine in Water Using ZnO Microparticles. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 112–122. EDN: VHRCZX



[©] 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: vtazetdinova02@mail.ru

Пьезофотокаталитическая деструкция карбамазепина в воде с использованием микрочастиц ZnO

В.С. Тазетдинова^{а, б}, С.А. Попова^а, Г.Г. Матафонова^а, В.Б. Батоев^а

^аБайкальский институт природопользования СО РАН Российская Федерация, Улан-Удэ ^бИнститут естественных наук Бурятский государственный университет имени Д. Банзарова Российская Федерация, Улан-Удэ

Аннотация. Для снижения загрязнения природных вод фармацевтическими препаратами и их метаболитами необходима разработка эффективных экологобезопасных методов их окислительной деструкции. В данной работе изучена кинетика пьезофотокаталитической деструкции антиэпилептического средства карбамазепина в деионизированной и природной воде с применением высокочастотного ультразвука (УЗ, 1.7 МГц), ультрафиолетовых светодиодов (УФ, 365 нм) и микрочастиц ZnO. Установлено, что скорость деструкции возрастала в ряду: УЗ+ZnO < УФ+ZnO < УФ+У3+ZnO. Несмотря на ингибирующее влияние компонентов природной воды, в наиболее эффективной пьезофотокаталитической системе достигнута деструкция 89 % карбамазепина (95 % в деионизированной воде) после 10 мин облучения. Результаты исследования показали, что предлагаемый пьезофотокаталитический метод может быть применен для эффективного удаления фармацевтических загрязнителей из реальных водных матриц.

Ключевые слова: пьезофотокатализ, карбамазепин, ZnO, поверхностная природная вода, высокочастотный ультразвук, УФ светодиоды.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0273–2021–0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Введение

Развитие фармацевтической промышленности и глобальное потребление лекарственных препаратов приводит к загрязнению природных вод остаточными фармацевтическими препаратами и их метаболитами [1–3]. Среди таких препаратов антиэпилептическое средство карбамазепин (КБЗ, 5H-дибенз[b, f]азепин-5-карбоксамид) входит в Перечень жизненно необходимых

Цитирование: Тазетдинова В.С., Попова С.А., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. Пьезофотокаталитическая деструкция карбамазепина в воде с использованием микрочастиц ZnO. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 112–122. EDN: VHRCZX

и важнейших лекарственных препаратов для медицинского применения в РФ. КБЗ устойчив к биологическому и фотолитическому разложению и поступает в природные воды в составе недостаточно очищенных сточных вод. Концентрация КБЗ в речных водах может изменяться в пределах 139.8–972 нг/л с частотой обнаружения 65 % [3]. Известно, что при поступлении в водные экосистемы в составе очищенных сточных вод фармацевтические загрязнители проявляют токсичность для водной биоты. В частности, КБЗ негативно влияет на дыхательную систему моллюсков [4–5] и рыб [6], а также вызывает дисфункцию белков клеточной мембраны водоросли *Chlorococcum* sp. [7].

Для удаления таких веществ из природных и сточных вод одними из наиболее эффективных являются методы на основе усовершенствованных окислительных процессов (УОП). Их суть заключается в генерации в воде активных форм кислорода (АФК), таких как •OH, •O₂⁻, •OOH, и окислительной деструкции ими органических загрязнителей. Одним из современных УПО является пьезофотокатализ, в котором АФК образуются в воде при механическом (ультразвуковые волны (УЗ)) и световом воздействии (УФ) на полупроводниковый материал, обладающий пьезоэлектрическими свойствами (пьезофотокатализатор) [8].

Оксид цинка (ZnO) (E_g=3.2 эВ [9]) является наиболее распространенным пьезофотокатализатором в силу дешевизны и широкого применения в промышленности. Анализ литературы показал, что для пьезофотокаталитической деструкции фармацевтических веществ (диклофенака, салициловой кислоты и различных антибиотиков) с использованием ZnO и композитов на его основе ранее применялся низкочастотный ультразвук с частотой генерации ниже 100 кГц (в основном 20–40 кГц) [10–17]. Однако высокочастотный ультразвук (выше 100 кГц) является более эффективным в силу повышенной генерации радикалов [18, 19].

Целью настоящей работы явилось установление кинетических закономерностей пьезофотокаталитической деструкции фармзагрязнителя (на примере карбамазепина) с использованием микрочастиц ZnO (1 мкм), высокочастотного ультразвука (1.7 МГц) и УФ светодиодов (365 нм) в деионизированной и природной воде.

Экспериментальная часть

Навеску КБЗ (BidePharm, Китай) растворяли в деионизированной воде (pH 7.45, УЭП 18.2 мСм/см) и фильтрованной (0.45 мкм) природной воде для получения растворов с исходной концентрацией 20 мкмоль/л. Проба природной поверхностной воды отобрана в реке Селенге (главный приток оз. Байкал), определены ее основные гидрохимические показатели (табл. 1).

Эксперименты проводили в пьезофотореакторе, состоящем из УЗ излучателя, с частотой генерации 1.7 МГц (Thu UL 42 E, 20 Вт, Китай), и матрицы УФ светодиодов, излучающей при 365 нм (Yonton, модель YT-100WУФ370–0, 100 Вт, Китай) (рис. 1).

Водный раствор КБЗ (100 мл) помещали в реактор, вносили микрочастицы ZnO (Hebei Shengyin Packaging Material Co., Китай) с размером 1 мкм для достижения концентрации 0.1 г/л. Затем термостабилизированный раствор облучали УФ светодиодами и/или высокочастотным УЗ без и в присутствии катализатора. Интенсивность УФ излучения определена методом ферриоксалатной актинометрии и составила 28 мВт/см² [20]. Расчетная интенсивность ультразвука составила 0.2 Вт/см³.

Определяемый показатель	Φ актические данные, X _{ср} $\pm \Delta$	Определяемый показатель	Φ актические данные, $X_{cp}\pm\Delta$
УЭП, мСм/см	261 ± 0.1	Нитраты (NO ₃ ⁻), мг/л	1.25 ± 0.16
РОУ, мг/л	4.11 ± 0.25	Аммоний (NH ₄ ⁺), мг/л	< 0.1
Гидрокарбонаты (HCO ₃ -), мг/л	147.9 ± 17.7	Общее железо, мг/л	0.16 ± 0.03
Карбонаты (CO ₃ ²⁻), мг/л	< 6.0	Хлориды, мг/л	2.16 ± 0.28
Нитриты (NO ₂ ⁻), мг/л	< 0.1	Фосфаты, мг/л	< 0.1
ХПК, мг/л	< 4.0	Сульфаты, мг/л	20.76 ± 2.70

Таблица 1. Гидрохимические показатели поверхностной природной воды

Table 1. Hydrochemical parameters of surface natural water

УЭП – удельная электропроводность, РОУ – растворенный органический углерод, ХПК – химическое потребление кислорода.



Рис. 1. Схема пьезофотокаталитического реактора

Fig. 1. A diagram of piezo-photoreactor

Эксперименты выполнены в следующих условиях: облучение только УФ или УЗ, облучение одновременно УФ и УЗ, фотокатализ (УФ+ZnO), пьезокатализ (УЗ+ZnO), пьезофотокатализ (УФ+У3+ZnO). Во время облучения из реактора отбирали пробы, центрифугировали при 4000 об/мин в течение 5 мин (в случае присутствия ZnO), и фильтровали через мембранные ПЭТФ фильтры (0.2 мкм, ЗАО «Владисарт»). Концентрацию КБЗ в фильтрате определяли методом ВЭЖХ-УФ на хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором.

Кинетика деструкции КБЗ представлена в виде зависимостей соотношения остаточной и исходной концентрации (С/С₀) от продолжительности облучения (мин). Константу скорости деструкции псевдопервого порядка определяли по уравнению (1):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\mathsf{C}}{\mathsf{C}_0} \tag{1}$$

Эффективность деструкции (ЭД) карбамазепина оценивали по изменению концентрации КБЗ по формуле (2):

$$\Im \mathcal{A} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \%$$
 (2)

где С ₀ – начальная концентрация КБЗ, мкмоль/л, С_t – концентрация КБЗ в момент времени t, мкмоль/л.

Результаты и их обсуждение

Деструкция карбамазепина в деионизированной воде

Установлено, что КБЗ устойчив к УФ излучению при 365 нм и УЗ при данной интенсивности, а также к их совместному воздействию (УФ+УЗ) в течение 10 мин (рис. 2). ЭД после пьезокаталитической обработки (УЗ+ZnO) была относительно низкой (11 %). Фотокатализ (УФ+ZnO) являлся эффективным и обеспечил деструкцию 85 % КБЗ за 10 мин облучения. Максимальная скорость деструкции найдена в пьезофотокаталитической системе (УФ+У3+ZnO) (табл. 2), в которой достигнуто разложение 95 % КБЗ.



Рис. 2. Кинетика деструкции карбамазепина в деионизированной воде. [КБЗ] $_0$ =20 мкмоль/л, [ZnO] $_0$ =0.1 г/л, pH $_0$ = 7.45 ± 0.1

Fig. 2. Kinetics of carbamazepine destruction in deionized water. $[CBZ]_0 = 20 \ \mu\text{M}, [ZnO]_0 = 0.1 \ g/L, pH_0 = 7.45 \pm 0.1 \ g/L, pH_0 = 7.4$

Таблица 2. Константы скорости деструкции карбамазепина в окислительных системах на основе ZnO в деионизированной и природной воде ($R^2 > 0.99$)

Table 2. The rate constants of carbamazepine destruction in ZnO-based oxidation systems in deionized and natural water ($R^2 > 0.99$)

Волная мотрина	V3 + ZnO		$V\Phi + ZnO$		$y\Phi + y3 + ZnO$	
водная матрица	<i>k</i> , мин ⁻¹	t _{1/2} , мин ⁻¹	<i>k</i> , мин ⁻¹	t _{1/2} , мин ⁻¹	<i>k</i> , мин ⁻¹	t _{1/2} , мин ⁻¹
Деионизированная вода	н/о	н/о	0.1865	3.83	0.3047	5.97
Природная вода	н/о	н/о	0.1045	2.47	0.2145	3.56

н/о - не определено.

Пьезофотокатализ при наших экспериментальных условиях (1.7 МГц+365 нм+ZnO) более эффективен для деструкции карбамазепина, чем с использованием низкочастотного УЗ (20, 40 кГц) и других модифицированных пьезофотокатализаторов, активных в видимой области спектра (табл. 3).

Таблица 3. Эффективность деструкции (ЭД) карбамазепина в модельных водных растворах с применением различных катализаторов

Пьезофотокатализатор, концентрация	[КБЗ] ₀ , мг/л	Частота УЗ, кГц	Источник излучения УФ или видимого диапазона	ЭД,%	Ссылка
Ag/AgCl/BiVO ₄ 1 г/л	10	20 850	LED 445 нм 531.5 нм	65.42 % 89.5 % за 60 мин	[21]
La-BiFeO ₃ 0.2 г/л	5	40	Ксеноновая лампа	94.5 % за 30 мин	[22]
Au-BiOBr 1 г/л	5	40	Ксеноновая лампа	95.8 % за 30 мин	[23]
ZnAl-U (двойной гидроксид) 1 г/л	5	40	Ксеноновая лампа	95.8 % за 30 мин	[24]
α-SnWO ₄ /ZnO α-SnWO ₄ ZnO 1 Γ/π	10	40	Ксеноновая лампа	90.6 % 39.7 % 19 % за 120 мин	[25]
ZnO 0.1 г/л	4.72	1700	LED 365 нм	95 % за 10 мин	Настоящая работа

Table 3. The effectiveness of carbamazepine destruction in model aqueous solutions using different catalysts

Высокочастотный УЗ (850 кГц) также был более эффективен, чем низкочастотный (20 кГц) при пьезофотокаталитической деструкции КБЗ с катализатором Ag/AgCl/BiVO₄ [21]. Отметим, что используемая нами исходная концентрация катализатора на порядок ниже, чем в предыдущих исследованиях.

Деструкция карбамазепина в природной воде

Для оценки практического применения пьезофотокатализа в водоочистке необходимо исследовать влияние компонентов реальной матрицы (неорганических анионов, природного органического вещества) на эффективность деструкции фармзагрязнителей. Как и в деионизированной воде, КБЗ не разлагался при облучении УЗ, УФ, при совместном облучении УФ и УЗ, а также в пьезокаталитической системе (УЗ+ZnO). Фото- и пьезофотокатализ оставались наиболее эффективными, обеспечивая деструкцию 65 и 89 % КБЗ соответственно (рис. 3).

По сравнению с деионизированной водой найденные константы скорости деструкции были ниже для фотокатализа и пьезофотокатализа в 1.7 и 1.4 раза соответственно (табл. 2). Это обусловлено тем, что компоненты водной матрицы (гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды,



Рис. 3. Кинетика деструкции карбамазепина в природной воде. [КБЗ] $_0$ =20 мкмоль/л, [ZnO] $_0$ =0.1 г/л, pH $_0$ = 8.1 ± 0.1

Fig. 3. Kinetics of carbamazepine destruction in natural water. $[CBZ]_0 = 20 \ \mu M$, $[ZnO]_0 = 0.1 \ g/L$, $pH_0 = 8.1 \pm 0.1 \ g/L$

природное органическое вещество (ПОВ)) также реагируют с •OH, снижая их концентрацию и скорость деструкции КБЗ:

$$\begin{aligned} HCO_3^- + \bullet OH &\to \bullet CO_3^- + H_2O \quad k = 8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ [26]} \\ SO_4^{2-} + \bullet OH &\to \bullet SO_4^- + OH^- \quad k = 1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ [27]} \\ Cl^- + \bullet OH &\to ClOH^- \qquad k = 4.3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ [28]} \\ \Pi OB + \bullet OH &\to \Pi \text{родукты} \qquad k = 2.23 \times 10^8 \text{ мгC}^{-1} \text{ c}^{-1} \text{ л} \text{ [29]} \end{aligned}$$

Исходя из исходных концентраций анионов в природной воде, основной вклад в ингибирующий эффект вносят гидрокарбонат и сульфат-ионы (табл. 1). Тем не менее по ЭД степень ингибирования составила 6 %. Невысокая степень ингибирования деструкции КБЗ по ЭД (5.9 %) в природной (речной) воде также найдена ранее в системе с низкочастотным УЗ и пьезофотокатализатором ZnAl-U [24], в которой достигнуто разложение 89.9 % КБЗ за 30 мин облучения. В данной работе пьезофотокатализ является более эффективным для очистки природной воды от КБЗ при той же исходной концентрации (ЭД = 89 % за 10 мин обработки).

Установлено, что вклад ультразвука является значимым для деструкции КБЗ в природной воде ($k_{y\Phi+y_3+ZnO} > k_{y\Phi+ZnO}$). Так, константа скорости пьезофотокаталитической деструкции в 2 раза выше, чем при фотокаталитической деструкции, тогда как в деионизированной воде вклад ультразвука ниже (табл. 2). Это обусловлено тем, что присутствующие в воде взвешенные частицы поглощают и рассеивают часть УФ излучения, тогда как ультразвуковые волны поглощаются меньше и их вклад более выражен. Кроме того, ультразвук также пролонгирует каталитическую активность посредством очистки поверхности катализатора.

В пьезофотокатализе зачастую проявляется синергический эффект, который обеспечивает более высокую эффективность совместного процесса, чем сумма индивидуальных процессов. Как известно, синергию между пьезо- и фотокаталитическим процессами можно оценить с помощью синергического коэффициента (СК) по ЭД [30] (3):

$$CK = \frac{\% \Im \mathcal{A}_{y\phi+y_{3}+Katanusatop}}{\% \Im \mathcal{A}_{y\phi+Katanusatop} + \% \Im \mathcal{A}_{y_{3}+Katanusatop}}$$
(3)

СК в деионизированной и природной воде составил 1.0 и 1.2, что указывает на аддитивный (=1) и синергический (>1) эффект соответственно. Это согласуется с литературными данными о пьезофотокаталитической деструкции других загрязнителей. Близкое значение СК (1.25) также найдено ранее для деструкции фенола в дистиллированной воде с использованием 40 кГц и ртутной лампы среднего давления [31]. Для деструкции КБЗ с использованием высокочастотного ультразвука 850 кГц в присутствии катализатора Ag/ AgCl/BiVO₄ найден аддитивный эффект [21]. Тот же эффект выявлен для деструкции диклофенака и норфлуразона с использованием Fe-ZnO и Au-ZnO соответственно [32, 33]. Синергический эффект наблюдался после облучения офлоксацина V3 с частотой 20 кГц и УФ светом в диапазоне 350–400 нм [34]. В других исследованиях пьезофотокаталитической деструкции фармзагрязнителей также найдены относительно низкие величины СК: 0.7–1.7 [30], 1–1.5 [17] и 1.0449 [16].

Заключение

Пьезофотокаталитический метод на основе высокочастотного ультразвука, УФ светодиодов и микрочастиц ZnO является наиболее эффективным для деструкции карбамазепина как в деионизированной, так и в природной поверхностной воде. При этом вклад ультразвука при обработке природной воды выше, чем в деионизированной воде. Полученные результаты свидетельствуют о возможности практического применения пьезофотокаталитического метода доочистки природных и сточных вод от органических фармзагрязнителей.

Список литературы / References

[1] Wilkinson J.L., Boxall A.B.A., Kolpin D.W., Leung K.M.Y., Lai R.W.S., Galbán-Malagón C., Adell A.D., Mondon J., Metian, M., Marchant R.A. et al. Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences 2022*. 119. e2113947119.

[2] Li Z., Li J., Hu Y., Yan Y., Tang S., Ma R., Li L. Evaluation of pharmaceutical consumption between urban and suburban catchments in China by wastewater-based epidemiology. *Environmental Research 2024*. 250. 118544.

[3] Pang L., He K., Zhang Y., Li P., Lin Y., Yue J. Predicting environmental risks of pharmaceutical residues by wastewater surveillance: An analysis based on pharmaceutical sales and their excretion data. *Science of the Total Environment 2024.* 916. 170204.

[4] Trombini C., Hampel M., Blasco J. Assessing the effect of human pharmaceuticals (carbamazepine, diclofenac and ibuprofen) on the marine clam *Ruditapes philippinarum*: An integrative and multibiomarker approach. *Aquatic Toxicology 2019.* 208. 146–156.

[5] Dumas T., Gomez E., Boccard J., Ramirez G., Armengaud J., Escande A., Mathieu O., Fenet H., Courant F. Mixture effects of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac and venlafaxine on *Mytilus galloprovincialis* mussel probed by metabolomics and proteogenomics combined approach. *Science of the Total Environment 2024*. 907. 168015.

[6] Brandhof E.-J., Montforts M. Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol. *Ecotoxicology and Environmental Safety 2010*. 73. 1862–1866.

[7] Xin X., Huang G., Liu X., An C., Yao Y., Weger H., Zhang P., Chen X. Molecular toxicity of triclosan and carbamazepine to green algae *Chlorococcum* sp.: A single cell view using synchrotron-based Fourier transform infrared spectromicroscopy. *Environmental Pollution 2017*. 226. 12–20.

[8] Bao Y., Xiao K., Yue S., Zhang M., Du X., Wang J., Oh W.-D., Zhou Y., Zhan S. Wastewater decontamination via piezoelectric based technologies: Materials design, applications and prospects. *Surfaces and Interfaces 2023.* 40. 103107.

[9] Li Y., Ding C., Liu Y., Li Y., Lu A., Wang C., Ding H. Visible light photocatalysis of natural semiconducting minerals. *Green Chemistry and Sustainable Technology 2017*. 17–39.

[10] Bembibre A. Benamara M., Hjiri M., Gómez E., Alamri H. R., Dhahri R., Serrá A. Visiblelight driven sonophotocatalytic removal of tetracycline using Ca-doped ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal 2022*, 427. 132006.

[11] Khitab F., Shah J., Rasul J.M. Systematic assessment of visible light driven photocatalysts for the removal of cefixime in aqueous solution sonophotocatalytically. *Journal of Environmental Analytical Chemistry 2022*. 104(4). 793–812.

[12] Liu J., Chen J., Wu Z., Zhu K., Wang J., Li Z., Tai G., Liu X., Lu S. Enhanced visible-light photocatalytic performances of ZnO through loading AgI and coupling piezo-photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds 2021*. 852. 156848.

[13] Meroni D., Bianchi C.L., Boffito D.C., Cerrato G., Bruni A., Sartirana M., Falletta E. Piezoenhanced photocatalytic diclofenac mineralization over ZnO. *Ultrasonics Sonochemistry 2021*. 75. 105615.

[14] Moradi S., Sobhgol S.A., Hayati F., Isari A.A., Kakavandi B., Bashardoust P., Anvaripour B. Performance and reaction mechanism of MgO/ZnO/Graphene ternary nanocomposite in coupling with LED and ultrasound waves for the degradation of sulfamethoxazole and pharmaceutical wastewater. *Separation and Purification Technology 2020.* 251. 117373.

[15] Almasi A., Mohammadi M., Baniamerian F., Berizi Z., Almasi M.H., Pariz Z. Modeling of antibiotic degradation in sonophotocatalytic process, increasing biodegradability and process optimization by response surface methodology (RSM). *International Journal of Environmental Science and Technology 2019.* 16. 8437–8448.

[16] Almasi A., Mohammadi M., Shamsi K., Mohammadi S., Saeidimoghadam Z. Sonolytic and photocatalytic (sonophotocatalytic) removal of cephalexin from aqueous solution: Process optimization using response surface methodology (RSM). *Desalination and Water Treatment 2017*. 85. 256–263.

[17] Fatimah I., Pradita R.Y., Nurfalinda A. Study on ZnO catalytic activity in salycilic acid degradation by sonophotocatalysis. *Chemical Engineering Transactions 2017*. 56. 1651–1656.

[18] Matafonova G., Batoev V. Review on low- and high-frequency sonolytic, sonophotolytic and sonophotochemical processes for inactivating pathogenic microorganisms in aqueous media. *Water Research 2019.* 166. 115085.

[19] Laurenti M., Garino N., Canavese G., Simelys H., Valentina C. Piezo- and photocatalytic activity of ferroelectric ZnO: Sb thin films for the efficient degradation of Rhodamine- β dye pollutant. *Applied Materials & Interfaces 2020.* 12. 25798–25808.

[20] Popova S., Tsenter I., Garkusheva N., Beck S.E., Matafonova G., Batoev V. Evaluating (sono)-photo-Fenton-like processes with high-frequency ultrasound and UVA LEDs for degradation of organic micropollutants and inactivation of bacteria separately and simultaneously. *Journal of Environmental Chemical Engineering 2021*. 9. 105249.

[21] Yentür G., Dükkancı M. Synergistic effect of sonication on photocatalytic oxidation of pharmaceutical drug carbamazepine. *Ultrasonics Sonochemistry 2021*. 78. 105749.

[22] Lan S., Yu C., Sun F., Chen Y., Chen D., Mai W., Zhu M. Tuning piezoelectric driven photocatalysis by La-doped magnetic BiFeO₃-based multiferroics for water purification. *Nano Energy* 2022. 93. 106792.

[23] Hu J., Chen Y., Zhou Y., Zeng L., Huang Y., Lan S., Zhu M. Piezo-enhanced charge carrier separation over plasmonic Au-BiOBr for piezo-photocatalytic carbamazepine removal. *Applied Catalysis B: Environmental 2022.* 311. 121369.

[24] Hu J., Yu c., Li C., Lan S., Zeng L., Zhu M. Thickness-dependent piezo-photo-responsive behavior of ZnAl-layered double hydroxide for wastewater remediation. *Nano Energy 2022*. 101. 107583.

[25] Zhou X., Liu Y., Miao Y., He W., Pan Y., Li A. J, Qin J., Li H., Yin R., Qiu R. Coupled radical and nonradical activation of peroxymonosulfate by the piezo-photocatalytic effect of α -SnWO₄/ZnO heterojunction to boost the degradation and detoxification of carbamazepine. *Separation and Purification Technology 2023*. 323. 124410.

[26] Buxton G.V., Elliot A. J. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation – Part C: Radiation Physics and Chemistry 1986. 27. 241–243.

[27] Grčić I., Vujević D., Koprivanac N. Modeling the mineralization and discoloration in colored systems by (US)Fe²⁺/H₂O₂/S ₂O₈²⁻ processes: A proposed degradation pathway. *Chemical Engineering Journal 2010.* 157. 35–44.

[28] Buxton G.V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O⁻) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data 1988*. 17. 513–886.

[29] Shah N.S., He X., Khan H. M., Khan J. A., O'Shea K.E., Boccelli D. L., Dionysiou D. D. Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV–C/peroxides: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials 2013.* 263. 584–592.

[30] Liu P., Wu Z., Abramova A. V., Cravotto G. Sonochemical processes for the degradation of antibiotics in aqueous solutions: A review. *Ultrasonics Sonochemistry 2021*. 74. 105566.

[31] Anju S.G., Yesodharan S., Yesodharan E.P. Zinc oxide mediated sonophotocatalytic degradation of phenol in water. *Chemical Engineering Journal 2012*. 189–190. 84–93.

[32] Madhavan J., Sathish Kumar P.S., Anandan S., Zhou M., Grieser F., Ashokkumar M. Ultrasound assisted photocatalytic degradation of diclofenac in an aqueous environment. *Chemosphere 2010.* 80. 747–752.

[33] Sathishkumar P., Mangalaraja R. V., Rozas O., Vergara C., Mansilla H.D., Gracia-Pinilla M.A., Anandan S. Sonophotocatalytic mineralization of norflurazon in aqueous environment. *Chemosphere 2016.* 146. 216–225.

[34] Hapeshi E., Fotiou I., Fatta-Kassinos D. Sonophotocatalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluent and elucidation of its transformation products. *Chemical Engineering Journal 2013.* 224. 96–105.

EDN: NSCNSN

УДК 544.472.2; 547.458.8

The Effect of Catalyst V/zeolite KN-30 on Formic Acid Yield in the Process of Oxidative Hydrolysis of Hemicellulose Oligosaccharides Obtained by Hydrothermal Treatment of Aspen Wood

Sergei V. Baryshnikov^a, Valery M. Kirilets^a, Valentin V. Sychev^{a, b}, Yuriy A. Trotsky^a, Anatoly M. Zhizhaev^a, Yaroslav I. Ageev^a and Boris N. Kuznetsov^{*a, b} ^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation ^bSiberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 23.01.2025, received in revised form 10.02.2025, accepted 25.02.2025

Abstract. The effect of the catalyst V/zeolite KN-30 on the formic acid yield in the process of oxidative hydrolysis of dissolved hemicellulose oligosaccharides obtained by hydrothermal treatment of aspen wood at 180 °C was established. The catalyst obtained by impregnation of ZSM-type zeolite KN-30 with NaVO₃ was characterized using the methods of SEM, XRD, BET and temperature-programmed desorption of ammonia. Under optimal conditions of the process of oxidative hydrolysis of hemicellulose oligosaccharides (150 °C, air pressure 3MPa, time 3 h) the yield of formic acid was 43 mas.% (in non-catalytic process 1.5 mas.%). The catalyst activity in the process of oxidative hydrolysis of oligosaccharides at 150 °C change little over 5 catalytic cycles and formic acid yield was decreased by 7 mas.% after 20 hours of operation.

Keywords: aspen wood, hydrothermal treatment, soluble oligosaccharides, oxidative hydrolysis, V/ KN-30 zeolite catalyst, formic acid.

Acknowledgements. The study was carried out within the framework of the state assignment for the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC Krasnoyarsk Scientific Center of SB

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

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

^{*} Corresponding author E-mail address: inm@icct.ru

RAS, Budget Project FWES-2021–0017. The work used the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FRC Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS.

Citation: Baryshnikov S. V., Kirilets V. M., Sychev V. V., Trotsky Yu. A., Zhizhaev A. M., Ageev Ya. I., Kuznetsov B. N. The Effect of Catalyst V/zeolite KN-30 on Formic Acid Yield in the Process of Oxidative Hydrolysis of Hemicellulose Oligosaccharides Obtained by Hydrothermal Treatment of Aspen Wood. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 123–134. EDN: NSCNSN



Влияние катализатора V/цеолит КН-30 на выход муравьиной кислоты в процессе окислительного гидролиза гемицеллюлозных олигосахаридов, полученных гидротермальной обработкой древесины осины

> С.В. Барышников^а, В.М. Кирилец^а, В.В. Сычев^{а, б}, Ю.А. Троцкий^а, А.М. Жижаев^а, Я.И. Агеев^а, Б.Н. Кузнецов^{а, б} ^аИнститут химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск ^бСибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Установлено влияние гетерогенного катализатора V/цеолит КН-30 на выход муравьиной кислоты в процессе окислительного гидролиза растворённых гемицеллюлозных олигосахаридов, полученных гидротермальной обработкой древесины осины при 180 °C. Катализатор, полученный пропиткой цеолита NaVO₃, был охарактеризован с использованием методов СЭМ, РФА, БЭТ и термопрограммированной десорбции аммиака. При оптимальных условиях процесса окислительного гидролиза гемицеллюлозных олигосахаридов (150 °C, давление воздуха ЗМПа, продолжительность 3 часа) выход муравьиной кислоты составил 43 мас.% (в некаталитическом процессе 1,5 мас.%). Активность катализатора в процессе окислительного гидролиза олигосахаридов при 150 °C мало изменялась в течение 5 каталитических циклов и выход муравьиной кислоты снизился на 7 % мас. после 20 часов его работы.

Ключевые слова: древесина осины, гидротермальная обработка, растворимые олигосахариды, окислительный гидролиз, катализатор V/цеолит КН-30, муравьиная кислота.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект FWES-2021–0017. В исследовании использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Барышников С. В., Кирилец В. М., Сычев В. В., Троцкий Ю. А., Жижаев А. М., Агеев Я. И., Кузнецов Б. Н. Влияние катализатора V/цеолит КН-30 на выход муравьиной кислоты в процессе окислительного гидролиза гемицеллюлозных олигосахаридов, полученных гидротермальной обработкой древесины осины. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 123–134. EDN: NSCNSN

Введение

Растительная биомасса является возобновляемым сырьем для производства ценных химических соединений с высокой добавленной стоимостью [1]. Использование биомассы вместо ископаемых топлив позволяет снизить выбросы парникового газа CO₂, поскольку он поглощается при выращивании биомассы.

С целью повышения эффективности технологий получения химических соединений из биомассы разрабатываются одностадийные каталитические процессы, позволяющие исключить стадии выделения и очистки полупродуктов. Одним из примеров таких процессов является получение муравьиной кислоты (МК) из дешевого целлюлозосодержащего сырья в мягких условиях с использованием легко регенерируемых недорогих гетерогенных катализаторов. В настоящее время МК производят карбонилированием метанола, в присутствии гомогенных катализаторов.

Муравьиная кислота применяется в качестве консервирующего и антибактериального агента в фармацевтической промышленности, эффективного антиобледенительного средства, как донор водорода в различных химических процессах [2]. Весьма перспективным представляется использование муравьиной кислоты в качестве так называемого жидкого органического носителя водорода (ЖОНВ).

Для получения муравьиной кислоты разрабатываются каталитические процессы гидролиза-окисления гемицеллюлоз, целлюлозы, древесины и другого растительного сырья [3-4]. Известными бифункциональными катализаторами конверсии полисахаридов в МК являются растворы ванадийсодержащих гетерополикислот, обладающие как кислотными, так и окислительными свойствами. В работе [5] в качестве субстратов для получения МК использовали солому пшеницы и жом сахарной свеклы. В присутствии растворенного катализатора $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ при температуре 180 °С выход МК достигал 51 мас.%. Хотя растворы Мо-V-P-содержащих гетерополикислот (ГПК) являются эффективными бифункциональными катализаторами процессов гидролиза-окисления полисахаридов в МК, до настоящего времени отсутствуют промышленные процессы, основанные на их использовании. Это обусловлено высокой стоимостью получения ГПХ и сложностью их выделения из реакционной среды для повторного использования.

Указанные недостатки можно устранить путем использования гетерогенных катализаторов. Их применение в процессах окислительного гидролиза растворимых полисахаридов, например гемицеллюлоз, устраняет проблему выделения катализатора. Экологически чистым процессом выделения гемицеллюлоз из лигноцеллюлозной биомассы является их экстракция горячей водой (гидротермальная обработка) [6–7]. В литературе имеется лишь ограниченное число публикаций, посвящённых получению муравьиной кислоты из карбогидратов биомассы с использованием гетерогенных катализаторов [8–9]. В отличие от растворенных ванадийсодержащих гетерополикислот, катализаторы, приготовленные пропиткой кислотного носителя солями ванадия, не дороги, более просты в приготовлении, легко отделяются от продуктов реакции. Гетерогенные ванадийсодержащие катализаторы на цеолитной подложке типа ZSM ранее для процессов гидролиза-окисления растительного сырья не применялись.

В настоящей работе показана возможность использования бифункционального ванадиевого катализатора, приготовленного пропиткой метаванадатом натрия цеолита типа ZSM (KH-30), для получения муравьиной кислоты путем окислительного гидролиза растворимых гемицеллюлозных сахаридов, образующихся при гидротермальной обработке древесины осины при 180 °C.

Материалы и методы

Подготовка образцов древесины осины

В работе использовали древесину осины, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 46,3 – целлюлозы; 21,5 – лигнина; 24,1 – гемицеллюлоз; 7,9 – экстрактивных веществ; 0,2 – золы. Древесину измельчали до размеров частиц менее 1 мм на мельнице PM-120 («Вибротехника», РФ) и последовательно обессмоливали петролейным эфиром и ацетоном (в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105), затем высушивали при 80 °С до постоянной массы. Определение химического состава опилок обработанной и необработанной древесины осины проводили по стандартным методикам [10].

Гидротермальная обработка древесины осины

Выделение растворимых сахаридов из древесины осины проводили в автоклавном реакторе объемом 3 литра при температуре 180 °C. В реактор загружали 100 г древесных опилок и 2000 мл воды опрессовывали и нагревали до установленной температуры со скоростью 8 °C в минуту. После выдержки в течение 5 минут реактор охлаждали до комнатной температуры и выгружали его содержимое в воронку Бюхнера. Твердый лигноцеллюлозный остаток после фильтрации и промывки водой сушили до постоянной массы и брали пробу на химический анализ. Отфильтрованный гидролизат соединяли с промывочными водами и определяли содержание сахаридов методом ВЭЖХ.

Каталитическое окисление водорастворимых продуктов гидролиза гемицеллюлозных сахаридов

Схема проведения экспериментов показана на рис. 1.

В реактор автоклавного типа объемом 150 мл загружали катализатор из расчета 25 мас.% от массы сахаридов (500 мг), растворенных в 50 мл дистиллированной воды. Реактор опрессовывали и устанавливали начальное давление воздуха в реакторе 3,0 МПа. Затем реактор нагревали до 120–180 °C и проводили процесс в течение 3–5 часов при скорости перемешивания реакционной смеси 1200 об/мин. Скорость подъема температуры составляла 10 °C/мин.



Рис. 1. Схема проведения экспериментов по окислению растворимых гемицеллюлозных сахаридов древесины осины в присутствии катализатора V/цеолит КН-30

Рабочее давление в реакторе составляло 4,0–7,5 МПа. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и определяли состав методом газовой хроматографии. Реакционный раствор и катализатор количественно выгружали из автоклава на бумажный фильтр для отделения катализатора. Из реакционного раствора отбирали аликвотную пробу для определения выхода муравьиной кислоты и других продуктов.

Приготовление и исследование катализатора V/цеолит КН-30

Для окисления гемицеллюлозных водорастворимых сахаридов, выделенных из древесины осины, использован бифункциональный катализатор V/KH-30. Содержание ванадия в катализаторе 7 мас.%. В качестве носителя ванадия использовался цеолит марки KH-30 в H-форме, производства Новосибирского завода химических концентратов по ТУ 2177–011–07622236–2008 (SiO₂ 90,0–97,6 % мас.; Al₂O₃ 1,4–2,7 % мас.).

Катализатор готовили методом пропитки, в качестве прекурсора ванадия использовали NaVO₃ (метаванадат натрия, особо чистый, 99 %, Sisco Research Laboratories). Метаванадат натрия растворяли в дистиллированной воде при нагревании (80 °C). Предварительно высушенный (4 ч при 160 °C) носитель KH-30 пропитывали водным раствором NaVO₃ при постоянном перемешивании в течение 12 часов. После завершения пропитки избыток воды удаляли упариванием на водяной бане при постоянном перемешивании. Пропитанный метаванадатом натрия KH-30 сушили 4 ч при 160 °C (скорость нагрева 10 °C/мин) и прокаливали на воздухе при 500 °C 5 ч (скорость нагрева 10 °C/мин).

Исследования морфологии катализатора и распределения ванадия по его поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ТМ4000 (Hitachi, Япония) со встроенным энергодисперсионным спектрометром (Bruker, Германия) и системой об-

Fig. 1. The scheme of experiments on soluble aspen wood hemicellulose saccharides oxidation in the presence of catalyst V/KN-30 zeolite

работки спектров Quantax 75. Ускоряющее напряжение 20 кВ. Изображения получены в обратно отраженных электронах. Концентрации элементов определяли с использованием сухого кремниевого дрейфового детектора с Пельтье охлаждением (разрешение по энергии 137 эВ). Исследования методом РФА проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (Буревестник, Россия) в диапазоне брэгговских углов 5–70 град. Излучение Си_{кα}, скорость сканирования 1 град/мин, накопление в точке 1 с. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием базы данных порошковых дифракционных спектров PDF2.

Термопрограммируемую десорбцию аммиака проводили с использованием прибора Ghemisorb 2750 (Mikromeritics, USA).

Удельную поверхность образцов определяли по методу БЭТ с помощью газо-адсорбционного анализатора TriStar 11 (3020) (Mikromeritics, USA). Удельная поверхность рассчитывалась из изотермы сорбции паров азота при температуре –196 °C и Р /Р_о в интервале 0,05–0,30.

Оценку кислотности катализатора проводили с использованием термопрограммируемой десорбции аммиака по методике [11].

Методы анализа продуктов окисления сахаридов

Концентрации органических кислот, фурфурола, 5-ГМФ определяли методом ВЭЖХ-хроматографии на приборе Милихром А-02 («ЭкоНова», Россия), оснащенном УФ-детектором (регистрация при $\lambda = 190, 210, 230, 260$ нм) и хроматографической колонкой «Диасфер-250-ПА», 5 мкм, 2×75 мм («ЭкоНова», Россия), элюент: А – H₂O, Б – 85 % 0.075М LiClO₄, 15 % ACN. градиентное элюирование с 10 до 40 % Б, 20 время анализа 20 минут, скорость потока – мкл/мин. – А – H₂O, Б – 85 % 0.075M LiClO₄, 15 % ACN. Углеводы анализировали с помощью ВЭЖХ (Agilent® 1260 Infinity II, RID, колонка Rezex® «RPM–Monosaccharide» 7,8 × 300 мм; температура колонки 70 °C, температура детектора 40 °C, поток 600 мкл мин/мин, элюент – деионизированная вода).

Газообразные продукты определяли с помощью газовой хроматографии на газовом хроматографе «Кристалл-5000» (производство Хроматэк, РФ) на колонке Porapak-Q (100–120 меш, 3,05 м × 3,175 мм) и пламенно-ионизационном детекторе.

Результаты и обсуждение

Исследование характеристик катализатора V/цеолит КН-30

Кислотные свойства катализатора V/цеолит КН-30 исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. На кривой термодесорбции аммиака исходного цеолита КН-30 присутствует пик с T_{max}= 199 °C. (рис. 2), который соответствует Бренстедовским слабокислотным центрам-ионам водорода гидроксильных групп, выступающих донорами водорода (тип-I) [11]. Второй пик с T_{max}= 397 °C, относится преимущественно к сильным Бренстедовским и электроноакцепторным Льюисовским кислотным центрам (тип-II) [11].

Результаты оценки площадей под кривой ТПД указывают на то, что в цеолите концентрация слабых кислотных центров больше, чем сильных кислотных центров. Сравнение ТПД-спектров аммиака для образцов цеолита КН-30 и катализатора V/цеолит КН-30 показывает, что характер распределения кислотных центров в цеолите сохраняется и после нанесения ванадия, но увеличивается их общая концентрация (табл. 1).



Рис. 2. Кривые термодесорбции аммиака для образцов цеолита KH-30 и катализатора V/KH-30 Fig. 2. Thermal desorption curves of ammonia for the samples of zeolite KN-30 and catalyst V/KN-30

При нанесении 7 мас.% ванадия на цеолит КН-30 площадь поверхности и средний диаметр и объем пор немного уменьшаются (табл. 1). Рентгенограмма катализатора V/цеолита КН-30 свидетельствует об аморфном состоянии нанесенного ванадия в цеолитной подложке.

По данным сканирующей электронной микроскопии, на поверхности катализатора V/цеолит КН-30 присутствуют агломерированные частицы размером 1–5 мкм (рис. 3). Карта распределения ванадия по выделенной области на поверхности катализатора (рис. 3*б*) указывает на равномерное распределение ванадийсодержащих частиц.

В целом результаты выполненного исследования указывают на то, что катализатор V/цеолит КН-30, полученный пропиткой NaVO₃ цеолита КН-30, имеет равномерное, достаточно дисперсное распределение ванадия и обладает кислотностью Льюиса и Бренстеда.

Каталитические свойства V/цеолит КН-30 в окислении сахаридов

Эффективность действия приготовленного ванадиевого катализатора, предварительно оценивали в реакциях окисления модельных соединений, таких как ксилоза, глюкоза и ксилан.

Таблица 1. Текстурные и кислотные характеристики образцов цеолита КН-30 и катализатора V/цеолит КН-30

Образец	Количество кислотных центров, мкмоль/г			Средний	S_{yg} (BET),	V _{pore} , см ³ /г	
	Ι	II	сумма	диаметр пор, <u>А</u>	M /1	-	
Цеолит КН-30	331	127	458	3,472	294	0,36	
Катализатор V/цеолит КН-30	343	129	472	3,023	291	0,30	

Table 1. Textural and acidic characteristics of zeolite KH-30 and catalyst V/KH-30 zeolite samples

I – центры Бренстеда

II – центры Льюиса





Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности катализатора V/цеолит КН-30 (а) и карта распределения ванадия по выделенной области (б)

Fig. 3. SEM image of the V/KN-30 zeolite catalyst surface (a) and vanadium distribution map of the selected area (6)

Катализатор показал высокую эффективность в окислении этих соединений до муравьиной кислоты при температуре 150 °C. Максимальный выход МК (56,5 % мас.) был получен при каталитическом окислении ксилозы.

Для получения МК предложено использовать в качестве доступного и недорогого субстрата раствор сахаридов, полученных экологически безопасным методом – гидротермальной деполимеризацией гемицеллюлоз древесины осины при температуре 180 °C, гидромодуле 20 и продолжительности 5 мин. Предварительные опыты показали, что при увеличении продолжительности гидротермальной обработки до 10–60 минут происходит заметное снижение содержания сахаридов в растворе и увеличение содержания растворенного лигнина.

Методами ВЭЖХ и ГПХ установлено, что в выбранных условиях гидротермальной обработки гемицеллюлозные полисахариды деполимеризуются с преимущественным образованием олигомерных сахаридов (табл. 2).

Как следует из приведенных в табл. 3 данных, в процессе гидротермальной обработки из древесины удаляется 23,5 % мас. гемицеллюлоз.

Данные о влиянии температуры на выход продуктов окисления гемицеллюлозных олигосахаридов в присутствии катализатора V/цеолит КН-30 приведены в табл. 4.

Очевидно, кислотные центры катализатора V/цеолит КН-30 осуществляют деполимеризации гемицеллюлозных олигосахаридов до моносахаридов. Затем моносахариды

Таблица 2. Состав и относительное содержание водорастворимых продуктов гидротермальной обработки древесины осины при 180 °C

Table 2. The composition and relative content of water-soluble products of hydrothermal treatment of aspen wood at 180 $^{\circ}\mathrm{C}$

Содержание, % отн. *							
ксилоза	арабиноза	манноза	галактоза	глюкоза	высокомолекулярные фрагменты и олигомерные сахариды		
2,3	0,8	0,6	0,5	0,5	91,3		

*- масса всех водорастворимых продуктов принята за 100 %.

T ()	- 32									~	~	
	x	UMUHECVIII	COCTOR	Thepeculii	OCHILLI			THIDDOTE	MAD TI HOU	00	nghotiz	° T.T.
таолица э.			COCIAD	дребесины	осипы	401	n noche	тидротс	JUMAJIDHUM		υαυυικ	. II
1 -				7.1		P 1		· · ·	1			

Устория обработки прересниц	Duwon 0/ *	Химический состав, % *			
эсловия обработки древесины	Быход, 70	Целлюлоза	Лигнин	Гемицеллюлозы	
Исходная	-	50,2	23,2	26,3	
После гидролитической обработки	75,3**	65,6**	31,4**	2,8**	

Table 3	Chemical	composition	of aspen	wood	hefore ar	nd after	hydrothermal	treatment
14010 5.	Chemical	composition	or aspen	woou		iu arter	nyurutnermai	treatment

*-от массы абсолютно сухой древесины; **- от массы обработанной древесины.

Таблица 4. Выход продуктов окисления гемицеллюлозных олигосахаридов в присутствии катализатора V/цеолит КН-30 при различных температурах (продолжительность окисления 5 часов и начальное давление воздуха 3,0 Мпа)

Table 4. The yield of hemicellulose oligosaccharides oxidation products in the presence of catalyst V/KN-30 zeolite at different temperatures (oxidation duration 5 hours and initial air pressure 3.0 MPa)

	Выход, мас.%								
Катализатор	НСООН	CO ₂	Другие побочные продукты	Уксусная кислота	Манноза, ксилоза	Олиго- сахариды			
	Температура 120 °С								
б/к	0,8	1,0	1,2	следы	0,2	96.0			
V/цеолит КН-30	15,4	14.2	4,8 0,8		5,4	59.4			
	Температура 150 °С								
б/к	1,5	1,3	0,7	0,6	0,4	95,5			
V/цеолит КН-30	43,0	32,6	5,7	1.1	отс.	2,4			
Температура 180 °С									
б/к	1,3	80,6	6,8	2,8	следы	4,5			
V/цеолит КН-30	18,6	63,7	7.3	3,5	отс.	отс.			

окисляются на металлических центрах катализатора преимущественно до муравьиной кислоты.

Анализ компонентов реакционной смеси методом ВЭЖХ показал, что при некаталитической конверсии олигосахаридов МК образуется с низким выходом во всем диапазоне температур (табл. 4). В более жестких условиях (180 °C, 5 часов) резко возрастал выход CO₂ и происходила интенсивная деполимеризация олигосахаридов. В присутствии катализатора выход МК существенно возрастал при всех температурах по сравнению с некаталитическим процессом. Максимальный выход МК (43 мас.%) был достигнут при 150 °C в течение 3 часов. Этот выход МК ниже, чем при использовании V-содержащих гетерополикислот [4, 5], но больше, чем в случае гомогенного катализатора метаванадата натрия [12]. Повышение температуры каталитического процесса до 180 °C приводит к снижению выхода МК до 18,6 мас.%. Основным продуктом при этой температуре являлся CO₂, образующийся с выходом 64 мас.%.

При температуре процесса 120 °C кинетическая кривая накопления муравьиной кислоты имеет S-образную форму, чего не наблюдается при более высоких температурах (рис 4*a*). Такое ускорение реакции можно объяснить явлением автокатализа. При температуре 150 °C кинети-



Рис. 4. Кинетические кривые накопления МК и CO₂ в процессе гидролиза-окисления гемицеллюлозных олигосахаридов в присутствии катализатора V/цеолит КН-30 при температурах 120°C (а), 150°C (б) и 180°C (в)

Fig. 4. Kinetic curves of FA and CO_2 accumulation in the process of hydrolysis-oxidation of hemicellulose oligosaccharides in the presence of catalyst V/zeolite KN-30 at temperatures of 120 °C (a), 150 °C (b) and 180 °C (b)

ческие кривые накопления муравьиной кислоты и углекислого газа имели близкий профиль, а селективности по МК и CO₂ достигали 43 мас.% и 57 мас.% соответственно (рис. 4 δ). Кривые накопления муравьиной кислоты и CO₂ при температуре 180 °C имеют аналогичный профиль до 60 минут, а затем кривая накопления CO₂ снижается (рис. 4 δ).

Из полученных кинетических зависимостей накопления муравьиной кислоты были рассчитаны начальные скорости процесса (табл. 5).

Из графика зависимости начальной скорости процесса от температуры в аррениусовых координатах рассчитана наблюдаемая энергия активации (E_a) образования МК, которая составила 83,5 кДж/моль. Полученное значение энергии активации близко к значению энергии активации процессов гидролиза-окисления ксилана (82 кДж/моль) и целлюлозы (78 кДж/моль) для катализатора Co_{0.6}H_{3.8}PMo₁₀V₂O₄₀ [13].

Возможный механизм образования МК при окислении углеводов в кислых водных растворах метаванадата натрия предложен в работах [14–15]. В кислом водном растворе NaVO₃

Таблица 5. Начальные скорости образования МК при различных температурах каталитического процесса гидролиза-окисления гемицеллюлозных олигосахаридов

Table 5. Initial rates of FA formation at different temperatures of the catalytic process of hydrolysis-oxidation of hemicellulose oligosaccharides

Температура процесса, °С	Начальная скорость образования МК, моль/л*с
120	2, 6 x 10 ⁻⁶
150	9, 1 x 10 ⁻⁶
180	13, 9 x 10 ⁻⁶

образуются ионы $VO_2^+(V)$, которые при взаимодействии с углеводным субстратом восстанавливаются кислородом до $VO_2(IV)$ с образованием МК и CO_2 . Восстановленный ванадий (IV) снова окисляется кислородом до $VO_2^+(V)$, и каталитический цикл повторяется.

При оценке стабильности работы катализатора было установлено, что снижение выхода МК не превышало 4 мас.% после пяти каталитических циклов (рис. 1 дополнительных материалов). Однако к седьмому каталитическому циклу выход МК снизился на 7 мас.%. По данным СЭМ снижение активности может быть связано с ростом размера ванадийсодержащих частиц до 80 мкм на поверхности отработанного катализатора (рис. 2 дополнительных материалов).

Образующаяся в процессе окислительного гидролиза гемицеллюлозных олигосахаридов муравьиная кислота легко отделялась от водного раствора методом экстракции диметиловым эфиром по методике [14].

Заключение

Путем пропитки метаванадатом натрия цеолита КН-30 типа ZSM приготовлен бифункциональный катализатор, содержащий 7 % мас. ванадия. По данным методов СЭМ, РФА, БЭТ и ТДП аммиака катализатор имеет равномерное, дисперсное распределение ванадия на носителе и обладает достаточной высокой кислотностью Льюиса и Бренстеда.

Установлены оптимальные условия синтеза муравьиной кислоты с высоким выходом (43 мас.%) при окислительном гидролизе олигосахаридов из гемицеллюлоз осины в присутствии бифункционального катализатора V/цеолит КН-30. Максимальный выход МК и минимальный выход побочных продуктов достигается при температуре 150 °C, начальном давлении воздуха 3,0 МПа и продолжительности процесса 3 часа. Активность катализатора снижается на 7 % после 20 часов его эксплуатации, вероятно, в результате частичной агломерации частиц нанесенного ванадия.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

[1] Fernandez-Rodríguez J., Erdocia X., Alriols M.G., Labidi J. Techno-economic analysis of different integrated biorefinery scenarios using lignocellulosic waste streams as source for phenolic alcohols production. *Journal of Cleaner Production* 2021. 285. 124829.

[2] Liu X., Li S., Liu Y., Cao Y. Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. *Chinese Journal of Catalysis* 2015. 36(9). 1461–1475.

[3] Wölfel R., Taccardi N., Bösmann A., Wasserscheid P. Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen. *Green Chemistry* 2011. 13(10), 2759–2763.

[4] Gromov N. V., Medvedeva T. B., Rodikova Y. A., Pestunov A. V., Zhizhina E. G., Taran O. P. The production of formic acid from polysaccharides and biomass via one-pot hydrolysis-oxidation in the

presence of Mo-VP heteropoly acid catalyst. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2018. 11(1). 56–71.

[5] Zhang J., Sun M., Liu X., Han Y. Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields. *Catalysis Today* 2014. 233. 77–82.

[6] Krogell J., Korotkova E., Eränen K., Pranovich A., Salmi T., Murzin D., Willför S. Intensification of hemicellulose hot-water extraction from spruce wood in a batch extractor – Effects of wood particle size. *Bioresource Technology* 2013. 143. 212–220.

[7] Sukhbaatar B., Hassan E. B., Kim M., Steele P., Ingram L. Optimization of hot-compressed water pretreatment of bagasse and characterization of extracted hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* 2014. 101, 196–202.

[8] Chen Y., Yang Y., Liu X., Shi X., Wang C., Zhong H., Jin F. Sustainable production of formic acid and acetic acid from biomass. *Molecular Catalysis* 2023. 545. 113199.

[9] Hou Y., Niu M., Wu W. Catalytic oxidation of biomass to formic acid using O2 as an oxidant. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2020. 59(39). 16899–16910.

[10] Sjöström E., Alén R. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. 90.

[11] Yushchenko V. Calculation of the acidity spectra of catalysts based on thermoprogrammed desorption of ammonia. *Journal of Physical Chemistry* 1997. 71(4), 628.

[12] Wang W., Niu M., Hou Y., Wu W., Liu Z., Liu Q., Ren S., Marsh K. N. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to formic acid using molecular oxygen. *Green Chemistry* 2014. 16(5), 2614–2618.

[13] Gromov N. V., Taran O. P., Delidovich I. V., Pestunov A. V., Rodikova Y. A., Yatsenko D. A., Zhizhina E. G., Parmon V. N. Hydrolytic oxidation of cellulose to formic acid in the presence of Mo-V-P heteropoly acid catalysts. *Catalysis Today* 2016. 278, 74–8.

[14] Wang W. H., Niu M. G., Hou Y. C., Wu W. Z., Liu Z. Y., Liu Q. Y., Ren S. H., Marsh K. N. Catalytic Conversion of Biomass Derived Carbohydrates to Formic Acid Using Molecular Oxygen. *Green Chem* 2014. 16. 2614–2618.

[15] Niu M.G., Hou Y.C., Ren S.H., Wu W.Z., Marsh K.N. Conversion of Wheat Straw into Formic Acid in NaVO₃-H₂SO₄ Aqueous Solution with Molecular Oxygen. *Green Chem* 2015. 17(1). 453–459 EDN: SWBHED

УДК 622.276; 544.344.9

Synthesis and Study of New Deep Eutectic Solvents on the Principles of Green Chemistry Based on Pentaerythritol, Choline Chloride and Urea

Mekhrob R. Sholidodov*, Lyubov K. Altunina, Anastasiya R. Saidentsal, Vladimir V. Kozlov and Vladimir A. Kuvshinov Institute of Petroleum Chemistry SB RAS (IPC SB RAS) Tomsk, Russian Federation

Received 12.11.2024, received in revised form 21.02.2025, accepted 26.02.2025

Abstract. The paper presents the results of synthesis and investigation of binary and ternary systems of deep eutectic solvents based on pentaerythritol, urea and choline chloride. Investigations of the DES systems by IR spectroscopy allowed to assume the mechanism of donor-acceptor interaction of their components with the formation of a molecular complex. The presence of a large number of hydrogen bonds leads to a decrease in the melting/crystallisation temperature of eutectic DES compositions, which is explained by intermolecular forces and self-association at donor-acceptor interaction of components. This interaction leads to a decrease in the lattice energy between the DES molecules and the destruction of the solid crystal structures of the DES components. As a result, less energy is required to melt the molecules than to melt the individual components.

Keywords: deep eutectic solvents, donor-acceptor interaction, eutectic, phase diagram, two-component and three-component system.

Acknowledgements. The research was carried out within the framework of the project "Initiative Research of Young Scientists" of the Presidential Program of research projects of leading scientists, including young ones, funded by the Russian Science Foundation (Russian Science Foundation No. 23–73–01045).

Citation: Sholidodov M. R., Altunina L. K., Saidentsal A. R., Kozlov V. V., Kuvshinov V. A. Synthesis and Study of New Deep Eutectic Solvents on the Principles of Green Chemistry Based on Pentaerythritol, Choline Chloride and Urea. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 135–146. EDN: SWBHED



[©] 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: sholidodov93@inbox.ru

Синтез и исследование новых глубоких эвтектических растворителей на принципах зеленой химии на основе пентаэритрита, хлорида холина и карбамида

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

Аннотация. В работе представлены результаты синтеза и исследования бинарных и тройной систем глубоких эвтектических растворителей на основе пентаэритрита, карбамида и хлорида холина. Исследования систем ГЭР методом ИК-спектроскопии позволили предположить механизм донорно-акцепторного взаимодействия их компонентов с образованием молекулярного комплекса. Присутствие большого количества водородных связей приводят к снижению температуры плавления/кристаллизации эвтектических составов ГЭР, что объясняется межмолекулярными силами и самоассоциацией при донорно-акцепторном взаимодействии компонентов. Такое взаимодействие приводит к снижению энергии решетки между молекулами ГЭР и разрушению твердых кристаллических структур компонентов ГЭР. В результате этого для плавления молекул требуется меньшая энергия, чем для плавления отдельных компонентов.

Ключевые слова: глубокие эвтектические растворители, донорно-акцепторное взаимодействие, эвтектика, фазовая диаграмма, двухкомпонентная и трехкомпонентная система.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках проекта «Инициативные исследования молодых ученых» Президентской программы научно-исследовательских проектов ведущих ученых, в том числе молодых, финансируемой Российским научным фондом (РНФ № 23–73–01045).

Цитирование: Шолидодов М. Р., Алтунина Л. К., Сайденцаль А. Р., Козлов В. В., Кувшинов В. А. Синтез и исследование новых глубоких эвтектических растворителей на принципах зеленой химии на основе пентаэритрита, хлорида холина и карбамида. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 135–146. EDN: SWBHED

Introduction

Currently, green chemistry has become extremely important due to environmental pollution and health and safety hazards for employees working with chemicals in industry and laboratories. In this context, deep eutectic solvents (DES) have attracted much attention from scientific and industrial communities due to their unique physicochemical properties such as ease of preparation, biodegradability, thermal stability, non-toxicity, etc. They are considered as promising alternatives to traditional organic solvents and ionic liquids. Over the last two decades, deep eutectic solvents have evolved from an interesting laboratory phenomenon to promising solvents widely used in many fields of science.

For the first time, DESs were obtained by Abbott [1–7]. DESs are usually liquids consisting of two, three or more compounds. These compounds can self-combine through hydrogen bonding to

form a eutectic mixture with a melting point lower than that of each individual component [8–10]. The decrease in melting temperature is due to the formation of intermolecular hydrogen bonds between DES molecules to form complex compounds [11–14].

Most of the components for the synthesis of DESs are cheap and readily available. For example, the most commonly used choline chloride is a non-toxic, biodegradable and economical quaternary ammonium salt that can rapidly form DESs with various hydrogen bond donors [15].

The unique chemical properties and application advantages of DES, such as tunable solubility and high chemical stability, make it widely used in various scientific and technological fields such as chemical synthesis, energy storage, pharmaceutical preparation, material modification, substance extraction and so on. Recently, attempts to use DES as a green alternative to surfactant solutions in conventional chemical enhanced oil recovery methods have been reported in the literature.

This study presents the results of synthesis and investigation of new binary DES systems based on pentaerythritol, urea and choline chloride, as well as a ternary system based on these components.

Experimental

For synthesis of new three two-component DESs ("pentaerythritol – choline chloride"; "pentaerythritol – urea" and "choline chloride – urea") and one three-component DES system "pentaerythritol – urea – choline chloride", chemically pure substances were used: pentaerythritol, urea, and choline chloride (Table 1).

Table 1. Physicochemical characteristics of the initial components of DES

Reagents	Chemical formula	Molecular weight, g/mol	Melting point, °C
Pentaerythritol	$C_5H_{12}O_4$	136.0	253.0
Urea	(NH ₂) ₂ CO	60.0	132.5
Choline chloride	C 5H14ONCl	139.5	302.0

In this work, DES systems were investigated: DES based on the binary system of pentaerythritol and choline chloride; DES based on the binary system of pentaerythritol and urea; DES based on the binary system of choline chloride and urea; DES based on the ternary system of pentaerythritol, urea and choline chloride.

Synthesis of binary DES systems ("pentaerythritol – choline chloride", "pentaerythritol – urea", "choline chloride – urea") was carried out as follows: DES components were initially dried in a desiccator to constant weight. Then in a mortar grinded pre-weighed on analytical scales suspensions of components of two-component DES systems in different molar ratios (from 1:10 to 10:1 mole fractions) to complete homogeneity. The obtained mixtures were poured into clean dry flasks and heated on a sand bath with constant stirring until the formation of transparent melts. The flasks with melts were placed in a thermostat heated to 80 °C for 4–6 hours and then cooled to room temperature.

To determine the crystallization temperature in the range from room temperature to 30 °C below zero, the samples were placed in a thermostat (cryostat) filled with a cooling mixture (ethanol) with a temperature 3-5 °C below the expected crystallization temperature.

To determine the presence of hydrogen bonds in the binary and ternary DES systems, infrared spectroscopy was used on a Nikolet 5700 FTIR spectrometer with Raman module (Thermo Electron Corporation, USA). This method is based on the measurement and analysis of the light absorption spectrum in the IR region, which is caused by vibrations of atomic bonds in the molecule.

The solubility of the ternary system "pentaerythritol – urea – choline chloride" was measured by dissolving DES in water until it precipitates, with further incubation of the aqueous solution at a certain temperature, separation of the precipitate and determination of the amount of dissolved substance.

Density of solutions of compositions and formation fluids was determined by pycnometric method and with the help of density meter EASY D 40.

Determination of pH values was carried out using a microprocessor laboratory pH-meter manufactured by HANNA Instruments.

Results and Discussion

According to the method described above in the section "Experimental", binary mixtures of DESs in different molar ratios of components were synthesised and obtained: "pentaerythritol – choline chloride", "pentaerythritol – urea", "choline chloride – urea". The measured melting/crystallization temperatures allowed us to construct phase equilibrium diagrams of binary systems: the dependence of melting (crystallization) temperature on the molar ratio of components.

Fig. 1 show the phase equilibrium diagrams of DES: a - DES based on pentaerythritol and choline chloride; b - DES based on pentaerythritol and urea, as well as c - DES based on choline chloride and urea.

The diagrams show that the binary systems of DES based on "pentaerythritol – choline chloride" (Fig. 1a), "pentaerythritol – urea" (Fig. 1b) and "choline chloride – urea" (Fig. 1c) are characterised by one eutectic point (the lowest point of the solidus line marked with the symbol 'E') (Fig. 1a, b, c).

The melting temperature of the mixture at eutectic points is much lower than the melting temperature of the individual initial components of the mixture (pentaerythritol – 253 °C, choline chloride – 302 °C, urea – 132 °C). Melting/crystallisation temperature for the binary system of DES based on pentaerythritol and choline chloride in the molar ratio of components 50,0 % mol.



Fig. 1. Phase equilibrium diagram of the DES system: a - DES based on pentaerythritol and choline chloride; b - DES based on pentaerythritol and urea; c - DES system based on choline chloride and urea

pentaerythritol and 50,0 % mol. choline chloride is 98 °C, for the binary system of DES based on pentaerythritol and urea in the molar ratio of components 40,0 % mol. pentaerythritol and 60,0 % mol. urea is 96 °C, and for the binary system of DES on the basis of choline chloride and urea in the molar ratio of components 33,0 % mol. choline chloride and 67,0 % mol. urea is 18 °C. The density of the mixtures of binary DES systems is in the range of 1,2158 to 1,2458 g/cm³.

The study of phase equilibrium diagrams of binary DES systems: DES based on pentaerythritol and choline chloride; DES based on pentaerythritol and urea, as well as DES based on choline chloride and urea allowed theoretically calculate the eutectic composition and synthesise the ternary DES system "pentaerythritol – urea – choline chloride" (Fig. 2, Table 2).



Fig. 2. Phase equilibrium diagram of the DES system based on pentaerythritol, urea and choline chloride

Table 2. Physicochemical characteristics of binary and ternary DES systems based on pentaerythritol, urea and choline chloride

DES based on	Hydrogen bond donor	Hydrogen bond acceptor	Ratio of components, % mol.	Solidification/ crystallisation temperature, °C	Density, g/cm ³
Pentaerythritol and choline chloride	Pentaerythritol	Choline chloride	50.0:50.0	98	1.2458
Pentaerythritol and urea	Pentaerythritol	Urea	40.0:60.0	96	1.2346
Choline chloride and urea	Urea	Choline chloride	67.0:33.0	18	1.2158
Pentaerythritol, urea and choline chloride	Pentaerythritol and urea	Choline chloride	27.0:51.5:21.5	14 below zero	1.2387

The ratio of components in such theoretically calculated three-component DES system based on pentaerythritol, urea and choline chloride was 27,0 % mol. of pentaerythritol, 21,5 % mol. of choline

chloride and 51,5 % mol. of urea. Determination of the melting point of the theoretically calculated and synthesised eutectic mixture showed that it is characterised by a lower temperature than the melting point of each of the binary systems of eutectic composition and is 14,5 °C below zero.

The presence of one eutectic point and the absence of other extrema on the solidus line in binary and ternary systems indicates the absence of formation of chemical compounds: the system exists as a mixture of components with donor-acceptor interaction.

Fig. 3–6 show the results of IR spectroscopy study of binary and ternary DES systems and initial DES components.

The IR spectra of DES samples based on the binary systems "pentaerythritol – choline chloride", "pentaerythritol – urea" and "choline chloride – urea" and the ternary system 'pentaerythritol – urea – choline chloride' show that the strongest and widest absorption band is in the region of H–-O and N–-H bond stretching between 3100–3600 cm⁻¹, as shown in Fig. 3–6. This is due to the fact that the primary amide groups in compounds in the initial state (in this case urea) give two narrow bands in this region. When a hydrogen bond is formed, the vibrational frequency decreases and the absorption bands broaden to a single broad band. Other species of amide group (in this paper in choline chloride) in the initial state give only one narrow band in these absorption regions. When a hydrogen bond is formed, the vibrational frequency. When a hydrogen bond is formed, the vibration frequency decreases and the absorption band is formed, the vibrational frequency decreases and the state give only one narrow band in these absorption regions. When a hydrogen bond is formed, the vibrational frequency decreases and the bands broaden [16].

According to the authors [17–18], the absorption bands in the interval 3650–3200 cm⁻¹ characterize the presence of -OH group, and in DES these absorption bands shift to 3500–2500 cm⁻¹. This is due to the fact that during the formation of hydrogen bonding, the bonding strength in the O-H group decreases due to the recoil of electrons, and the absorption bands may shift [19–20]. The stronger the resulting interaction, the lower the frequency of vibrations. The absorption bands of <u>hydroxyl groups</u> (in this work pentaerythritol) formed by <u>hydrogen bonds</u> have an increased width and are shifted to a lower frequency region (3550–3450 cm⁻¹) compared to the original substance (Fig. 3). The shift and broadening of the absorption band in the IR spectra of DESs, which include



Fig. 3. IR spectra of Urea, PER and DES based on Urea-PER

the O-H group, indicates that a strong hydrogen bond was formed between the molecules directly with the O-H group.

Peak shifts at 3442, 1630, 1460, 1090, 1190 and 789 cm⁻¹, which are attributed to O-H, N-H and C+CH₂-O bond stretching (3442, 1690 and 1630 cm⁻¹, respectively), are observed for the binary DES system "urea – pentaerythritol". The peaks at 1460, 1630, 1500 and 783 cm⁻¹ are related to N-H bond breaking, CH₂ bending, C+CH₂-O stretching and C–C valence vibration, respectively.

Fig. 3 shows the IR spectrum of the binary system of DES based on urea and pentaerythritol (PER).

Importantly, in urea- and pentaerythritol-based DESs, the shift of the C+CH₂-O peak and stretching vibrations from 1092 to 1084 cm⁻¹, 1190 to 1180 cm⁻¹, 1320 to 1300 cm⁻¹, and the shift of the N-H peak stretching vibrations from 1450 to 1460 cm⁻¹, 1630 to 1620 cm⁻¹, 1500 to 1510 cm⁻¹, indicates that more stable hydrogen bonds are formed between urea and pentaerythritol [21–22].

Fig. 4 shows the mechanism of donor-acceptor interaction of DESs based on urea and pentaerythritol. As a result of donor-acceptor interaction of components of DES on the basis of urea and pentaerythritol, a molecular complex compound is formed, in which urea is an acceptor of electron pairs of the donor, and pentaerythritol is a donor of electron pairs (Fig. 4).

Fig. 5 shows the IR spectrum of the binary (6 a) DES system based on pentaerythritol and choline chloride (ChCl) and (6 b) of the binary DES system based on urea and choline chloride. From the IR spectrum, it can be seen that the binary DES system based on pentaerythritol and choline chloride can



Fig. 4. Scheme of donor-acceptor interaction of urea- and pentaerythritol-based DES components



Fig. 5. IR spectra of: a – PER, ChCl and DES based on PER–ChCl; b – IR spectra of Urea, ChCl and DES based on Urea-ChCl

show obvious peaks at 3315, 2935, 1479, 1419, 1054, 956, 865 cm⁻¹. The peak at 3315 cm⁻¹ belongs to the O-H stretching vibration.

The peak at 2935 cm⁻¹ belongs to the C-H stretching vibrations. In addition, the peaks at 1479, 1085 and 956 cm⁻¹ belong to CH_2 corner, CH_2CH_2 -O stretching and C-C stretching vibrations in choline chloride, respectively. Also, for the binary DES system based on pentaerythritol and choline chloride, the broadening of the absorption band in the region from 3550 to 3100 cm⁻¹ is observed due to the broadening of the absorption band in choline chloride.

Choline chloride groups belong to quaternary amide groups, and therefore in the initial state in the region from 3250 to 3207 cm⁻¹ give one narrow absorption band. After the formation of hydrogen bonds between the DES molecules, this absorption band broadens from 3500 to 3100cm⁻¹. At the same time, for the binary DES system based on pentaerythritol and choline chloride, a shift in the absorption band is observed (Fig. 5a).

Peaks at 3340, 3210, 1857, 1662, 1437 and 1025 cm⁻¹ are observed for the binary DES system based on urea and choline chloride. The peaks at 3340, 3210, 1617 cm⁻¹ correspond to O-H, N-H and N-H stretching. The peaks displaying stretching vibrations of all redshifts in urea and choline chloride based DESs are in the range of 1662 to 1683 cm⁻¹, 1437 to 1460 cm⁻¹ and 1025 to 1039 cm⁻¹, indicating that a strong hydrogen bond has formed between the components of the DESs [23–24]. Such red shifts have already been described in previous works. Fig. 6 shows that in the initial state urea has two absorption bands, choline chloride – one narrow absorption band, and after the formation of DES, the absorption band of DES based on urea and choline chloride in the region from 3600 to 3100 cm⁻¹ indicates the formation of a large number of hydrogen bonds between DES molecules (Fig. 5a). This will lead to the formation of molecular complexes (Fig. 6 and 7).

Fig. 6 shows the mechanism of donor-acceptor interaction between pentaerythritol-based DESs and choline chloride, which results in the formation of a molecular complex in which choline chloride is the hydrogen bond acceptor and PER is the hydrogen bond donor (Fig. 7).

The results show that a large number of hydrogen bonds are present in DESs based on urea and choline chloride. This indicates that due to the donor-acceptor interaction of urea and choline chloride



Fig. 6. Scheme of donor-acceptor interaction of DES components based on pentaerythritol and choline chloride



Fig. 7. Scheme of donor-acceptor interaction of urea and choline chloride based DES components



Fig. 8. IR spectra: Urea-ChCl; ChCl-PER; PER-Urea; PER-Urea-ChCl

based DES components, a molecular complex with low solidification temperature is formed (Fig. 7). In DESs based on urea and choline chloride, the latter is an acceptor and urea is a donor of hydrogen bonds.

Fig. 8 shows the IR spectrum of the ternary DES system based on pentaerythritol, urea and choline chloride.

In the IR spectrum of DES based on the ternary system "pentaerythritol – urea – choline chloride" peaks similar to those in the double systems are observed. Fig. 8 shows that the more components in the DES, the more the absorption peak widens in the region from 3600 to 3100 cm⁻¹. This indicates that a large number of strong hydrogen bonds (O–-H-O, O–-H-L, etc.) were formed in DES based on the ternary system "pentaerythritol – urea – choline chloride". At the same time, hydrogen bonds will lead to a decrease in the stability of the crystal lattice between the DES components. Consequently, even a small thermal energy is sufficient to overcome the lattice energy and destroy the solid crystal structure


Fig. 9. Scheme of donor-acceptor interaction of DES components based on pentaerythritol, urea and choline chloride

of the components. This will result in a lower melting/crystallization temperature in the eutectic DES composition compared to the original components. The ternary DES system based on pentaerythritol, urea and choline chloride is a witness to this. As follows from IR spectra in the ternary system of DES based on pentaerythritol, urea and choline chloride there is a large number of hydrogen bonds. In this system, choline chloride acts as an acceptor of hydrogen bonds in relation to the donors – urea and pentaerythritol.



Fig. 10. Phase equilibrium diagram of the ternary system based on DES "pentaerythritol – urea – choline chloride" and water

Fig. 9 shows the donor-acceptor interaction mechanism of the DES components based on pentaerythritol, urea and choline chloride.

As a result of the phase equilibrium diagram study based on the ternary system of DES and water, it is shown that depending on the concentration of the ternary system of DES based on pentaerythritol, urea and choline chloride in aqueous solution, the solidification temperature decreases to 28.5 °C below zero (Fig. 10).

The obtained DES system "pentaerythritol – urea – choline chloride" can be the basis for chemical oil displacing composition with low pour point, the creation of which will be the next step of research.

Conclusion

Binary and ternary DES systems "pentaerythritol – choline chloride", "pentaerythritol –urea", "choline chloride – urea" and "pentaerythritol – urea – choline chloride" were synthesised and the coordinates of eutectic points were determined. The results of the study of IR spectra of binary and ternary systems of DESs based on pentaerythritol, urea and choline chloride showed that in all DESs there are a large number of hydrogen bonds. These bonds lead to a decrease in the melting/ crystallization temperature in DES systems. The decrease in the melting/crystallization temperature of DES is explained by intermolecular forces and self-association in donor-acceptor interactions between components, which leads to a decrease in the lattice energy between DES molecules with the destruction of solid crystal structures of DES components. As a result, less energy is required to melt molecules than to melt individual components. By changing the structure and ratio of components in DESs, they can change their properties such as viscosity, density, melting point, hydrophobicity, etc. Consequently, their properties can be easily adapted and customized for different purposes.

References

[1] Xu P., Zheng G.-W., Zong M.-H., Li N., Lou W.-Y. Recent progress on deep eutectic solvents in biocatalysis. *Bioresour. Bioprocess. 2017.* 4, article number: 34.

[2] Khandelwal S., Tailor Y.K., Kumar M. Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/catalyst systems in organic transformations. *J. Mol. Liq. 2016.* 215, 345–386.

[3] Radosevic K., Cvjetko Bubalo M.C., Srček V.G, Grgas D., Dragicevic T.L., Redovnikovic I.R. Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents. *Ecotoxicol. Environ. Saf. 2015.* 112, 46–53.

[4] Halder A.K., Cordeiro M.N.D. Probing the environmental toxicity of deep eutectic solvents and their components: an in silico modeling approach. *ACS Sustainable Chem. Eng. 2019.* 7, 10649–10660.

[5] Alomar M.K., Alsaadi M.A., Hayyan M., Akib S., Ibrahim R.K., Hashim M.A. Lead removal from water by choline chloride based deep eutectic solvents functionalized carbon nanotubes. *J. Mol. Liq. 2016.* 222, 883–894.

[6] Pollet P., Davey E. A., Urena-Benavides E.E., Eckert C. A., Liotta C. L. Solvents for sustainable chemical processes. *Green Chem. 2014.* 16, 1034–1055.

[7] Altunina L.K., Stasyeva L.A., Kuvshinov V.A., Sholidodov M.R., Kozlov V.V., Kuvshinov I.V. Acid Oil-Displacing Composition of Prolonged Action Based on Deep Eutectic Solvents. *Chemistry for Sustainable Development 2023.* 31, 135–147.

[8] Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 2014. 114, 11060–11082.

[9] Cheng H. Y., Liu C. Y., Zhang J. J., Chen L. F., Zhang B. J., Qi Z. W. Screening deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel based on COSMO-RS model. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* 2018. 125, 246–252.

[10] Delgado N., Larriba M., Navarro P., Rigual V., Ayuso M., Garcia J., Rodriguez F. Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis. *Journal of Molecular Liquids* 2018. 260, 37–43.

[11] Chandran D., Khalid M., Walvekar R. et al. Deep eutectic solvents for extractiondesulphurization: A review J. Mol. Liq. 2019. 275, 312–322. DOI:10.1016/j.molliq.2018.11.051.

[12] Tajmir F., Roosta A. Solubility of cefixime in aqueous mixtures of deep eutectic solvents from experimental study and modeling. *J. Mol. Liq.* 2020. 303 112636. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112636

[13] Krishnan A., Gopinath K. P., Vo D. V.N. et al. *Ionic liquids, deep eutectic solvents and liquid polymers as green solvents in carbon capture technologies: a review. J. Arun Environ. Chem. Lett.* 2020. 18, 2031–2054. DOI: 10.1007/s10311–020–01057-y.

[14] Zhang Y., Ji X., Lu X. Choline-based deep eutectic solvents for CO₂ separation: review and thermodynamic analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. 97, 436–455. DOI: 10.1016/j. rser.2018.08.007.

[15] Delgado-Mellado N., Larriba M., Navarro P., Rigual V., Ayuso M., García J., Rodríguez F. Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA FTIR-ATR analysis. *Journal of Molecular Liquids* 2018. 260, 37.

[16] Pretsch E., Bühlmann F., Affolter K. Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data. Transl. from Engl. by B.N. Tarasevich. Binom. Laboratory of Knowledge, 2006. 251–318. ISBN 5–94774–572–0.

[17] Hydrogen bonding. Ed. Sokolov N. D., Chulanovsky V. M. Moscow: Nauka, 1964. 340 p.

Slivkin A. I. Functional analysis of organic drug substances. Voronezh: Voronezh State University, 2007. 426.

[18] Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV-, IR- and NMR spectroscopy in organic chemistry. B. Application of UV-, IR- and NMR-spectroscopy in organic chemistry. Moscow, 1971. 264.

[19] Little L. Infrared spectra of adsorbed molecules. Ed. Lygin V.I. M.: Mir, 1969. 514.

[20] Pandey A., Pandey S. Solvatochromic probe behavior within choline chloride-based deep eutectic solvents: effect of temperature and water. J. Phys. Chem. B. 2014. 118, 14652–14661.

[21] Wang S., Peng X., Zhong L. et al. Choline chloride/urea as an effective plasticizer for production of cellulose films. *Carbohydr. Polym.* 2015. 117, 133–139.

[22] Park J.H., Oh K.W., Choi H.-M. Preparation and characterization of cotton fabrics with antibacterial properties treated by crosslinkable benzophenone derivative in choline chloride-based deep eutectic solvents. *Cellulose* 2013. 20, 2101–2114.

[23] Yue D.Y., Jia Y.Z., Yao Y. et al. Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea. *Electrochim. Acta*. 2012. 65, 30–36.

EDN: RUEBEC

УДК 546.05

Effect of Alkaline Precipitation Parameters on the Properties of Magnetic NiFe₂O₄ Nanoparticles for Therapeutic Applications

Diana I. Nemkova^{*a}, Svetlana V. Saikova^{a, b}, Anton E. Krolikov^a and Anastasiya A. Marchenko^a

^aSiberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation ^bInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS" Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 17.12.2024, received in revised form 21.02.2025, accepted 27.02.2025

Abstract. In this paper, alkaline precipitation of iron and nickel ions has been used to obtain ferrimagnetic NiFe₂O₄ nanoparticles of homogeneous size and morphology, with low values of coercivity and remanent magnetization. Using the fractional factorial design (FFD 2^{7-4}) the optimal synthesis parameters were determined: C(Ni(NO₃)₂) = 0,4 M, C(Fe(NO₃)₃) = 0,8 M, C(NaOH) = 1 M, n(CTAB)/n(Ni²⁺+ Fe³⁺) = 1/60, pH = 10, temperature 25 °C, duration 5 min, volume of 0.1 M tartaric acid – 1 ml. The obtained samples were characterized by X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, photon correlation spectroscopy. Optical and magnetic properties of the synthesized nickel ferrite have been studied. It is shown that the magnetic properties of nickel ferrite particles can be tuned by controlling their size through the selection of the reaction parameters. Under optimal conditions, NiFe₂O₄ nanoparticles with an average size of 18,0 ± 0,8 nm and saturation magnetization 35 emu/g, residual magnetization 6,3 emu/g, coercivity 167 Oe were obtained. The particles are suitable for therapeutic applications.

Keywords: nanoparticles, synthesis, nickel ferrite, alkaline deposition, ferrimagnetism.

Acknowledgements. he equipment of the FITC KSC SB RAS and the Center for Collective Use of the Siberian Federal University was used in the work. The work was carried out with partial financial support within the framework of the implementation of the draft state assignment FWES-2021–0014. The authors would like to thank Dmitry Anatolyevich Velikanov (L. V. Kirensky Institute of Physics SB RAS) for studying the magnetic properties of the samples.

[©] 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: diana.nemkova@bk.ru

Citation: Nemkova D. I., Saikova S. V., Krolikov A. E., Marchenko A. A. Effect of Alkaline Precipitation Parameters on the Properties of Magnetic NiFe₂O₄ Nanoparticles for Therapeutic Applications. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 147–157. EDN: RUEBEC



Влияние реакционных параметров щелочного осаждения на свойства магнитных терапевтических наночастиц NiFe₂O₄

Д.И. Немкова^а, С.В. Сайкова^{а, б}, А.Е. Кроликов^а, А.А. Марченко^а

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

Аннотация. В данной работе для получения однородных по размеру и морфологии ферримагнитных наночастиц NiFe₂O₄ с низкими значениями коэрцитивной силы и остаточной намагниченности использовался метод щелочного соосаждения ионов железа и никеля. Методом дробного факторного эксперимента (ДФЭ 2⁷⁻⁴) – 1/16 реплики полного факторного эксперимента – определены оптимальные параметры синтеза, обеспечивающие получение монофазного продукта с узким распределением частиц по размерам: $C(Ni(NO_3)_2) = 0.4 \text{ M}, C(Fe(NO_3)_3) = 0.8 \text{ M},$ $C(NaOH) = 1 M, n(ЦТАБ)/n(Ni^{2+}+Fe^{3+}) = 1/60, pH = 10, температура 25 °C, продолжительность$ синтеза 5 мин, объём 0,1 М винной кислоты – 1 мл. Полученные в работе образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, фотонной корреляционной спектроскопии. Изучены оптические и магнитные свойства синтезированного феррита никеля. Показано, что магнитные свойства частиц феррита никеля можно настраивать, контролируя их размер подбором реакционных параметров синтеза. В оптимальных условиях получены нанокристаллиты NiFe₂O₄, имеющие средний размер $18,0 \pm 0,8$ нм и обладающие характеристиками, позволяющими использовать их как магнитные терапевтические частицы: намагниченность насыщения 35 эму/г, остаточная намагниченность 6,3 эму/г, коэрцитивная сила 167 Э.

Ключевые слова: наночастицы, синтез, феррит никеля, щелочное осаждение, ферримагнетизм.

Благодарности. В работе использовано оборудование ФИЦ КНЦ СО РАН и Центра коллективного пользования СФУ. Работа проводилась при частичной финансовой поддержке в рамках реализации проекта гос. задания FWES-2021–0014.

Авторы благодарят Дмитрия Анатольевича Великанова (Институт физики им. Л.В. Киренского CO PAH) за исследование магнитных свойств образцов.

Цитирование: Немкова Д.И., Сайкова С.В., Кроликов А.Е., Марченко А.А. Влияние реакционных параметров щелочного осаждения на свойства магнитных терапевтических наночастиц NiFe₂O₄. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 147–157. EDN: RUEBEC

Введение

Развитие нанотехнологий привело к прогрессу в лечении различных заболеваний. В частности, использование ферро-, ферримагнитных или суперпарамагнитных наночастиц на основе оксидов железа позволяет контролировать транспорт лекарственных препаратов в теле человека, а также точечно воздействовать на определенные участки в организме [1]. К основным преимуществам метода «адресной доставки» относят значительное уменьшение токсического действия препаратов на другие органы и системы организма, возможность направлять и удерживать в определенном месте наночастицы с лекарством при помощи магнитного поля, визуализировать органы и ткани тела методами магнитно-резонансной томографии [2]. Важным свойством магнитных наночастиц является возможность осуществлять их локальный нагрев высокочастотным магнитным полем для инициации механизма десорбции/декапсулирования лекарственных агентов или для проведения магнитной гипертермии [3].

Магнитные наночастицы, используемые в терапевтических целях, для прохождения клеточных мембран должны иметь средний размер (не более 50–70 нм) и низкую токсичность. С целью снижения возможного токсичного воздействия магнитной фазы, повышения ее физико-химической устойчивости и биосовместимости их инкапсулируют или помещают в биоинертные матрицы (различные органические соединения или полимеры, в том числе природного происхождения) [4].

Преимущество использования суперпарамагнитных частиц в системах адресной доставки заключается в уменьшении их агрегирования в отсутствии магнитного поля за счёт нулевого значения остаточной намагниченности, однако для них характерна невысокая мощность магнитного воздействия, что усложняет перенос и удерживание частиц в непосредственной близости от целевого объекта, особенно при воздействии кровотока [5]. С этой точки зрения удобнее использовать в терапевтических целях наночастицы магнитомягких ферримагнетиков с низкими, но не нулевыми значениями коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, которые обеспечивают легкость магнитного управления при незначительной агломерации частиц в отсутствии магнитного поля [6]. К таким материалам относят, в частности, феррит никеля, наночастицы которого обладают различными магнитными свойствами в зависимости от их размера, структуры и морфологии.

Эти свойства зависят от способа получения частиц, поэтому важно выбрать наиболее подходящий метод синтеза. Существуют различные подходы к получению NiFe₂O₄, среди которых самыми распространёнными являются: твердофазный [7], золь-гель [8], сольвотермальный [9], анионообменный [10], борогидного осаждения [11], а также метод щелочного осаждения [12–15].

Несмотря на трудоёмкую стадию промывки осадка с целью удаления избытка осадителя, многие авторы отдают предпочтение методу щелочного осаждения вследствие его лёгкой реализуемости и хорошего смешения компонентов в продукте, что позволяет снизить температуру прокаливания. Варьируя условия осаждения и температурной обработки, можно получить частицы с различными размерами, однако зачастую возникает проблема синтеза монофазного материала, содержащего однородные частицы. Целью данной работы являлось определение оптимальных реакционных параметров щелочного соосаждения для получения однородных ферримагнитных наночастиц феррита никеля, имеющих низкие значения остаточной намагниченности и коэрцитивной силы, подходящие для терапевтического применения, а также изучение физических свойств полученного материала.

Материалы и методы

В работе были использованы следующие реактивы: бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ, PanReac AppliChem, 99 %), винная кислота, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O и NaOH (все хч, "Химреактивснаб").

Для получения наноразмерных частиц NiFe₂O₄ в смеси растворов нитрата никеля (II) (V = 10 мл, C = 0,2÷0,4 M) и железа (III) (V = 10 мл, C = 0,4÷0,8 M) растворяли навеску бромида цетилтриметиламмония (n(CTAB)/n(Ni²⁺ + Fe³⁺) = 1/20 ÷ 1/60), затем по каплям добавляли раствор NaOH (C = 1÷4 M), осаждение вели 5 ÷ 30 мин при температуре 25 ÷ 60 °C. Образовавшийся осадок промывали водой, высушивали в течение 2 ч при температуре 110 °C и прокаливали в течение 3 ч при температуре 650 °C. В некоторых опытах к исходному раствору железа (III) (10 мл) добавляли 1 мл 0,1 М винной кислоты. Методы исследования физикохимических характеристик и свойств наночастиц подробно описаны в Дополнительных материалах.

Результаты и обсуждение

Оптимизация условий получения наночастиц феррита никеля

В данной работе с целью синтеза близких по размеру и морфологии ферримагнитных наночастиц феррита никеля, подходящих для терапевтических приложений, был проведён поиск оптимальных реакционных параметров, для чего применили метод дробного факторного эксперимента (ДФЭ 2⁷⁻⁴) – 1/16 реплики полного факторного эксперимента – позволяющий при существенном уменьшении числа опытов получить регрессионную модель, описывающую влияние на целевую функцию сразу семи факторов, характеризующих условия процесса.

В качестве целевой функции математической модели использовали гидродинамический диаметр частиц феррита никеля ($d_{rидp}$, нм), определенный методом фотонной корреляционной спектроскопии (данный метод является прямым методом определения размера частиц, а также менее материально затратным по сравнению с электронной микроскопией). В качестве независимых переменных выбрали следующие факторы (X_1 - X_7): молярные концентрации ионов Ni²⁺, Fe³⁺ (C); NaOH (C_{NaOH}); отношение количества моль ЦТАБ к количеству моль ионов металлов ($n(\text{ЦТАБ}) / n(\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$); pH осаждения; температура (T) и продолжительность (τ) синтеза; объем винной кислоты (V_{C4H4O3}). Значения независимых переменных и уровни их варьирования приведены в табл. S1.

В работе использовалась стандартная матрица планирования ДФЭ 2⁷⁻⁴ (табл. S2), знаки «+» и «-» в которой соответствуют верхнему и нижнему уровню варьирования данного фактора. При реализации ДФЭ провели три серии по 8 опытов, по результатам которых определили средние значения частных откликов (d_i, табл. S2), оценили ошибку воспроизводимости (дисперсию) каждого опыта. Обработка результатов велась в соответствии с [16]. Статистиче-

ский анализ результатов эксперимента проводили в программе STATISTICA DOE. Среднюю квадратичную ошибку и доверительный интервал определяли при вероятности, равной 0,95. В ходе анализа подтвердили однородность выборочных дисперсий, определили коэффициенты регрессии и порог их значимости ($\Delta = 6$).

На основании полученных данных вывели математическую модель, описывающую зависимость гидродинамического диаметра частиц от исследованных факторов (все факторы оказались значимыми):

$$d_{\text{гидр.}} = 413 - 8X_1 + 13X_2 + 42X_3 - 12X_4 - 11X_5 + 11X_6 + 25X_7.$$
(1)

В наибольшей степени на гидродинамический диаметр полученных частиц влияют количество бромида цетилтриметиламмония (X₃) и объём винной кислоты (X₇). ЦТАБ использовали с целью стерической стабилизации коллоидной системы и получения более мелких и однородных зародышей твердой фазы [17]. Однако увеличение его количества привело к росту размера частиц, что, вероятно, связано с флокуляцией зародышей, вызываемой адсорбцией молекул высокомолекулярного соединения на поверхности нескольких частиц. Для формирования прекурсоров феррита никеля, имеющих стехиометрический состав, необходимо снизить скорость осаждения гидроксида железа [18], чего добивались, уменьшая активность ионов Fe³⁺ добавлением винной кислоты (H₂Tart), образующей с ионами Fe³⁺ в условиях осаждения комплексы средней силы (pK([Fe(OH)(Tart)]) = 11,86). Никель (II) также образует с тартрат-ионами комплекс (pK = 5,42 [19]), однако он гораздо менее устойчив, чем комплекс железа. Как показала регрессионная модель, присутствие в системе винной кислоты не только обеспечило стехиометрию продукта, но и способствовало уменьшению диаметра частиц феррита никеля.

Меньшее влияние на гидродинамический диаметр NiFe₂O₄ оказывали концентрации реагентов, pH, температура и продолжительность синтеза. Влияние этих факторов закономерно: меньшие кристаллиты формировались при более высоких концентрациях солей и небольшом времени синтеза, недостаточным для завершения процесса оствальдовского созревания.

В результате анализа полученной математической модели определили оптимальные реакционные параметры синтеза наночастиц феррита никеля методом щелочного соосаждения: $(C(Ni(NO_3)_2) = 0,4 \text{ M}, C(Fe(NO_3)_3) = 0,8 \text{ M}, C(NaOH) = 1 \text{ M}, n(\PiTAF)/n(Ni^{2+}+Fe^{3+}) = 1/60, pH = 10,$ температура 25 °C, продолжительность синтеза 5 мин, объём 0,1 М винной кислоты – 1 мл). Эксперимент, проведенный в указанных условиях, позволяет говорить о практически полном осаждении исходных солей и получении прекурсора состава, соответствующего стехиометрии феррита (концентрации ионов Ni²⁺ и Fe³⁺ в маточных растворах после проведения синтеза не превышали 10^{-6} моль/л).

На термограмме полученного осадка (рис. 1*a*, кривая ТГ) отчетливо видны 3 стадии разложения прекурсора: первая (до 200 °C) обусловлена удалением молекулярно-сорбированной воды, а также, вероятно, частичной потерей химически связанной воды исходных гидроксидов; вторая стадия (200–350 °C) характеризуется активным разложением гидроксидов, а также гидроксо-тартратных комплексов; выше 400 °C разлагаются примесные нитрат-ионы. По данным термического анализа, для термообработки выбрали температуру, соответствующую окончанию процессов разложения прекурсора – 650 °C, и время 3 ч.



Рис. 1. Результаты термического исследования прекурсора феррита никеля (а); дифрактограмма (б); микрофотография ПЭМ (в) и диаграмма распределения по размерам (г) наночастиц феррита никеля, полученного в оптимальных условиях

Fig. 1. Results of thermal study of nickel ferrite precursor (a); diffraction pattern of X-rays (6); micrograph TEM (B) and particle size distribution (r) for nickel ferrite obtained under optimal conditions

Гидродинамический диаметр частиц, синтезированных в оптимальных условиях, составил 222±15 нм, а их дзета-потенциал равен –14,6 мВ, что свидетельствует об умеренной электростатической стабилизации гидрозолей, вероятно, вызванной адсорбцией ОН-ионов. Как известно, гидродинамический диаметр обычно больше, чем реальный размер частицы, что связано с «налипанием» электрического дипольного слоя на поверхность диспергированной частицы при её движении в жидкой среде. Для определения реального размера частиц использовали методы РФА и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). По данным рентгенофазового анализа, образец является чистофазным ферритом никеля (рис. 16). Размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Шеррера (Дополнительные материалы (1)) для трёх наиболее интенсивных рефлексов (<30,33>; <35,73>; <43,43>), составил 20 ± 2 нм. По данным ПЭМ (рис. 1 ϵ), частицы NiFe₂O₄ имеют морфологию, близкую к сферической, а их распределение по размерам (рис. 1 ϵ) подчиняется закону Гаусса. Средний размер частиц 18,0 ± 0,8 нм.

Оптические и электронные свойства

Для изучения оптических и электронных свойств NiFe₂O₄ использовали гидрозоль наночастиц. На ЭСП (рис. 2*a*) наблюдается широкая область поглощения в интервале от 300 до 700 нм с максимумом при 325 нм, связанная с тремя разрешенными для ионов никеля (II) в октаэдрическом окружении электронными переходами (${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{2g}({}^{3}F)$, ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{g}({}^{3}F)$, ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{g}({}^{3}F)$, ${}^{3}A_{2g} \rightarrow {}^{3}T_{g}({}^{3}F)$ [20]). Полученные спектры хорошо согласуются с опубликованными ранее [21–22]. Для оценки ширины запрещенной зоны Еg феррита никеля ЭСП в области 200–700 нм обработали в координатах



Рис. 2. Электронный спектр поглощения (а); графики Тауца для определения ширины запрещенной зоны феррита никеля: прямой переход (б) и непрямой переход (в)

Fig. 2. Electronic absorption spectra (a); Tauc plot for (6) direct and (B) indirect band gap energies of nickel ferrite nanoparticles

Тауца для прямых (зависимость (α hv)² = f(hv)) и непрямых ((α hv)^{1/2} = f(hv)) оптических переходов (рис. 2*6*, *в*). Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны (2,3 эВ для прямого перехода) и 0,4 эВ (для непрямого перехода) совпадают с некоторыми литературными данными. Следует отметить, что представленные в литературе экспериментально найденные значения Eg для NiFe₂O₄ лежат в широком интервале (от 0,9 до 5 эВ), что, как сообщают М. Meinert и G. Reiss [23], связано с тем, что обычно используемые для определения ширины запрещенной зоны графики Тауца не подходят для этого материала вследствие особенностей его зонной структуры (верх валентной зоны в основном представлен состояниями Ni и O, а низ зоны проводимости – состояниями Fe и O, волновые функции которых не перекрываются). Эти особенности электронного строения феррита никеля приводят к образованию при поглощении света нестабильных пространственно разделенных электрон-дырочных пар (экситонов Ванье-Мотта) с низкой энергией связи, а, следовательно, с коротким временем жизни, вследствие чего чистый NiFe₂O₄ едва ли будет хорошим фотокатализатором, несмотря на подходящую величину Eg.

Магнитные свойства

Как известно, намагниченность NiFe₂O₄ обусловлена ионами Ni²⁺ в октаэдрических позициях (μ =2,83 мБ), тогда как спины ионов Fe³⁺ (μ =5,92 мБ), равномерно распределенных



Рис. 3. Зависимость намагниченности наночастиц феррита никеля, полученного в оптимальных условиях, от величины приложенного магнитного поля

Fig. 3. The magnetization function of nickel ferrite nanoparticles obtained under optimal conditions depends on the magnitude of the magnetic field

между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями, взаимодействуют антиферромагнитно [24]. Удельные кривые намагничивания полученных наночастиц при 300 К типичны для магнитомягкого материала и указывают на гистерезисный ферримагнетизм (рис. 3). Намагниченность насыщения (Ms), остаточная намагниченность (Mr) и коэрцитивная сила (Hc) составили 35 эму/г, 6,3 эму/г и 167 Э соответственно. Уменьшение величины Ms по сравнению с объемным материалом (57 эму/г) [24, 25] характерно для наноматериалов и связано с нарушением магнитного порядка в поверхностном слое частиц, в котором магнитные моменты атомов проявляют спин-стекольное поведение [26]. Как правило, толщина этого слоя («мертвый» слой) составляет доли нанометра (одна-две постоянных решетки), и при размере частиц несколько нанометров это может приводить к значительному снижению намагниченности насыщения.

В табл. S3 представлены полученные в данной работе, а также приведенные в литературе значения Ms, Mr и Hc, демонстрирующие их широкую вариабельность в зависимости от использованного метода синтеза и условий термообработки прекурсоров. В частности, увеличение температуры прокаливания способствует миграции ионов железа из тетраэдрических в вакантные октаэдрические позиции, что приводит к возрастанию намагниченности нанокристаллов. Кроме того, наблюдается сильная зависимость магнитных свойств от размера зерна, что обычно объясняется изменениями обменного взаимодействия между тетраэдрическими и октаэдрическими подрешетками [24]. Однако для наночастиц ферритов следует учитывать и другие явления: сверхобменное взаимодействие (через мостиковый атом кислорода), магнитокристаллическую анизотропию, перекос вращения спинов (отклонение спина на небольшой угол от оси вращения) и проч. [24, 26].

С другой стороны, изменение Нс и Мг с размером частицы можно объяснить на основе доменной структуры [26-27]. При уменьшении размера многодоменной частицы подвижность доменных стенок сильно уменьшается, в частности, вследствие их взаимодействия с магнитными несовершенствами материала (дефектами кристаллической решетки), что приводит к росту коэрцитивной силы. При достижении частицей однодоменного размера (критический размер D_{cr}) её коэрцитивная сила становится максимальной – Нс_{max}. При дальнейшем уменьшении размера частиц < D_{cr} происходит снижение коэрцитивной силы и остаточной намагниченности, а также (при достижении характерного размера d_s) переход вещества в однодоменное суперпарамагнитное состояние. В работе [25] произведен приблизительный расчет величин Dcr и ds для NiFe₂O₄, которые составили 151 и 25,7 нм соответственно. На основании данных табл. S3 построены зависимости коэрцитивной силы (рис. S1 a) и остаточной намагниченности (рис. S1 б) феррита никеля от размера его частиц, которые подтверждают рассчитанные значения $D_{cr} \approx 100-150$ нм и ds ≈ 20 нм. При уменьшении размера зерна ниже критического наблюдается резкое снижение остаточной намагниченности наноматериала, что позволяет управлять магнитными свойствами частиц феррита никеля, контролируя их размер подбором условий химического соосаждения.

Заключение

В данной работе для получения магнитных терапевтических наночастиц феррита никеля использовался простой, быстрый и легко масштабируемый подход – щелочное соосаждение ионов Fe³⁺ и Ni²⁺. Методом математического планирования и обработки результатов эксперимента (ДФЭ 2^{7-4}) изучено влияние реакционных параметров на размер образующихся наночастиц и подобраны оптимальные условия, в которых, по данным рентгенофазового анализа, получен чистофазный феррит никеля. Установлено, что наночастицы, синтезированные в оптимальных условиях, отличаются однородностью фазового и гранулометрического состава, имеют близкую к сферической форму и средний размер 18,0 ± 0,8 нм.

Ширина запрещенной зоны образца составила 2,3 эВ для прямого перехода и 0,4 эВ для непрямого перехода. Показано, что синтезированные наночастицы NiFe₂O₄ обладают низкой коэрцитивной силой (167 Э), характерной для магнитомягких материалов, и M_s ~35 эму/г. Определенные значения остаточной намагниченности (6,3 эму/г) и коэрцитивной силы позволяют рассматривать полученные частицы феррита никеля как перспективный материал для терапевтического применения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

[1] Goranov V. Biomaterials functionalized with magnetic nanoparticles for tissue engineering: Between advantages and challenges. *Biomaterials and Biosystems* 2024. 15, 100100.

[2] Tudisco C., Cambria M. T., Sinatra F. Multifunctional magnetic nanoparticles for enhanced intracellular drug transport. *Journal of Materials Chemistry B* 2015. 3(20), 4134–4145.

[3] Mozhdehbakhsh Mofrad Y., Asiaei S., Shaygani H., Salehi S.S. Investigating the effect of magnetic field and nanoparticles characteristics in the treatment of glioblastoma by magnetic hyperthermia method: An in silico study. *Results in Engineering* 2024. 23, 102473.

[4] Li Y., Gao N. Decorated of silver nanoparticles over Arabic gum modified magnetic nanoparticles: Evaluation of its antioxidant and its therapeutic effects on cervical cancer. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2024. 9(4), 100774.

[5] Rarokar N., Yadav S., Saoji S. Magnetic nanosystem a tool for targeted delivery and diagnostic application: Current challenges and recent advancement. *International Journal of Pharmaceutics: X.* 2024. 7, 100231.

[6] Martinson K.D., Cherepkova I.A., Panteleev I.B., Popkov V.I. Single-Step Solution-Combustion Synthesis of Magnetically Soft NiFe₂O₄ Nanopowders with Controllable Parameters. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 2019. 28(4), 266–270.

[7] Kurtan U., Güngüneş H., Sözeri H., Baykal A. Synthesis and characterization of monodisperse NiFe₂O₄ nanoparticles. *Ceramics International* 2016. 42(7), 7987–7992.

[8] Mana R. Physical Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles at different annealing temperature prepared by Sol-Gel Technique. *Materials Today: Proceedings* 2019. 18, 1753–1759.

[9] Zhang S. Jiang W., Li Y., Yang X., Sun P., Liu F., Yan X., Gao Y., Liang X., Ma Jn, Lu G. Highlysensitivity acetone sensors based on spinel-type oxide (NiFe₂O₄) through optimization of porous structure. Sensors and Actuators B: Chemical 2019. 291, 266–274.

[10] Saikova S.V., Nemkova D.I., Pikurova E.V., Samoilo A.S. Anion-Exchange Resin Precipitation of Nickel Ferrite Nanopowders Modified by Plasmonic Particles. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 2023, 68(8), 1011–1020.

[11] Saykova S.V., Nemkova D.I., Krolikov A.E., Samoylo A.S. Determination of optimal conditions for the synthesis of superparamagnetic nickel ferrite nanoparticles without calcination step. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2024. 17(1), 151–161.

[12] Hassan A. Nanocrystalline $Zn_{1-x}Co_{0.5x}Ni_{0.5x}Fe_2O_4$ Ferrites: Fabrication via Co-Precipitation Route with Enhanced Magnetic and Electrical Properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2015. 393, 56–61.

[13] Velmurugana K. Synthesis of nickel zinc iron nanoparticles by coprecipitation technique. Materials Research 2010. 13, 299–309.

[14] Joshi S. Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Molecular Structure* 2014. 1076, 55–62.

[15] Nemkova D.I. Saikova S.V., Krolikov A.E. Pikurova E.V. Optimisation of nickel ferrite production conditions for the preparation of magnetic composite photocatalysts. *Journal of Inorganic Chemistry* 2024. 3, 1–8.

[16] Nemkova D., Saikova S., Krolikov A. Effect of Amino Acids on the Synthesis of NiFe₂O₄ /Au Hybrid Nanoparticles. *Crystals* 2025. 15, 72. [17] Trofimova T. V., Saykova S. V., Saykova D. I., Chistyakov D. I. Synthesis of gold nanoparticles with anisotropy properties. *Journal of the Siberian Federal University. Series: chemistry* 2016. 9(4), 496–503.

[18] Trofimova T. V., Saikova S. V., Panteleeva M. V. Anion-Exchange Synthesis of Copper Ferrite Powders. *Glass and ceramics* 2018. Vol.75, P. 74–79.

[19] Lurye A. A. Chromatographic materials (reference book). Moscow: Chemistry, 1973. 355.

[20] Li L., Shi X., Cherice M., Evans L., Gary L. Atomic and Molecular Low-n Rydberg States in Near Critical Point Fluids, *Adv Asp Spectrosc* 2012. 16, 450–482.

[21] Sharifi S., Yazdani A., Rahimi K. Incremental substitution of Ni with Mn in NiFe₂O₄ to largely enhance its supercapacitance properties, *Scientific Reports* 2020. 10, 1–15.

[22] Pashkov G.L., Saikova S.V., Panteleeva M.V. Anion-Exchange Synthesis of Nickel-Containing Spinel-Type Pigments. *Glass Ceram* 2014. 71, 57–59.

[23] Meinert M., Reiss G., Electronic structure and optical band gap determination of NiFe₂O₄. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2014. 26, 1–4.

[24] Nathani H., Gubbala S., Misra R.D. K., Mater J. Magnetic Behavior of Nanocrystalline Nickel Ferrite: Part I. The Effect of Surface Roughness. *Materials Science and Engineering: B* 2005. 121(1), 126–136.

[25] Kodama R. H., Berkowitz A. E., McNiff Jr. E. J., Foner S. Surface Spin Disorder in NiFe₂O₄ Nanoparticles. *Physical Review Letters* 1996. 77(2), 394–397.

[26] Bushkova V.S. Low-temperature magnetic properties of ferrites NiCr_xFe_{2-x}O₄. *Low Temperature Physics* 2017. 43(12), 1724–1732.

[27] Alarifi A., Deraz N.M., Shaban S. Structural, morphological and magnetic properties of NiFe₂O₄ nano-particles. *Journal of Alloys and Compounds* 2009. 486(1–2), 501–506.