

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

**Журнал Сибирского
федерального университета
Химия**

**Journal of Siberian
Federal University
Chemistry**

2025 18 (3)

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

2025 18(3)

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

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

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

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

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

№ 3. 29.09.2025. 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 20.09.2025. Формат 60х90/8. Усл. печ. л. 14,0.
Уч.-изд. л. 13,5. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 23380.

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

CHIEF EDITOR

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

EDITORIAL BOARD

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

CONTENTS

Nazgul S. Murzakasymova, Nesipkhan A. Bektenov, Saltanat M. Bolysbekova, Bato C. Mitupov, Kirill V. Serebriakov and Mikhail A. Gavrilenko The Effect of Coal Sulfonation on Acid-Base Surface Centers	331
Anitha Vijayasundaram, Nishat Fatima, Sudha Ramani and Selvaraju Sivamani Solvation Dynamics and Physicochemical Properties of Potassium Chloride in Acetone-Water Solvent System	343
Yerdawu Z. Gebremariam, Mikael A. Jimma, Roman O. Olekhovich and Mayya V. Uspenskay Effect of Solution Properties of Cellulose Acetate/ Chitosan/Poly (vinyl alcohol) on The Morphology of Electrospun Nanofibers.....	355
Fatima A. Mustafayeva, Najaf T. Kakhramanov, Aynura A. Hasanova and Ulviyya V. Bagirova Kinetic Regularities of crystallization of Polypropylene Random Copolymer Filled with Aluminum Hydroxide / Blend of Fatty Acid Metal Soap and Amide	368
Aleksey M. Shor, Vladimir A. Nasluzov and Elena A. Ivanova-Shor Non-Catalytic Aerobic Oxidation of Glucose into Gluconic Acid in an Alkaline Environment: Theoretical Modeling.....	381
Roman I. Korolev, Boris A. Makeev, Olga V. Petrova, Vitaliy A. Muravyov and Nadezhda A. Zhuk Specific Features of Pyrochlore Phase Formation in the Bi_2O_3 – ZnO – Ta_2O_5 System.....	392
Natalya V. Sautina and Yuri G. Galyametdinov Water/AOT/Isopropyl Myristate Microemulsion as a Nanoreactor for the Purification and Extraction of Bioactive Compounds from Wheat Germ	404
Alexander V. Levdansky, Natalya V. Garyntseva, Vladimir A. Levdansky and Svetlana A. Novikova Proanthocyanidins from Siberian Larch Bark (<i>Larix Sibirica Ledeb</i>): Isolation and Flavonoids Composition	415
Evgeniy N. Egorov, Sergei I. Sandalov and Nikolay I. Kol'tsov Study of the Influence of Sevilen on the Properties of Rubber Based on Divinylstyrene and Chlorobutyl Caoutchoucs	426
Sergey V. Baryshnikov, Valentin V. Sychev, Yurii. A. Trotsky, Andrey M. Skripnikov, Angelina V. Miroshnikova, Boris N. Kuznetsov, Oksana P. Taran Hydrodeoxygenation of Guaiaacol in the Presence of Catalysts Containing Ni and Ru on the Oxidized Carbon Support “Sibunit”	433
Isaak Yu. Fleitlikh and Natalya A. Grigorieva Extractants for the Extraction of Gallium from Zinc Sulfate Solutions.....	445
Anatoly P. Karmanov, Lyubov M. Shaposhnikova, Natalia G. Rachkova, Lyudmila S. Kocheva, Olga Yu. Derkacheva, Vladimir P. Lyutoev and Vladimir A. Belyy The Impact of Radiation Stress on Lignins from Rowan Wood <i>Sorbus aucuparia</i>	455
Dmitry V. Zimonin, Ivan A. Ostapenko, Nikolay D. Kuzin, Sergey A. Voronov, Victor V. Verpekin, Oleg S. Chudin, Galina V. Burmakina Electrochemical Transformations of Nickel(II) Complexes with Pincer 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Ligand.....	466
Olga M. Sharonova, Vladimir V. Yumashev and Sergei S. Dobrosmyslov Production and Properties of Geopolymer Binders Based on High-Calcium Fly Ash	476
Svetlana I. Tsyganova, Andrey M. Skripnikov, Ol'ga Yu. Fetisova, Elena N. Mazurova and Oxana P. Taran Thermocatalytic Transformation of Fir Bark into a Porous Magnetic Composite and Pyrolysis Bio-Oil.....	488

СОДЕРЖАНИЕ

Н. С. Мурзакасымова, Н. А. Бектенов, С. М. Болысбекова, Б. Ц. Митупов, К. В. Серебряков, М. А. Гавриленко Влияние сульфирования угля на кислотно-основные центры поверхности	331
Анита Виджаясундарам, Нишат Фатима, Судха Рамани, Сельвараджу Шивамани Динамика сольватации и физико-химические свойства хлорида калия в системе растворителей ацетон-вода	343
Е. Э. Гебремарьям, М. А. Химма, Р. О. Олехнович, М. В. Успенская Влияние свойств раствора ацетата целлюлозы/хитозана/поливинилового спирта на морфологию электроспряденных нановолокон	355
Ф. А. Мустафаева, Н. Т. Кахраманов, А. А. Гасанова, У. В. Багирова Кинетические закономерности кристаллизации рандом сополимера полипропилена, наполненного гидроксидом алюминия / смесью металлического мыла жирных кислот и амида	368
А. М. Шор, В. А. Наслузов, Е. А. Иванова-Шор Некаталитическое аэробное окисление глюкозы в глюконовую кислоту в щелочной среде: теоретическое моделирование	381
Р. И. Королев, Б. А. Макеев, О. В. Петрова, В. А. Муравьев, Н. А. Жук Особенности фазообразования пироксенов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Ta}_2\text{O}_5$	392
Н. В. Саутина, Ю. Г. Галяметдинов Микроэмульсия вода/АОТ/изопротилмиристат как нанореактор для очистки и извлечения биологически активных соединений из зародышей пшеницы	404
А. В. Левданский, Н. В. Гарынцева, В. А. Левданский, С. А. Новикова Проантоцианидины коры лиственницы сибирской (<i>Larix sibirica Ledeb</i>): выделение и флавоноидный состав	415
Е. Н. Егоров, С. И. Сандалов, Н. И. Кольцов Исследование влияния сэйлена на свойства резины на основе дивинилстирольного и хлорбутилкаучуков	426
С. В. Барышников, В. В. Сычев, Ю. А. Троцкий, А. М. Скрипников, А. В. Мирошникова, Б. Н. Кузнецов, О. П. Таран Гидродеоксигенирование гваякола в присутствии катализаторов, содержащих Ni и Ru на окисленном углеродном носителе «Сибунит»	433
И. Ю. Флейтлих, Н. А. Григорьева Экстрагенты для извлечения галлия из сернокислых цинковых растворов	445
А. П. Карманов, Л. М. Шапошникова, Н. Г. Рачкова, Л. С. Кочева, О. Ю. Деркачева, В. П. Лютов, В. А. Белый Влияние экзогенного стресса на структурные особенности лигнина рябины <i>Sorbus aucuparia</i>	455
Д. В. Зимонин, И. А. Остапенко, Н. Д. Кузин, С. А. Воронов, В. В. Верпекин, О. С. Чудин, Г. В. Бурмакина Электрохимические превращения комплексов никеля(II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом	466
О. М. Шаронова, В. В. Юмашев, С. С. Добросмыслов Получение и свойства геополимерных вяжущих материалов на основе высококальциевых летучих зол	476
С. И. Цыганова, А. М. Скрипников, О. Ю. Фетисова, Е. Н. Мазурова, О. П. Таран Термокаталитическая переработка коры пихты с получением пористого магнитного композита и пиролизной бионефти	488

EDN: STFANF

УДК 544.726.2:549.28

The Effect of Coal Sulfonation on Acid-Base Surface Centers

Nazgul S. Murzakasymova^a, Nesipkhan A. Bektenov^b,
Saltanat M. Bolysbekova^c, Bato C. Mitupov^{d*},
Kirill V. Serebriakov^d and Mikhail A. Gavrilenko^e

^a*M.Kh. Dulaty Taraz Regional University
Taraz, Kazakhstan*

^b*Abay Kazakh National Pedagogical University
Almaty, Kazakhstan*

^c*Astana International University
Astana, Kazakhstan*

^d*Tomsk Polytechnic University
Tomsk, Russian Federation*

^e*Tomsk State University
Tomsk, Russian Federation*

Received 13.03.2025, received in revised form 01.09.2025, accepted 02.09.2025

Abstract. Acid-base centers on the sulfonated coal surface have been studied with Hammett method using indicators of acid orange, acid blue anthraquinone and methylene blue. It has been established that sulfonated coal is a medium-acid sorbent of cations, which works effectively in the pH 4–10 range, which corresponds to all types of natural and industrial waters containing heavy metal cations. Elemental analysis of the resulting sulfonated coal showed the presence of sulfogroups on the surface in an amount of 3–4 %, which is sufficient for a monolayer uniform modification of the sorbent surface. The resulting sorbent is characterized by a specific micropore surface of 171 m²/g and a micropore volume of 0.062 cm³/g with dimensions of 0.8–2.0 nm, which corresponds to the majority for modified coals. The maximum sorption capacity of sulfonated coal on Cu (II) is 0.23 mg/g, compared with the sorption capacity of the source carbon material of 0.02 mg/g in a neutral medium.

Keywords: heavy metals, sulfonated coal, coal, sorbent, sorption, isotherms, modification.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation grant FSWN-2025–0013.

© 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: bato.mitupov@gmail.com

Citation: Murzakasymova N. S., Bektenov N. A., Bolysbekova S. M., Mitupov B. C., Serebriakov K. V., Gavrilenko M. A. The Effect of Coal Sulfonation on Acid-Base Surface Centers. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 331–342. EDN: STFANF



Влияние сульфирования угля на кислотно-основные центры поверхности

Н. С. Мурзакасымова^а, Н. А. Бектенов^б, С. М. Болысбекова^в,
Б. Ц. Митупов^{г*}, К. В. Серебряков^г, М. А. Гавриленко^д

^аТаразский региональный университет им. Дулати
Казахстан, Тараз

^бКазахский национальный педагогический университет им. Абая
Казахстан, Алматы

^вАстанинский международный университет
Казахстан, Астана

^гТомский политехнический университет
Российская Федерация, Томск

^дТомский государственный университет
Российская Федерация, Томск

Аннотация. Кислотно-основные центры на поверхности сульфированного угля были изучены методом Гаммета с использованием индикаторов кислотного оранжевого, кислотного синего, антрахинона и метиленового синего. Установлено, что сульфированный уголь является среднекислотным сорбентом катионов, который эффективно работает в диапазоне pH 4–10, что соответствует всем типам природных и промышленных вод, содержащих катионы тяжелых металлов. Элементный анализ полученного сульфированного угля показал наличие сульфогрупп на поверхности в количестве 3–4 %, что является достаточным для монослойной равномерной модификации поверхности сорбента. Полученный сорбент характеризуется удельной поверхностью микропор 170 ± 10 м²/г и средним объемом микропор 0,062 см³/г с размерами 0,8–2,0 нм, что соответствует большинству показателей для модифицированных углей. Максимальная сорбционная способность сульфированного угля по Cu (II) составляет 0,23 мг/г по сравнению с сорбционной способностью исходного углеродного материала, составляющей 0,02 мг/г в нейтральной среде.

Ключевые слова: тяжелые металлы, сульфированный уголь, каменный уголь, сорбент, сорбция, изотермы, модификация.

Благодарности. Исследование выполнено при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации FSWN-2025–0013.

Цитирование: Мурзакасымова Н. С., Бектенов Н. А., Болысбекова С. М., Митупов Б. Ц., Серебряков К. В., Гавриленко М. А. Влияние сульфирования угля на кислотно-основные центры поверхности. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 331–342. EDN: STFANF

1. Introduction

In the literature there are many examples of the use of various adsorbents for the sorption of metal cations Me (II), including carbon sorbents [1, 2] widely used for this purpose. Accessibility and cheapness are the main argument for the use of carbon sorbents, however, the main disadvantage is a rather low selectivity with respect to individual elements and groups of elements. Chemical treatment of the carrier surface allows to increase the efficiency of sorbents upon the adsorption of heavy metal cations Me (II). For example, by varying the content of OH groups on the surface of the carrier, a higher selectivity of the sorbent [3] can be achieved. In addition, when using various methods of pretreatment of the carrier and sorbent, the size of the Me (II) cation associates on the surface can be adjusted, which affects the sorption capacity [4,5].

The authors [6] synthesized high porous activated carbons for sorption extraction of heavy metals obtained from plant raw materials of cornel pit by chemical activation of the surface using orthophosphoric acid. The sorption capacity with respect to heavy metal ions was studied, the sorption range was determined: $\text{Cd (II)} > \text{Cu (II)} > \text{Cr (III)} > \text{Zn (II)} > \text{Ni (II)}$. The paper also presents the results of studies of activated carbons of various preparation methods for the completeness of sorption of Cu (II), Fe and Mg (II) [7]. The separation ability of activated carbons and fullerene-modified activated carbons with respect to mixtures of non-ferrous metal cations [8] has been studied. The authors have shown that the selectivity range for the extraction of cations from an aqueous solution is represented by the sequence: $\text{Ag (I)} > \text{Cu (II)} > \text{Pb (II)}$.

The authors [9], using activated carbon modified with N,N'-diacetyl-4-bromo-2,6-di(aminomethyl) phenol, developed a sensitive, simple and relatively fast method for removing trace amounts of Ni (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II) from water and plant extracts. It is often discussed [10, 11] the use of activated carbon for removing cations from drinking water, depending on the degree of sorption on pH, phase contact time, amount of activated carbon, and source metal concentration.

In this regard, sulfonated coal with various modifying groups on its surface is of great interest, whose unique porous structure and high specific surface area can positively affect the properties of the resulting sorbent. A characteristic feature of carbon sorbents, which determines some specific properties relative to other hydrophobic sorbents, is that their structure is formed by dehydrogenated polyaromatic fragments with conjugated systems of sp^2 bonds. The absence of hydrogen atoms in this structure makes possible the closer contact of the molecules of the dissolved substance with the surface of the sorbent, unlike the hydrocarbon chains of polymer organic sorbents [12]. The specific surface area after sulfonation is somewhat inferior to the specific surface of carbon sorbents, which affects their sorption capacity, that in most cases is significantly lower than the sorption capacity of the source coals. The porous structure of sorbents of this type is mainly represented by micropores, which significantly reduces their effectiveness in the adsorption process.

The aim of the work was to study the changes in the sorption characteristics of sulfonated coal by the Hammett method and the effect of modified surface sulfogroups on the sorption of Cu(II), Hg(II) and Ni(II) cations.

2. Materials and methods

2.1. Obtaining sulfocoal

The coal from the Shubarkol deposit was processed in a furnace at a temperature of 110 °C during 2 hours, until a humidity of no more than 1 % was reached. After heat treatment, the coal is modified with concentrated 96 % H₂SO₄ with a ratio of solid and liquid phases of 1:2. After coal modification with H₂SO₄, a loose black sulfocoal product was formed, which was then washed with 5 % NaOH solution to remove unreacted substances and a fine fraction [13] was selected. Elemental analysis of the obtained sulfocoal showed the presence of sulfogroups on the surface in an amount of 3–4 %, which is sufficient for a monolayer uniform modification of the sorbent surface. The IR spectra of the obtained sulfocoal contain characteristic absorption bands of valence vibrations C-S (582–612 cm⁻¹), symmetric valence vibrations S=O (1031–1035 cm⁻¹) and asymmetric valence vibrations S=O (810–950 cm⁻¹) of grafted sulfogroups.

2.2. Reserach of acid-base surface centers

An adsorbent weighing 0.0500 g was placed in a test tube, then 10 ml of an aqueous solution of the indicator was added with source concentrations of malachite green and methylene blue $5.0 \cdot 10^{-5}$ and $5.0 \cdot 10^{-4}$ M, respectively. The resulting suspension was left for 25 hours (including 5 hours of shaking). The pH was measured in the suspension, the optical density was centrifuged and measured in the pH range from 5.50 to 7.00, then the equilibrium concentration of the indicator was determined from the spectra of the indicators.

2.3. Reagents

The natural coal from the Shubarkol deposit (Nurinsky district, Karaganda region, Republic of Kazakhstan) was used in the work. Copper sulfate (II) (CuSO₄, 98 %), sodium hydroxide (NaOH, 98 %), sulfuric acid (H₂SO₄, 98 %), Potassium dihydrogen (KH₂PO₄, 99,5 %), sodium dihydrogen phosphate 2-aqueous (NaH₂PO₄ · 2 H₂O, 99,5 %), pyridylazonaphthol (C₁₅H₁₁N₃O PAN), ethyl alcohol (C₂H₅OH) (Chimica, Kazakhstan) and a set of indicators for the Hammett method (Sigma-Aldrich, India).

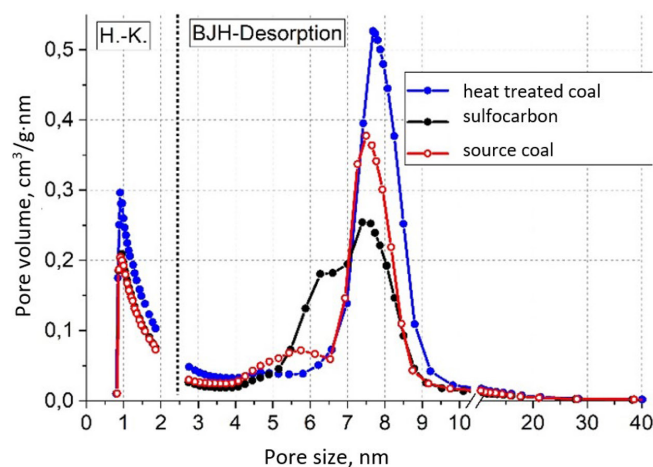
2.4. Equipment

The characteristics of the porous structure of the samples were measured using nitrogen adsorption data at a temperature of –196 °C on a 3Flex gas adsorption analyzer (Micromeritics, USA). To construct the pore distribution per size, the BJH-Desorption methods were used with the analysis of the desorption branch of the nitrogen adsorption-desorption isotherm and Horvath-Kawazoe (construction of the micropore distribution per size). Before starting measurements, samples weighing 350–500 mg were degassed in vacuum (100 mtorr) at a temperature of 80 °C for 2 hours. The structure of the samples, as well as the morphological features of sorbents with Me(II) cations, were studied by scanning electron microscopy (SEM) on a Apreo 2S high-resolution field emission microscope (Thermo Fisher Scientific, the USA) at an accelerating voltage 10 kV and current 0.4 nA. To conduct a spectrophotometric study, Shimadzu UV-1800 (Japan) spectrophotometer was used, which allows measurements in the range from 200 to 800 nm. Laboratory pH meter I-160 ('Spetstekhnika', Belarus) was used to prepare solutions with a given pH value. MultiBioRS-24 multirotator (Biosan, Latvia) was used to mix the sorbent with the samples.

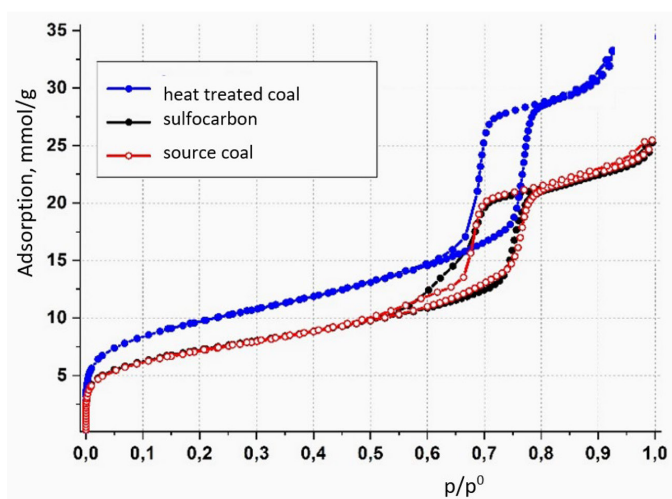
3. Results and discussion

3.1. Sorption characteristics of sulfocoal samples

The nitrogen adsorption-desorption isotherms and corresponding pore distributions per size for sulfocoal samples at different stages of modification Fig. 1 are characterized by an H1 type hysteresis loop in the relative pressure range 0.65–0.80, which indicates a mesoporous structure. The shape of the hysteresis loop indicates the cylindrical geometry of the pores [14]. The textural characteristics of the samples Table 1 are represented by a narrow pore distribution per size from 6 to 9 nm (BJH method), which is typical for the carbon surface [15]. In addition, the resulting sorbent is characterized by a specific micropore surface (t-Plot method) of 171 m²/g and a micropore volume of 0.062 cm³/g (Horvath-Kawazoe method). The contribution of micropores with sizes of 0.8–2.0 nm is also typical for modified coals.



a)



b)

Fig. 1. Adsorption-desorption isotherms (a) and pore distributions per size (b) for the studied coal samples at different stages of sulfonation (on H.-K. – Horvath-Kawazoe method) [16]

Table 1. The textural characteristics of the coal samples at different stages of sulfonation

Sample	S_{BET} , m ² /g	V_{por} , cm ³ /g	D_{por} , nm	S_{micro} , m ² /g	V_{micro} , cm ³ /g	D_{micro} , nm
Heat treated coal	781	1.17	8.1	171	0.195	0.91
Source coal	580	0.87	7.6	123	0.146	0.95
Sulfocoal	575	0.88	7.6	105	0.142	0.92

Modification of Shubarkul coal with sulfuric acid after heat treatment leads to small shifts in the hysteresis loop towards lower relative pressures, and the pore volume decreases from 1.17 to 0.87–0.88 cm³/g. A partial change in the shape of the hysteresis loop to type H5 is observed at a relative pressure of 0.55–0.68 for heat-treated coal compared to the source coal sample. Difficulties in nitrogen desorption may be the result of partial blockage of coal pores by natural resinous compounds [17]. The pore size distribution shows that the modification of heat-treated coal with concentrated sulfuric acid leads to a change in the porous structure, namely, to a decrease in the volume of pores with a pore diameter of 7–9 nm, while as a result of partial unblocking of pores, pores of a smaller diameter of 5–7 nm appear as a result of the dissolving interaction of sulfuric acid with natural resinous compounds. The slightly reduced pore volume of micropores is explained by the localization of sulfogroups and indicates the distribution of sulfogroups in mesopores without filling micropores.

The introduction of sulfuric acid without temperature also leads to a decrease in the volume of pores with a pore diameter of 7–9 nm, but compared with a sample heat-treated with sulfocoal, this decrease is insignificant. The appearance of a small number of pores with dimensions of 4–7 nm may be the result of the destruction of sulfuric acid inside the pores of coal with the dissolution of natural resinous compounds. On the other hand, an additional number of small mesopores may result from the formation of new pores after the dissolution of resinous compounds. A small number of thin mesopores may indicate a subsequent more uniform distribution of associates Me (II) on the surface of the sulfocoal.

A preliminary assessment of the change in the sorption capacity of coal after a change in the acidity of sorption centers was carried out using the example of the Cu (II) copper cation as widespread *d*-element. The results obtained are consistent with the data of microscopic studies: associates Cu (II) of two types were formed on the surface of sulfocoal after sorption. Part of the cations Cu (II) is distributed in the adsorbed state uniformly throughout the sorbent structure, which corresponds to a monolayer adsorption mechanism (Fig. 2). Particles of 3–9 nm in size and agglomerates of such particles are also observed on the surface of sulfonated coal. Two types of distribution of cations on the surface of the sorbent have been established: particles with sizes of ~ 1 nm uniformly distributed in the pores of the sample and a small number of associates with sizes of 4–9 nm located on the outer surface. Account must be taken of that the actual number of associates with sizes less than 1 nm may be higher, but cannot be detected due to limitations of the method. Small particles Me (II) with a size of less than 2 nm are mainly localized inside the pores of the sulfocoal.

For the quantitative evaluation of the acid-base centers of the solid surface, the Hammett indicator method is used [18]. To determine the acidity of the surface of a solid, a change in the pH suspension is recorded over time, and from the data obtained, it is possible to determine pK_a of surface functional

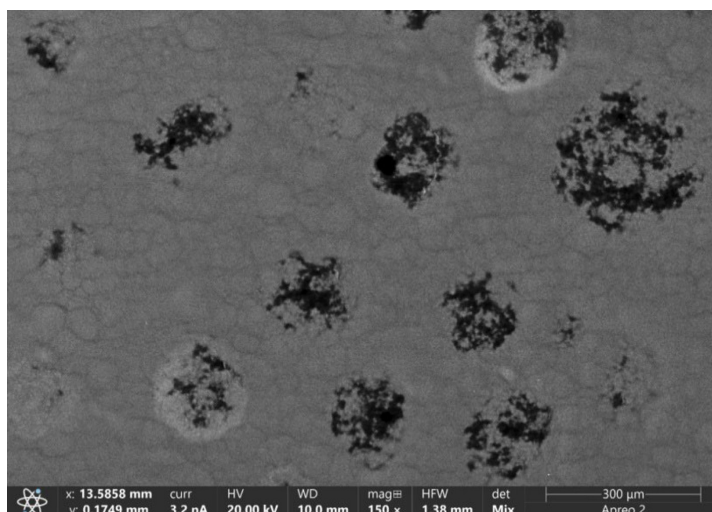


Fig. 2. Distribution of sorbed Cu (II) cation (light) on the sulfocoal surface

groups [19]. There were studied the patterns of adsorption of indicators of various natures on natural and modified coals are considered. The adsorption of acid orange (AO), acid blue anthraquinone (ABA) – acid indicators and methylene blue (MB) – the main indicator. On the surface of the source coals, there is a significant adsorption of the acidic dye ABA, noticeably less AO and insignificant (50 times less than AO) for the main dye (MB). The data obtained are consistent with the fact [20] that protonated main groups, adsorbing organic anions AO and ABA and like-charged cations MB repelling from the surface predominate on the surface. Thus, it is possible to carry out sulfonation of coal directly with sulfuric acid through its inorganic anions. The amount of adsorption of dyes depends on pH, which is demonstrated on the adsorption isotherms of AO Fig. 3, the calculated limit values of the sorption of dyes AO and ABA depending on pH are presented Table 2.

The presence of sulfogroups on the coal surface significantly exceeds the AO adsorption and does not depend on the solutions pH. The physico-chemical properties of the sulfogroup determine the high adsorption properties to cationic compounds of organic and inorganic nature [21]. Using a set of indicators allows to calculate the quantitative determination of total Lewis and Bronsted acidity with differentiation of reaction centers by type and strength depending on the pK_a of the indicator used. The data indicate a negatively charged surface of sulfocoal in the pH range 5.5–7, which is proved by the adsorption of acid-base indicators. According to the results of the study of individual cations sorption from aqueous solutions on the source carbon and sulfocoal, the sorption isotherms Fig. 4 were obtained, which are one of the main criteria for evaluating the sorption properties of the materials under study.

The sulfocoal capacity for Cu (II) cation is higher than the source coal, the amount of adsorbed cation Cu (II) increases with increasing concentration of the source solution. The sulfocoal sorption isotherm has the L-shaped form, which is characterized by the constancy of the total heat of adsorption on the surface and the lack of competition from the solvent. The sorption isotherm of the source coal has the S-shaped form, the source part of which is curved. Sorbents with type S isotherms form the most suitable surface for sorption in the absence of chemical interactions, only due to dispersion forces,

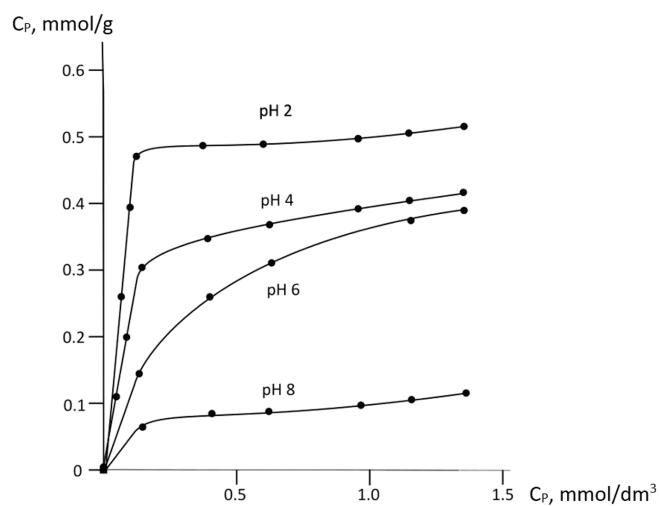


Fig. 3. AO adsorption isotherms on the surface of the source coal in the range pH 2–8

Table 2. Monolayer capacities (a_m , $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) of AO and ABA dyes at different pH

a_m	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 9
a_m , (AO)	0.95	0.77	0.48	0.35	0.31
a_m , (ABA)	2.17	2.09	1.98	2.00	2.04

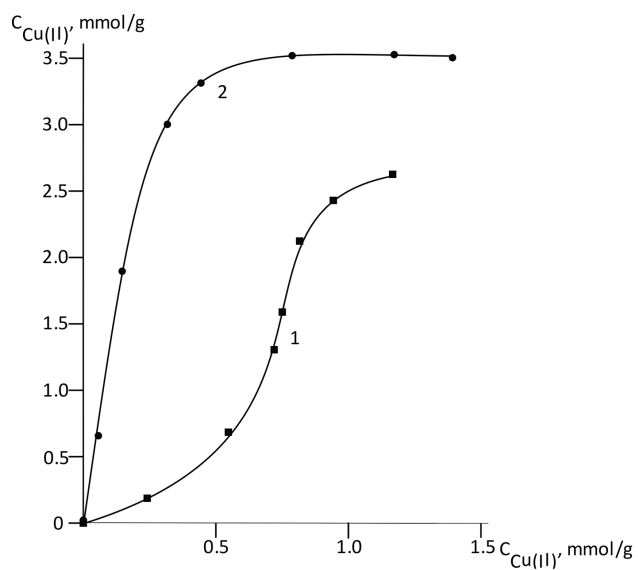


Fig. 4. Sorption isotherms of Cu (II) cation of source coal (1) and sulfonated coal (2)

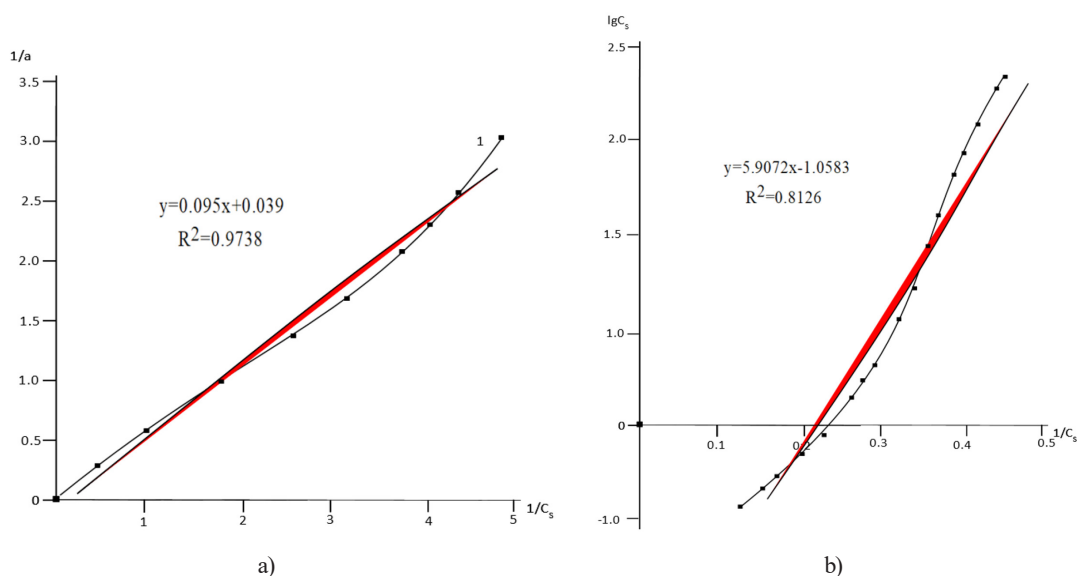


Fig. 5. Parameters of Langmuir (a) and Freundlich (b) isotherms of cation sorption Cu (II) with sulfocarbon

which is confirmed in our case [22]. Based on experimental data, the parameters of the linearized Langmuir and Freundlich isotherms under sorption Cu (II) with sulfocarbon and the source carbon sorbent are calculated. The linear dependence of the sorption value was obtained in almost the entire range of equilibrium concentrations according to both equations, however, linearization according to the Langmuir method is more consistent for sulfocarbon due to the presence of the chemical component of the sorption interaction (Fig. 5).

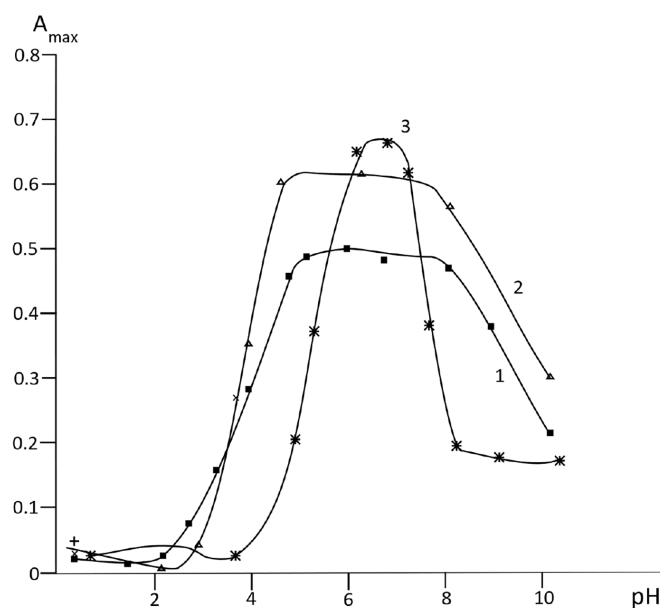
Thus, the resulting sulfated coal represents a medium-acid sorbent of cations, which works effectively in the pH range 4–10, which corresponds to all types of natural and industrial waters. Studies have shown that the maximum sorption capacity of sulfocarbon on Cu (II) is 0.23 mg/g, compared with the sorption capacity of the source carbon material of 0.02 mg/g in a neutral medium. The modification increases the sorption capacity of sulfated coal in relation to heavy metal cations by 11 times.

3.2. Sorption of heavy metal cations

To determine the sorption properties of sulfocarbon with respect to the sum (SMC) of some heavy metal cations Cu (II), Ni(II) and Hg(II), a series of standard solutions containing salts of sorbed metals in different concentrations was prepared. 1 g of sorbent was placed in each standard solution with a volume of 100 ml, shaken for 5 minutes and left for two days until sorption equilibrium was reached. Then the solutions were filtered through a dense “blue ribbon” filter and the residual content of the sorbed metal cation was determined in the filtrate. The equilibrium concentrations of metal cations were determined by the spectrophotometric method with the addition of 1 ml of 0.002 % organic reagent 1-(2-pyridyl)-2-naphthol (PAN), which forms colored complexes with all the listed Me (II) cations [23, 24]. The dependence of the optical density of a solution containing PAN on the pH of an aqueous solution of Cu(II), Ni(II), and Hg(II) cations shows the pH range common to all cations in which sorption is effective (Fig. 6).

Table 3. Comparison of the quality of purification for model water solutions with SMC spiked

Sorbent	Object	Spiked SMC, mg/ dm ³	Removed SMC, mg/ dm ³	s _r , %
Sulfocoal S _{BET} =550 m ² /g	Drinking water (outdoor water collector)	0	<0.015	-
		0.3	0.31±0.04	5.2
		0.6	0.59±0.06	7.1
	Tap water (Sample 1)	0	0.03±0.01	13
		0.3	0.34±0.05	5.9
	River water	0	1.02±0.13	5.1
		0.3	1.26±0.17	5.4
Initial coal	Tap water (Sample 2)	0.08	0.05±	24
		0.16		13
Shungite carbon, S _{BET} =520 m ² /g	River water	0	0.92±0.22	9.6
		0.3	1.31±0.36	11
	Tap water (Sample 1)	0	0.03±0.01	13
		0.3	0.31±0.08	10
Granular activated carbon, S _{BET} =600 m ² /g	River water	0	1.02±0.05	2.0
		0.3	1.29±0.05	1.6
	Tap water (Sample 2)	0.08	0.07±	12
		0.16		11

Fig. 6. Optical density of a metal cation solution with added PAN from pH: 1 – Cu(II); 2 – Ni(II); 3 – Hg(II) (concentration of each metal cation = 20 mg/dm³, V = 50 ml, t = 10 min)

The quality of sulfocarbon water treatment was tested by the analysis of spiked samples using the example of drinking water from urban plumbing and outdoor water intake devices (Table 3) in static mode [25], which corresponds to the technological scheme of most modern industries [26].

The data indicates the correctness of the analysis methods and the repeatability of the determination results. Sulfonation makes it possible to change the sorption capacity by a factor of 6–8 relative to the initial coal. This brings natural coal treated with sulfuric acid closer to industrial grades of purified activated carbon.

4. Conclusion

When processing Shubarkul coal with sulfuric acid H_2SO_4 , it was possible to obtain a sorbent with a high sorption capacity in relation to heavy metal cations due to the formation of phenolic groups and acidic groups $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ on the carbon surface. The Hammett method for the adsorption of acid-base indicators proved the increasing role of negatively charged sulfocoal surface in the sorption in the pH working range 5.5–7, which leads to an increase in the sorption capacity of sulfated coal in relation to heavy metal cations.

References

- [1] Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, Clinical and Experimental Toxicology* 2012. Vol. 101, P. 133–164.
- [2] Kudaibergenova R., Sugurbekov Y., Demeuova G., Sugurbekova G. Facile Fabrication of high-performance superhydrophobic reusable oil-absorbing sponges. *Coatings* 2023. Vol. 13(10), P. 1777.
- [3] Dichiaro A., Webber, M., Gorman, W., Rogers R. Removal of copper ions from aqueous solutions via adsorption on carbon nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015. Vol. 7(28), P. 15674–15680.
- [4] Agarwal M., Singh K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination* 2017. Vol. 7(4), P. 387–419.
- [5] Diaz De Tuesta J.L., Roman F.F., Marques V.C., Silva A.S., Silva APF, Bosco T.C., Shinibekova, A.A., Aknur S., Kalmakhanova M.S., Massalimova B.K. et al. Performance and modeling of Ni (II) adsorption from low concentrated waste water on carbon microspheres prepared from Tangerine peels by FeCl_3 -assisted hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2022. Vol. 10(5), P. 108–143.
- [6] Crittenden B., Thomas W.J. *Adsorption technology and design*. Amsterdam: Elsevier, 1998. 288 p.
- [7] Hanzlik J. et al. Multi-component adsorption of Ag (I), Cd (II) and Cu (II) by natural carbonaceous materials. *Water Research* 2004. Vol. 38(8), P. 2178–2184.
- [8] Kuznetsov B.N. Synthesis and application of carbon sorbents. *Ecological chemistry* 2004. Vol. 3, P. 56–60.
- [9] Baklanova O.H. Microporous carbon sorbents based on plant raw materials. *Russian chemical journal* 2004. Vol. 3, P. 69–95.
- [10] Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S. *Activated carbon for water treatment*. Denver: American Water Works Association, 1988. 722 p.
- [11] Vedenyapina M.D. et al. Adsorption of Heavy Metals on Activated Carbons (A Review). *Solid Fuel Chemistry* 2021. Vol. 55(2), P. 83–104.
- [12] Agarwal M., Singh K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination* 2017. Vol.7(4), P. 387–419.

- [13] Bektenov N.A., Murzakassymova N.S., Gavrilenko M.A., Nurlybayeva A. Production of sulfocationite by modification of natural coal with concentrated sulfuric acid. *Series Chemistry and technology* 2020. Vol. 3(441), P. 104–109.
- [14] Brboot I., Mahmood M., Balasim A., Abid and Najah M., Al-Shuwaik I. Removal of heavy metals using chemicals precipitation. *Engineering And Technology Journal* 2011. Vol. 29(3), P. 595–612.
- [15] Kussainova B., Tazhkenova G., Kazarinov I., Nurlybayeva A., Lamichova A., Kusepova L., Mashan T., Tantybayeva B., Saurbayeva B., Seitbekova G. et al. Comparative Study of the Physico-Chemical Properties of Sorbents Based on Natural Bentonites Modified with Iron (III) and Aluminium (III) Polyhydroxocations. *Coatings* 2023. Vol. 13, P. 1974.
- [16] Yadav S., Tomar S., Sharma V. et al. Investigation of Potential of Activated Carbon by Activation of *Rubia cordifolia* with phosphoric acid in removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemistry Africa* 2024. Vol. 7, P. 2073–2085.
- [17] Valladares D.L., Reinoso F.R., Zgrablich G. Characterization of active carbons: the influence of the method in the determination of the pore size distribution. *Carbon* 1998. Vol. 36(10), P. 1491–1499.
- [18] Dichiaro A.B., et al. Removal of copper ions from aqueous solutions via adsorption on carbon nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015. Vol. 7(28), P. 15674–15680.
- [19] Malik D.S., Jain C.K., Anuj Y.K. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbent. *Applied Water Science* 2017. Vol. 7, P. 2113–2136.
- [20] Adeeva L.N. Sorbent for wastewater treatment from pine nut shells. News of universities. *Chemistry and chemical technology* 2009. Vol. 52(7), P. 86–89.
- [21] Trubitsina V.N. Justification of the mechanism of sorption folic acid on activated carbon from the walnut shell according to the results of theoretical and experimental studies. *European Science and Technology* 2012. Vol. 1, P. 88–96.
- [22] Semenov A. V. Adsorption of cationic dyes by modified bark of coniferous trees. *Chemistry of plant raw materials* 2004. Vol. 3, P. 121–125.
- [23] Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Mokrousov G.M. A sensitive optical element for mercury (II). *Journal of Analytical Chemistry* 2007. Vol. 62, P. 832–836.
- [24] Fadeeva V.I., Shekhovtsov T.N., Ivanov V.M. *Fundamentals of Analytical Chemistry. How to: Proc. allowance for vuzov*. Ed. Yu. A. Zolotov. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2001. 463 p. (in Russ.)
- [25] Murzakassymova N.S., Bektenov N.A., Serebriakov K.V., Yelkin E.S., Gavrilenko M.A., Control for selective sorption of heavy metals cations with anion exchanger AB-17-8 by modifying the surface with citrate groups. *Mendeleev Communications* 2024. Vol. 34(5), P. 755–757.
- [26] Ivanova L.A., Belyaeva O.V., Gora N.V., et al. Efficiency analysis of methods to remove iron and manganese ions from coal industry waste water. *Ugol'* 2023. Vol. 11, P. 81–87.

EDN: IQJBWW

УДК 544.353.2

Solvation Dynamics and Physicochemical Properties of Potassium Chloride in Acetone-Water Solvent System

Anitha Vijayasundaram, Nishat Fatima,
Sudha Ramani and Selvaraju Sivamani*

*College of Engineering and Technology, Engineering Department
University of Technology and Applied Sciences
Salalah, Oman*

Received 14.11.2024, received in revised form 20.08.2025, accepted 27.08.2025

Abstract. The study investigates the solvation dynamics and interactions of potassium chloride (KCl) in an acetone-water mixture by examining changes in density, viscosity, refractive index, and UV absorbance. As KCl is introduced into the mixed solvent system, notable changes in these physical properties are observed, revealing insights into the interplay between KCl ions and the acetone-water environment. The results indicate that increasing KCl concentration initially increases viscosity and refractive index due to ion-solvent interactions but also causes a gradual decrease in solution density. UV spectra reveal that water stabilizes KCl ions more effectively than acetone, resulting in higher UV absorbance in water-rich solutions. These findings underscore the role of solvent composition in governing solvation behaviour of KCl and provide a foundation for further exploration of electrolyte behaviour in mixed solvents, which is crucial for applications in analytical chemistry and materials science.

Keywords: potassium chloride, solubility, acetone-water solvent, physicochemical properties, solvation dynamics.

Citation: Anitha Vijayasundaram, Nishat Fatima, Sudha Ramani, Selvaraju Sivamani. Solvation Dynamics and Physicochemical Properties of Potassium Chloride in Acetone-Water Solvent System. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 343–354. EDN: IQJBWW



Динамика сольватации и физико-химические свойства хлорида калия в системе растворителей ацетон-вода

Анита Виджаясундарам, Нишат Фатима,
Судха Рамани, Сельвараджу Шивамани

*Инженерно-технологический колледж инженерный факультет
Университет технологий и прикладных наук
Оман, Салала*

Аннотация. Работа посвящена изучению динамики сольватации и взаимодействия хлорида калия (KCl) в смеси ацетон-вода путем изучения изменений плотности, вязкости, показателя преломления и УФ-поглощения. При введении KCl в смешанную систему растворителей наблюдаются заметные изменения этих физических свойств, что позволяет лучше понять взаимодействие между ионами K^+ и Cl^- и средой ацетон-вода. Результаты показывают, что увеличение концентрации KCl первоначально увеличивает вязкость и показатель преломления из-за взаимодействий ион-растворитель, но также вызывает постепенное снижение плотности раствора. УФ-спектры показывают, что вода стабилизирует ионы K^+ и Cl^- более эффективно, чем ацетон, что приводит к более высокому УФ-поглощению в богатых водой растворах. Эти результаты подчеркивают роль состава растворителя в управлении сольватационным поведением KCl и обеспечивают основу для дальнейшего изучения поведения электролита в смешанных растворителях, что имеет решающее значение для приложений в аналитической химии и материаловедении.

Ключевые слова: хлорид калия, растворимость, растворитель ацетон-вода, физико-химические свойства, динамика сольватации.

Цитирование: Анита Виджаясундарам, Нишат Фатима, Судха Рамани, Сельвараджу Шивамани. Динамика сольватации и физико-химические свойства хлорида калия в системе растворителей ацетон-вода. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 343–354. EDN: IQJBWW

Introduction

The solubility of ionic compounds in mixed solvent systems is a crucial area of study in chemistry, offering insights into the behaviour of electrolytes in environments that differ from pure solvents [1]. Potassium chloride (KCl) serves as an ideal model compound due to its widespread occurrence and relevance in various fields, including biochemistry, pharmacology, and materials science [2]. Understanding the solubility of KCl in mixed solvents, particularly in an acetone-water mixture, is essential for elucidating the interactions that dictate solute behaviour in complex solvent environments [3].

Acetone, a polar aprotic solvent, possesses unique properties that make it an intriguing candidate for solubility studies. Its ability to dissolve a wide range of substances, along with its low viscosity and relatively low boiling point, enhances its utility in various chemical processes. When mixed with water, acetone significantly alters the solvation dynamics of ionic compounds like KCl [4–6]. Water, known

for its high polarity and strong hydrogen-bonding capabilities, interacts differently with ions compared to acetone, leading to complex solvation phenomena that warrant detailed investigation [7].

The study of KCl solubility in acetone-water mixtures provides insights into the interplay between solvent polarity, ion-dipole interactions, and hydrogen bonding [8]. Previous research has shown that solvent mixtures can either enhance or hinder solubility, depending on their composition [9]. Specifically, the presence of acetone can affect KCl solubility by altering the dielectric constant of the solvent system and modifying the hydration shell around the K^+ and Cl^- ions [10]. Understanding these interactions is crucial for predicting solubility trends and for applications requiring precise control of ionic concentrations. Additionally, the physical properties of the solution such as density, viscosity, and refractive index play a significant role in characterizing solution behaviour [11, 12].

Density measurements offer insights into molecular packing and interactions within the solution, with changes in density at varying KCl concentrations indicating alterations in solvation structures or the formation of ion pairs [13]. Viscosity reflects the resistance to flow within the solution and is influenced by the size and interaction strength of solute particles; higher viscosity values often suggest stronger solute-solvent interactions or greater disruption of the solvent structure [14]. The refractive index is another critical parameter that provides insight into the solution's composition and behaviour [15]. Changes in the refractive index with varying KCl concentrations reveal important information about solute-solvent interactions and the degree of ionization. As KCl dissolves in the acetone-water mixture, alterations in the refractive index quantitatively relate to ion concentrations, serving as a tool for estimating solubility limits [16, 17]. Furthermore, analysis of ultraviolet (UV) spectra offers additional insights into the electronic transitions of dissolved species [18]. The UV spectra of KCl in acetone-water mixtures reveal shifts in absorbance peaks and changes in the electronic environment of the ions, indicating solvation effects, ion pairing, or the formation of transient species [19]. Employing UV spectroscopy allows for a comprehensive understanding of how KCl interacts with the mixed solvent system on a molecular level [20].

While several studies have examined solubility of KCl in various solvent environments, most have focused on aqueous solutions. Although KCl is well-known for its high solubility in water, solubility trends change significantly when mixed with organic solvents like acetone [21–23]. Research has established that solvent polarity, hydrogen bonding, and ion-dipole interactions are crucial in dictating solubility [24]. Specifically, studies have shown that the presence of polar aprotic solvents like acetone can enhance the solubility of ionic compounds due to their ability to stabilize charged species [25–27].

Despite existing studies exploring the physicochemical properties of acetone-water mixtures, such as density and viscosity, specific investigations into KCl solubility in this context remain limited. Recent research indicates that the interactions of ions with mixed solvents lead to unique solvation structures, impacting both the physical properties and solubility of solutes [28]. Some studies have reported that varying the acetone-to-water ratio significantly alters the solubility and associated physicochemical parameters of dissolved ions [29–30]. However, a comprehensive characterization of KCl solubility in these mixed solvents focusing on density, viscosity, refractive index, and UV spectra has not been thoroughly explored. This gap in knowledge is particularly noteworthy given the increasing interest in mixed solvent systems for applications such as drug formulation, where solvent properties significantly impact solubility and bioavailability. Addressing this gap is crucial

for advancing understanding in solution chemistry and for applications involving mixed solvents. This research uniquely contributes to the field by providing a thorough investigation of the solubility behaviour of KCl in an acetone-water mixture, emphasizing the interdependence of solubility and physicochemical properties. By systematically measuring and analysing density, viscosity, refractive index, and UV spectra across various concentrations, this study aims to unveil the underlying solvation dynamics that govern behaviour of KCl in mixed solvents. The integration of these parameters offers a holistic view that has not been previously reported, thus enhancing our understanding of solute interactions in complex solvent environments.

The primary aim of this study is to investigate the solubility of potassium chloride (KCl) in an acetone-water mixture and to analyse its physicochemical properties, including density, viscosity, refractive index, and UV spectra, across a range of concentrations. The objectives are: (i) to determine the solubility of KCl in acetone-water mixtures at various ratios; (ii) to measure the density of KCl-acetone-water solutions at different concentrations; (iii) to evaluate the viscosity of the KCl-acetone-water solutions; (iv) to determine the refractive index of KCl solutions in the mixed solvent; (v) to analyse the UV spectra of KCl in the acetone-water mixture; and (vi) to elucidate the solvation dynamics and interactions of KCl in the acetone-water mixture.

Materials and methods

Materials

Potassium chloride and acetone were procured from VWR International, Pennsylvania, USA. Double distilled water was used in this research unless specified. Analytical weighing balance, volumetric cylinder, pycnometer, Ostwald viscometer, refractometer and UV-visible spectrophotometer (Shimadzu UV-1800) were used for measuring mass of solute, volume of solvent, density, viscosity, refractive index and UV spectra of solutions, respectively.

Methods

Solutions were prepared in 11 beakers by dissolving 1 g of KCl in each flask with various solvent volume ratios. The combinations included: 100 mL of water; 10 mL of acetone with 90 mL of water; 20 mL of acetone with 80 mL of water; 30 mL of acetone with 70 mL of water; 40 mL of acetone with 60 mL of water; 50 mL of acetone with 50 mL of water; 60 mL of acetone with 40 mL of water; 70 mL of acetone with 30 mL of water; 80 mL of acetone with 20 mL of water; 90 mL of acetone with 10 mL of water; and finally, 100 mL of acetone. The solutions were evaluated for their solubility, density, viscosity, refractive index, and UV spectra using various methods. The visibility test was employed to assess solubility, while density was measured with a pycnometer. Viscosity was determined using an Ostwald viscometer, and a refractometer was used to measure the refractive index. Finally, the UV spectra were analysed with a UV-visible spectrophotometer.

Results and discussion

Solubility of KCl in acetone-water mixture at various ratios:

Table 1 shows the solubility of KCl in acetone-water mixture. In samples 1 to 8, where the proportion of acetone is gradually increased while water decreases, KCl remains soluble. This indicates that KCl dissolve effectively in these mixtures, likely due to the presence of sufficient water, which is

Table 1. Solubility of KCl in acetone-water mixture at various ratios

Sample #	Mass of KCl (g)	Volume of acetone (mL)	Volume of water (mL)	Solubility
1	1	0	100	Soluble
2	1	10	90	Soluble
3	1	20	80	Soluble
4	1	30	70	Soluble
5	1	40	60	Soluble
6	1	50	50	Soluble
7	1	60	40	Soluble
8	1	70	30	Soluble
9	1	80	20	Not soluble
10	1	90	10	Not soluble
11	1	100	0	Not soluble

a highly polar solvent that promotes the dissociation of the ionic compound into K^+ and Cl^- ions. However, in samples 9 to 11, where the acetone content becomes dominant, KCl is no longer soluble. This shift suggests that as the polarity of the solvent mixture decreases, the ability of KCl to remain dissolved diminishes significantly (Fig. 1).

Several factors contribute to this solubility behaviour. First, nature of KCl as an ionic compound means it requires a polar solvent to dissolve effectively. Water, being highly polar, facilitates the separation of KCl into its constituent ions, allowing it to dissolve well in lower acetone concentrations. However, as acetone levels rise, the overall polarity of the mixture declines, which hinders the dissociation process. Furthermore, water molecules play a crucial role in stabilizing the K^+ and Cl^- ions in solution through solvation.

With increasing acetone, there are fewer water molecules available to solvate these ions, leading to decreased solubility. Additionally, higher concentrations of acetone introduce interactions that further impede the separation of the ions. This interplay between solvent polarity, solvation, and ion interaction ultimately governs the solubility of KCl in these mixtures.

Effect of mass fraction of KCl in KCl-acetone-water ternary mixture on density of solution

Fig. 2 shows a plot of the density of a solution (in g/mL) versus the mass fraction of potassium chloride (KCl) in a ternary mixture of KCl-acetone-water. As the mass fraction of KCl increases, the density of the solution decreases gradually. This inverse relationship suggests that the addition of KCl affects the overall density of the solution, causing a reduction in density with each incremental increase in KCl concentration.

At lower mass fractions, the density starts close to 1.02 g/mL, indicating a relatively high density in the mixture with less KCl. As the mass fraction of KCl increases, the density decreases steadily, reaching around 0.9 g/mL at the highest mass fraction on the graph. This consistent decrease implies that the ternary mixture may be increasingly dominated by a less dense component, resulting in a reduction in the overall density despite the addition of more KCl. This trend could be explained by



Fig. 1. Solubility of KCl in acetone-water mixture at various ratios

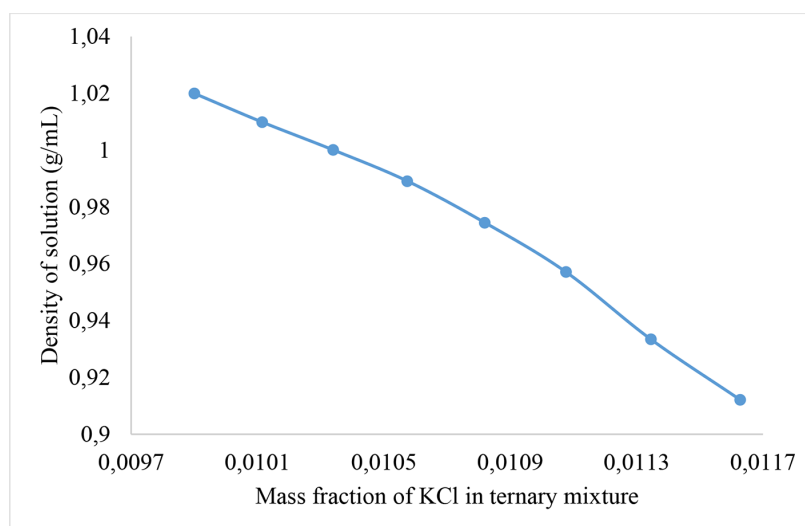


Fig. 2. Effect of mass fraction of KCl in KCl-acetone-water ternary mixture on density of solution

the interaction between KCl and the other components in the mixture. In ternary mixtures, solubility of KCl and its dissociation could be influenced by the solvent mixture, especially if both water and acetone are present. The decreasing density with increasing mass fraction of KCl may indicate that the structure or molecular interactions in the solution change, leading to a more expanded solution structure that reduces density.

Effect of mass fraction of KCl in KCl-acetone-water ternary mixture on viscosity of solution

Fig. 3 represents the relationship between the mass fraction of potassium chloride (KCl) in a ternary mixture and the viscosity of solution, measured in Poise (P). As the mass fraction of KCl increases, the viscosity of the solution initially rises, reaching a peak around a KCl mass fraction of approximately 0.0110. This trend indicates that adding KCl to the mixture initially increases resistance to flow, likely due to the interactions between KCl ions and the solvent molecules.

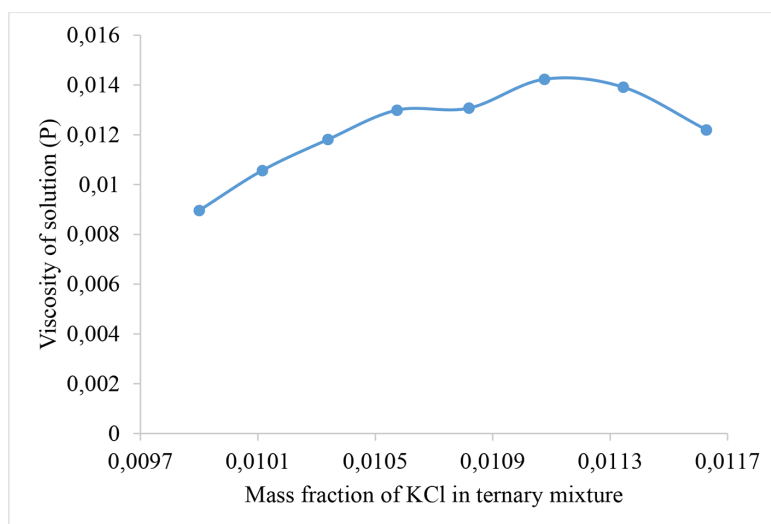


Fig. 3. Effect of mass fraction of KCl in KCl-acetone-water ternary mixture on viscosity of solution

At lower mass fraction, the viscosity starts below 0.01 P, but as the mass fraction of KCl increases, the viscosity steadily rises, reaching a maximum close to 0.0142 P. This peak suggests an optimal concentration where the molecular structure or intermolecular interactions of solution are at their strongest, possibly due to ion clustering or changes in the structural arrangement of solution. Beyond this peak concentration, the viscosity begins to decline slightly, indicating that further additions of KCl may disrupt these interactions or lead to ion saturation, which reduces the overall resistance to flow. This behaviour reflects the complex interplay between KCl concentration and the solvent environment in the ternary mixture, where a balance between cohesive and disruptive interactions is achieved. The initial increase and subsequent decrease in viscosity suggest that the solution may reach a saturation point or structural change that affects the ability of KCl to further impact viscosity at higher concentrations.

Effect of mass fraction of KCl in KCl-acetone-water ternary mixture on refractive index of solution

Fig. 4 shows the relationship between the mass fraction of potassium chloride (KCl) in a ternary mixture and the refractive index of the solution. As the mass fraction of KCl increases, there is a steady rise in the refractive index, indicating that the addition of KCl to the solution significantly influences the optical density of the mixture.

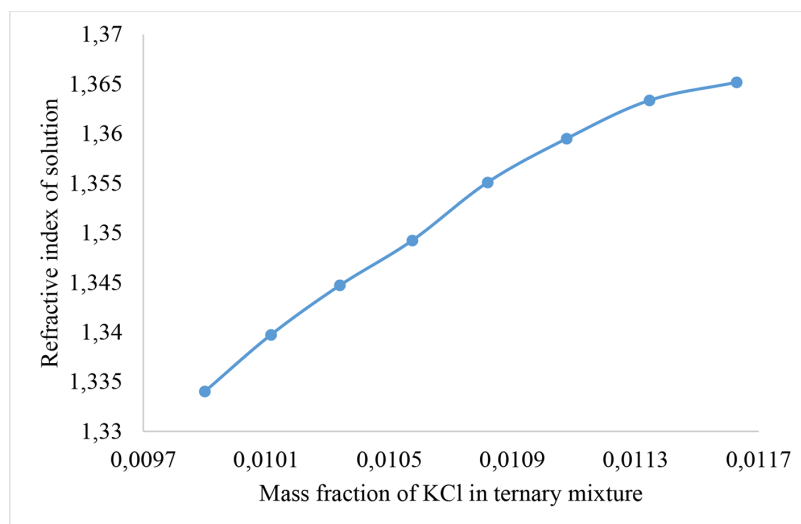


Fig. 4. Effect of mass fraction of KCl in KCl-acetone-water ternary mixture on refractive index of solution

Starting from a mass fraction of approximately 0.0099, the refractive index is around 1.33. With incremental increases in the KCl mass fraction, the refractive index progressively climbs, reaching close to 1.365 at a KCl mass fraction of 0.0116. This steady increase in refractive index reflects the enhanced ability of the solution to bend light as more KCl is dissolved. The refractive index of a solution depends on the concentration and nature of dissolved solutes, as well as the density of solution. In this case, the addition of KCl ions contributes to a denser, more optically refractive medium. This upward trend suggests that KCl induces greater interaction among the particles in the solution, likely due to the presence of charged ions, which alters the way light propagates through the solution. It also implies that the optical properties of such ternary mixtures can be tuned by adjusting the concentration of KCl, which could be beneficial for applications where control over light refraction is desirable. The linear nature of the increase in refractive index indicates a strong correlation between KCl concentration and the solution's refractive properties, with no apparent saturation point within the studied range.

UV spectra of various proportions of KCl-acetone-water ternary mixture

In the UV spectra, the solution containing pure water exhibits the highest absorbance peak, suggesting maximum absorbance (Fig. 5). This high absorbance is likely due to properties of water as a polar protic solvent, which provides a highly stabilizing environment for the dissociated K^+ and

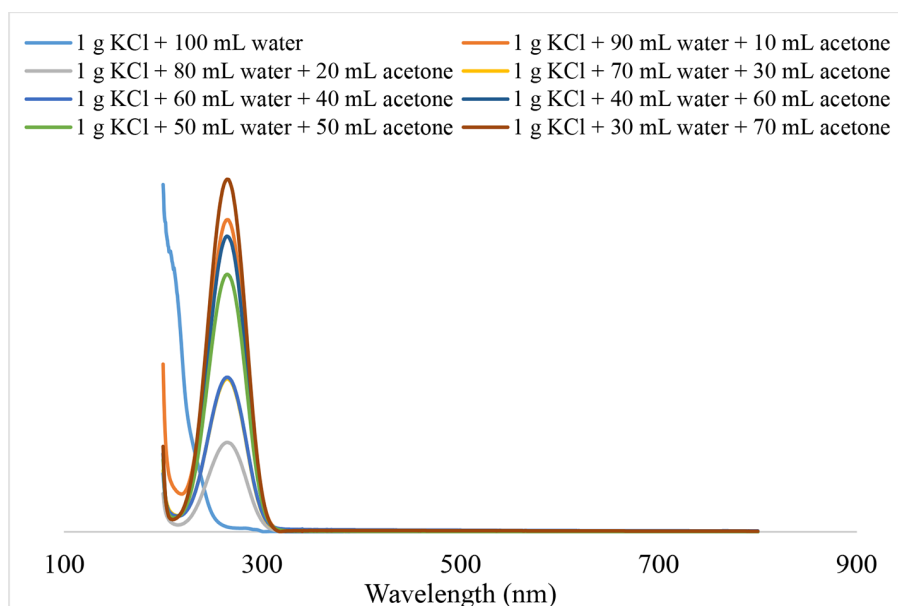


Fig. 5. UV spectra of various proportions of KCl-acetone-water ternary mixture

Cl^- ions. Water, with its high dielectric constant and strong hydrogen-bonding capabilities, effectively supports the complete dissociation of KCl.

When KCl is fully dissociated, more ions are available in the solution to interact with UV light, resulting in a strong absorbance peak. However, as acetone is introduced to the solution in increasing amount (from 10 up to 70 mL), the absorbance peak gradually decreases, indicating a reduction in UV absorption of KCl. This trend is likely due to the different characteristics of acetone as a polar aprotic solvent with a lower dielectric constant than water. Unlike water, acetone does not stabilize the ions as effectively, and as its concentration rises, it disrupts the typical solvent environment that water provides. This change in the solvent composition may lead to a reduction in ion dissociation or solubility of KCl in the water-acetone mixture. The decreased dissociation and stabilization mean fewer free ions are available in the solution, reducing its absorbance of UV light and thus lowering the peak intensity. Additionally, slight shifts in the absorbance peak positions suggest that acetone alters the interactions of KCl with the light as the solution composition changes. Hence, the data implies that pure water enhances the dissociation and absorption capacity of KCl, while increasing acetone levels weaken these effects, leading to lower and broader absorbance peaks in the UV spectra.

Solvation dynamics

The solvation dynamics and interactions of KCl in the acetone-water mixture reflect a complex interplay influenced by the differing solvent properties of water and acetone.

As KCl is introduced into the acetone-water mixture, the density decreases gradually with increased KCl concentration. This trend indicates that the addition of KCl causes the solution structure to expand, leading to a reduction in overall density. This may be due to limited solubility of KCl in acetone, which disrupts the density equilibrium typically maintained in a purely water-based solution.

Thus, while water can effectively dissolve and stabilize KCl ions, the presence of acetone modifies these interactions, impacting the solution density and molecular arrangement.

The viscosity of the solution initially rises with the increase in KCl concentration, reaching a peak before slightly declining. The initial increase suggests enhanced ion-solvent interactions, likely due to the formation of ion clusters or structured regions within the solution. As more KCl is added, these interactions intensify, increasing resistance to flow. However, beyond a certain concentration, further addition of KCl disrupts this structured arrangement, reducing viscosity. This indicates a saturation effect or structural reorganization in the solution, where the solvation capacity of the acetone-water mixture reaches its limit, affecting influence of KCl on viscosity.

The refractive index increases with higher KCl concentrations, which suggests enhanced optical density of the solution due to the presence of ions. As KCl dissolves, it alters the refractive properties of the mixture by contributing charged ions that modify light propagation through the solution. This increase in refractive index suggests that the interactions among KCl ions and the mixed solvent create a denser, more refractive environment that can be precisely controlled by adjusting KCl concentration, which is valuable in optical applications.

The UV absorbance of KCl varies with the ratio of water to acetone. Pure water shows the highest absorbance peak, as high dielectric constant of water and hydrogen-bonding capability stabilize the dissociated K^+ and Cl^- ions, allowing for greater UV interaction. As the acetone concentration increases, the absorbance peak decreases, indicating reduced ion dissociation or solubility of KCl in the mixture. Acetone, being a polar aprotic solvent with a lower dielectric constant, does not stabilize K^+ and Cl^- ions as effectively as water. This decrease in dissociation and stabilization leads to fewer free ions, resulting in lower UV absorbance. This trend demonstrates how varying solvent composition affects solvation dynamics of KCl and interactions in the acetone-water system.

In summary, the solvation of KCl in an acetone-water mixture is influenced by the ability of solvent to stabilize ions, with water promoting greater dissociation and interaction compared to acetone. These dynamics affect key physical properties such as density, viscosity, refractive index, and UV absorbance, reflecting a nuanced balance between KCl concentration and solvent composition.

Conclusion

The study highlights the complex solvation dynamics of KCl in an acetone-water mixture, demonstrating how solvent composition influences the physicochemical properties of the solution. The results reveal that increasing KCl concentration causes a decrease in density and an initial rise in viscosity before reaching a saturation point. The refractive index also increases with KCl concentration, reflecting enhanced optical density. UV absorbance decreases as acetone concentration rises, indicating reduced ion stabilization compared to a water-dominant system. Overall, this study illustrates that the acetone-water ratio plays a critical role in modulating KCl solvation and interactions, which could be beneficial for designing mixed solvent systems for specific industrial and laboratory applications. These findings enhance our understanding of ion-solvent interactions and may inform future work on electrolyte behaviour in various solvent environments.

Conflict of interest

Authors declare no conflict of interest

References

- [1] Azov V. A., Egorova K. S., Seitkalieva M. M., Kashin A. S. & Ananikov V. P. (2018). “Solvent-in-salt” systems for design of new materials in chemistry, biology and energy research. *Chemical society reviews*, 47(4), 1250–1284.
- [2] Bazzo G. C., Pezzini B. R. & Stulzer H. K. (2020). Eutectic mixtures as an approach to enhance solubility, dissolution rate and oral bioavailability of poorly water-soluble drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 588, 119741.
- [3] Bharmoria P., Gupta H., Mohandas V.P., Ghosh P.K. & Kumar A. (2012). Temperature invariance of NaCl solubility in water: Inferences from salt–water cluster behavior of NaCl, KCl, and NH₄Cl. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(38), 11712–11719.
- [4] Burchard U. & Medenbach, O. (2009). The refractometer. *The Mineralogical Record*, 40(2), 135–160.
- [5] Chai B. H., Zheng J.M., Zhao Q. & Pollack G.H. (2008). Spectroscopic studies of solutes in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(11), 2242–2247.
- [6] Chandrasekaran A. P., Sivamani S. & Ranjithkumar V. (2017). Characterization of combined organic–inorganic acid-pretreated cassava stem. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14, 1291–1296.
- [7] Chang T. M. & Dang L. X. (2006). Recent advances in molecular simulations of ion solvation at liquid interfaces. *Chemical Reviews*, 106(4), 1305–1322.
- [8] Clément S. A., Guillemain A., McCleney A. B. & Bardet P.M. (2018). Options for refractive index and viscosity matching to study variable density flows. *Experiments in Fluids*, 59, 1–15.
- [9] Coelho F. M., Vinogradov J., Derksen J.J. & Franco L.F. (2024). Electrokinetic properties of NaCl solution via molecular dynamics simulations with scaled-charge electrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 161(4).
- [10] Dávila, Y. A., Sancho M.I., Almandoz M.C. & Blanco S.E. (2013). Solvent effects on the dissociation constants of hydroxyflavones in organic–water mixtures. Determination of the thermodynamic p K_a values by UV-visible spectroscopy and DFT calculations. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(6), 1706–1716.
- [11] Fadhilah R. I., Arifin A.Z. & Saputro E. A. (2024). Calculation Of Capilarity Constants In Ostwald Viscometer Using The Water Viscosity Approach. *Jurnal Serambi Engineering*, 9(4).
- [12] Grundl G., Müller R. & Kunz W. (2021). Salt effects on liquid-liquid equilibria in the ternary water/n-butanol/HMF system and solvent effects on HMF separation from water. *Journal of Molecular Liquids*, 325, 114551.
- [13] Guo J., Gao X., Chi Y. & Chi Y. (2024). Potassium Chloride as an Effective Alternative to Sodium Chloride in Delaying the Thermal Aggregation of Liquid Whole Egg. *Foods*, 13(7), 1107.
- [14] Hahn N. T., Seguin T.J., Lau K.C., Liao C., Ingram B.J., Persson K. A. & Zavadil K.R. (2018). Enhanced stability of the carba-closo-dodecaborate anion for high-voltage battery electrolytes through rational design. *Journal of the American Chemical Society*, 140(35), 11076–11084.

- [15] Homocianu M. (2021). Optical properties of solute molecules: Environmental effects, challenges, and their practical implications. *Microchemical Journal*, 161, 105797.
- [16] Isah A., Arif M., Hassan A., Mahmoud M. & Iglaier S. (2022). Fluid–rock interactions and its implications on EOR: Critical analysis, experimental techniques and knowledge gaps. *Energy Reports*, 8, 6355–6395.
- [17] Jordan A., Hall C.G., Thorp L.R. & Sneddon H.F. (2022). Replacement of less-preferred dipolar aprotic and ethereal solvents in synthetic organic chemistry with more sustainable alternatives. *Chemical reviews*, 122(6), 6749–6794.
- [18] Jouyban-Gharamaleki V., Rahimpour E. & Jouyban A. (2024). Modeling and Experimental Measurement of NaCl and KCl Solubility: A Laser Monitoring-Based Method. *Journal of Solution Chemistry*, 1–16.
- [19] Karunanithi S., Kapoor A., Senthil Kumar P., Balasubramanian S. & Rangasamy G. (2023). Solvent extraction of acetic acid from aqueous solutions: A review. *Separation Science and Technology*, 58(11), 1985–2007.
- [20] Khan F., Rub M. A., Azum N., Kumar D. & Asiri A. M. (2015). Interaction of an amphiphilic drug and sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate at low concentrations in the absence and presence of sodium chloride. *Journal of Solution Chemistry*, 44, 1937–1961.
- [21] Lee J. L., Chong G.H., Ota M., Guo H. & Smith Jr R.L. (2024). Solvent Replacement Strategies for Processing Pharmaceuticals and Bio-Related Compounds — A Review. *Liquids*, 4(2), 352–381.
- [22] Li M., Constantinescu D., Wang L., Mohs A. & Gmehling J. (2010). Solubilities of NaCl, KCl, LiCl, and LiBr in methanol, ethanol, acetone, and mixed solvents and correlation using the LIQUAC model. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(10), 4981–4988.
- [23] Liu Y., Zhang Q. & Liu R. (2021). Effect of particle size distribution and shear rate on relative viscosity of concentrated suspensions. *Rheologica Acta*, 60, 763–774.
- [24] Malinowski J. J. & Daugulis A. J. (1994). Salt effects in extraction of ethanol, 1-butanol and acetone from aqueous solutions. *AIChE journal*, 40(9), 1459–1465.
- [25] Martínez F., Jouyban A. & Acree Jr W. E. (2022). Equilibrium solubility of trans-resveratrol in {acetone (1)+ water (2)} mixtures: Correlation, dissolution thermodynamics and preferential solvation. *Physics and Chemistry of Liquids*, 60(4), 598–615.
- [26] Molina-Muriel R., Romero J. R., Li Y., Aragay G. & Ballester P. (2021). The effect of solvent on the binding of anions and ion-pairs with a neutral [2] rotaxane. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 19(45), 9986–9995.
- [27] Nordness O. & Brennecke J.F. (2020). Ion dissociation in ionic liquids and ionic liquid solutions. *Chemical reviews*, 120(23), 12873–12902.
- [28] Pabsch D., Figiel P., Sadowski G. & Held C. (2022). Solubility of electrolytes in organic solvents: solvent-specific effects and ion-specific effects. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 67(9), 2706–2718.
- [29] Panda R., Panda S. & Biswal S.K. (2024). A Review of Ultrasonic Wave Propagation through Liquid Solutions. *Current Microwave Chemistry*, 11(1), 2–15.
- [30] Perera A. & Sokolić F. (2004). Modeling nonionic aqueous solutions: The acetone-water mixture. *The Journal of chemical physics*, 121(22), 11272–11282.

EDN: OKCOUK

УДК 546.26

Effect of Solution Properties of Cellulose Acetate/ Chitosan/Poly (vinyl alcohol) on The Morphology of Electrospun Nanofibers

Yerdawu Z. Gebremaryam^{*a}, Mikael A. Jimma^a,
Roman O. Olekhnovich^b and Mayya V. Uspenskaya^{b, c}

^a*Chemical Engineering Center, ITMO University
Saint Petersburg, Russian Federation*

^b*Saint Petersburg State University
Saint Petersburg, Russian Federation*

^c*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
Saint Petersburg, Russian Federation*

Received 30.04.2025, received in revised form 20.08.2025, accepted 28.08.2025

Abstract. Electrospinning is attracting significant research interest due to its versatility, adaptability, ease to use and economic feasibility. To meet strict requirements, efforts are being made to generate multi-characteristic nanofibers by blending various polymers. In the present work, electrospun nanofibers were fabricated from a mixture of CA/CS/PVA using a solution of acetic acid and water. At this time, the characterization of the polymer solutions (rheological properties, conductivity and pH value), as well as the morphology and diameters of the nanofibers was conducted. Thus, the various solutions with different total concentrations (5, 6, 7 and 8 % w/v) and ratios of CA/CS/PVA were utilized to assess their effects on the characteristics of the resulting nanofibers. The results show that, a total concentration of 8 % with polymer ratios of CA/CS/PVA (1.6/1.6/4.8 wt.%) exhibited the best solution, and nanofibers were successfully obtained. The electrospinning was conducted under the following parameters; voltage 30 kV, feed rate 0.5 mL/h, and tip-to-collector distance 115 mm resulting in a mean diameter of 277 nm.

Keywords: electrospinning; cellulose acetate; chitosan; morphology; nanofiber; fiber diameter.

Citation: Gebremaryam Ye. Z., Jimma M. A., Olekhnovich R. O., Uspenskaya M. V. Effect of Solution Properties of Cellulose Acetate/ Chitosan/Poly (vinyl alcohol) on The Morphology of Electrospun Nanofibers. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 355–367. EDN: OKCOUK



Влияние свойств раствора ацетата целлюлозы/хитозана/поливинилового спирта на морфологию электроспряденных нановолокон

Е. З. Гебремарьям^а, М. А. Химма^а,

Р. О. Олехнович^б, М. В. Успенская^{б, в}

^аХимико-технологический центр, Университет ИТМО
Российская Федерация, Санкт-Петербург

^бСанкт-Петербургский государственный университет
Российская Федерация, Санкт-Петербург

^сСанкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Российская Федерация, Санкт-Петербург

Аннотация. Электроспиннинг привлекает значительный исследовательский интерес благодаря своей универсальности, технологичности, простоте в использовании и экономической целесообразности. Чтобы соответствовать строгим требованиям, предпринимаются усилия по созданию нановолокон с различными характеристиками путем смешивания различных полимеров. В настоящей работе были изготовлены электроспряденные нановолокна из смеси СА/СS/PVA с использованием раствора уксусной кислоты и воды. В это время была проведена характеристика растворов полимеров (реологические свойства, электропроводность и значение рН), а также морфология и диаметр нановолокон. Таким образом, для оценки их влияния на характеристики полученных нановолокон были использованы различные растворы с различной суммарной концентрацией (5, 6, 7 и 8 % по массе) и соотношениями СА/СS/PVA. Результаты показывают, что наилучшее решение было получено при общей концентрации 8 % и соотношении полимеров СА/СS/PVA (1.6/1.6/4.8 мас.%), и нановолокна были успешно получены. Электроформование проводилось при следующих параметрах: напряжение 30 кВ, скорость подачи 0,5 мл/ч и расстояние от наконечника до коллектора 115 мм, в результате чего средний диаметр составлял 277 нм.

Ключевые слова: электроспиннинг, ацетат целлюлозы, хитозан, морфология, нановолокно, диаметр волокна.

Цитирование: Гебремарьям Е. З., Химма М. А., Олехнович Р. О., Успенская М. В. Влияние свойств раствора ацетата целлюлозы/хитозана/поливинилового спирта на морфологию электроспряденных нановолокон. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 355–367. EDN: OKCOUK

Introduction

Electrospinning is a process that creates nanofibers from polymer solutions or molten polymers by applying a high electric field. This simple and versatile technique of producing nanoscale fibers has attracted significant research attention due to its economic viability, ease of use, diversity, and

adaptability [1–5]. These nanofibers offer several benefits compared to conventional fibers, including a higher surface-to-volume ratio, lightweight characteristics, porosity, flexibility, and the possibility of incorporating chemical functionalities relative to other known materials [6–8]. Consequently, due to these characteristics, the use of nanofiber materials has recently increased across a wide variety of applications, including scaffolds for tissue engineering, filtration media, controlled drug release, biosensors, wound dressings, specialized membranes, and antimicrobial activities [3, 9].

Although electrospun nanofibers have been used in various applications, the mechanical properties of these nanofibers play a critical role in determining their performance and success. The mechanical properties of nanofibers, particularly their stiffness, significantly influence cell behavior and tissue regeneration by affecting cell migration and elongation, which are crucial for tissue engineering applications [10]. In addition, the mechanical strength of the fibers can influence the rate of drug release, which is critical for controlled drug delivery applications [11]. To enhance the properties of nanofibers and achieve the desired properties of the nanofibrous material, it is better to blend two or more polymers. This is especially important when producing nanofibers based on biopolymers due to their low mechanical properties.

Among natural polymers, chitosan has attracted considerable interest due to its advantageous biological properties [12]. It has been extensively researched for use in biomedical and separation technologies due to its unique features, which include biocompatibility, hydrophilicity, bioactivity, and low toxicity [13, 14], as well as excellent antimicrobial, antioxidant properties, moderate thermal degradation [14, 15]. Nevertheless, chitosan nanofibers exhibit poor chemical, and mechanical stability, and they swell excessively in water, which reduces their mechanical strength and makes them unstable [16]. Furthermore, the mechanical properties of the fibers depend on their orientation; an increase in fiber disorientation leads to a decrease in these properties. Thus, chitosan contributes to the disorientation of the nanofibers [17]. On the contrary, chitosan is a promising absorptive material for various applications due to the abundance of free amine ($-\text{NH}_2$) groups, which allow for the absorption of heavy metals [15, 17, 18].

Cellulose is another the most abundant naturally occurring polymeric material, characterized by its polyfunctional macromolecular structure and environmentally benign nature. The CA has many desirable properties that make it ideal for a variety of applications such as good mechanical properties, biodegradability and biocompatibility with high thermal degradation characteristic. The fabrication of electrospun nanofiber based on cellulose is nevertheless challenges due to complexity of cellulose structure and properties, its solubility [1, 3, 19–22], and its lack of reactive functional [17]. Thus, blending chitosan and cellulose acetate can improve the mechanical and absorption properties of the nanofibrous material, as cellulose acetate has excellent mechanical properties, while chitosan contains primary amine ($-\text{NH}_2$) and hydroxyl ($-\text{OH}$) groups, and the hydroxyl (OH) groups in cellulose acetate (CA) can better reaction groups for the sorption of metals [12]. Besides, during the preparation of the polymer solution using a binary solvent of acetic acid and water. The cellulose acetate is insoluble in water due to strong intermolecular hydrogen bonding [13], but mixing of acetic acid with water enhance the solubility of cellulose acetate. On the other hand, the electrospinnability of chitosan and cellulose acetate can be improved by blending with other polymers such as polyvinyl alcohol, polycaprolactone and polylactic acid or demineralize, deproteinize, and deionized water as a solvent [13, 23, 24]. Poly (vinyl alcohol) (PVA) is a water-soluble polymer with

several hydroxyl groups in its side chains [25]. PVA solution is a synthetic polymer that is non-toxic, air soluble, and has excellent thermal, gas permeability, and chemical resistance properties [26]. Blending PVA with polysaccharides such as cellulose and chitosan enhances the spinnability in electrospinning [25–27]. Besides, the structural matrix formed by the consolidation of chitosan and cellulose shows remarkable mechanical performance and biocompatibility, making them idea for biomedical application [28, 29].

Despite this, preparing the appropriate solution of the three polymers for electrospinning is the main challenge, as the properties of the polymer solution affect the results of the electrospinning process. The polymer solution parameters (polymers molecular weight, viscosity and conductivity), processing conditions (voltage, the distance from the spinneret tip to the collector, flow rate, etc.), and ambient conditions (relative humidity and temperature) can influence electrospinning and the morphology of the resulting fibers. Thus, understanding these parameters enables the construction of electrospinning configurations that can affect the final fibers' shape, size, and alignments [30–32]. Therefore, the main objective of this work was to study the possibility of obtaining electrospun nanofibers from a solution of cellulose acetate, chitosan and polyvinyl alcohol using acetic acid and water as components of binary solvents. In addition, characterization of the morphology and diameters of electrospun nanofibers was conducted.

1. Materials and Methods

1.1. Materials

The materials utilized for this study were Chitosan (CS) ($M_w = 200$ kDa), Cellulose acetate (CA) (the average $M_w = 31.65$ kDa), and Polyvinyl alcohol ($M_w = 25.6$ kDa). The chosen solvents were acetic acid (> 99 %) and distilled water. These solvents were selected based on the significantly solubility of chitosan, cellulose acetate and polyvinyl alcohol in them.

1.2. Nanofabrication of CA/CS/PVA

1.2.1. Solution Preparation

The solution of CA/CS/PVA with different concentrations (5, 6, 7 and 8 %) and ratios of the polymers were utilized with the mixture of acetic acid/distilled water (70/30 Vol.%) as a solvent. In the same way, the different ratios of the polymers (0.5/0.5/4, 0.75/0.75/3.5, 0.6/0.6/4.8, 0.9/0.9/4.2, 0.7/0.7/5.6, 1.05/1.05/4.9, 0.8/0.8/6.4, 1.2/1.2/5.6, 1.4/1.4/4.2, 1.75/1.75/3.5, 1.6/1.6/4.8 and 2/2/4 wt.%) CA/CS/PVA respectively were used. Hence, at this time the polymers were dissolved step by steps first cellulose acetate, chitosan and polyvinyl alcohol were added successively. Thus, in order to achieve the homogenous solutions for each solution carried out 300 rpm using magnetic stirring for 3 h and with temperature of 60 °C.

1.2.2. Characterization of the Solution

After each solution were prepared conductivity and pH value of the solutions were measured by SevenCompact Duo pH/Conductivity meter S213 (METTLER TOLEDO) with a temperature of 25 ± 1 °C. In the same way, the non-Newtonian behavior of the solution was analyzed using a Rheometer MCR502 (Anton Paar) to determine the kinematic viscosity of the solution. For each measurement were made at room temperature (25 °C) and the shear rate rage was 0.1 to 955 s⁻¹.

1.2.3. Electrospinning Process

The electrospinning of CA/CS/PVA nanofibers was performed using NANON-01A (MECC CO., LTD., Fukuoka, Japan). The electrospinning undertaking was carried out at a temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ and a controlled relative humidity of $50 \pm 2\%$. Hence, in order to obtain the nanofibers without defects the technical parameters of electrospinning were changed as follows; applied voltage from 20 to 30 kV, feed rate from 0.1 to 1 mL/h, and tip-to-collector distance was set to 115mm. Then, the fibers were collected on a plate collector covered by aluminum foil.

1.3. Morphology and Mean Diameter of Nanofibers

The morphology of CA/CS/PVA electrospun fibers was observed under optical microscope Olympus STM6 (OLYMPUS Corporation, Tokyo, Japan). To improve colorfulness and contrast the result of the fibers differentially interferential contrasting technique (DIC) was utilized. The diameters were analyzed by ImageJ software (National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA).

1.4. Statistical Analysis

The results were conducted by selecting hundreds of fibers samples, in order to determine the mean diameter of the nanofibers. The data were analyzed using one-way ANOVA, p-value of less than 0.05 was considered statistically significant.

2. Result and Discussion

The formation of fibers and morphology of fibers are significantly influenced various solution parameters including concentration, molecular weight, viscosity and conductivity. The pH value significantly influences chemical and physical properties of the fiber, but has less effect on spinnability in electrospinning [33]. In Table 1, various solution of CA/CS/PVA polymer ratios were presented with the total concentrations ranging from 5 % to 8 % using acetic acid/water (70/30) solvent system. Similarly, the physicochemical parameters such as viscosity, conductivity and pH value of the solution were carried out. Hence, when the concentration and the polymer ratio of CA/CS increase the parameters such as conductivity and viscosity of the solutions increase. Although the total concentration percentage remained constant, the viscosity and conductivity of the solution increased due to rising amounts of cellulose acetate and chitosan. On the other hand, as the concentration and polymer ratio increase the pH value decrease.

Electrical conductivity plays a crucial role in shaping the formation and structure of electrospun fibers. It determines charge mobility, which influences electrostatic repulsion force and impacts the morphology of electrospun fibers. The increase of electrical conductivity of the solution, leads to a significant decrease in diameter, whereas at low conductivities, the jet elongation is inadequate to produce uniform fibers [34, 35]. In this place, the conductivity of the solution was carried out by increasing the ratios of CA/CS, while simultaneously decreasing the ratio of PVA. The relationship between the total concentration and polymer ratios of CA/CS/PVA on electrical conductivity was conducted based on the outcomes of the solutions presented in Table 1.

In Fig. 1 shown, the total concentration of CA/CS increases, the electrical conductivity of the solution increased from 647 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 1036 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Chitosan acts as a partial polyelectrolyte and increases the conductivity of polymer solutions [17]. Furthermore, the electrical conductivity increases

Table 1. Solution parameter results in different total concentration and polymer ratios

Total concentration% (w/v)	Polymer ratios (CA/CS/PVA, wt.%)	Conductivity (σ) in $\mu\text{S}/\text{cm}$	Viscosity (η) in mPa.s	pH value
5	0.5/0.5/4	647	743.51	3.18
	0.75/0.75/3.5	769	787.34	3.11
6	0.6/0.6/4.8	762	764.65	3.15
	0.9/0.9/4.2	805	806.23	3.07
7	0.7/0.7/5.6	801	790.61	3.01
	1.05/1.05/4.9	924	832.73	2.90
8	0.8/0.8/6.4	863	805.68	2.95
	1.2/1.2/5.6	975	858.82	2.87
7	1.4/1.4/4.2	925	1312.50	2.91
	1.75/1.75/3.5	1013	1965.72	2.72
8	1.6/1.6/4.8	1006	2528.85	2.82
	2/2/4	1036	2736.43	2.68

with the addition of CA due to the larger amount of oxygen in CA molecules [36]. Fig. 2 present the concentration increased from 5 to 8 %, and increasing the polymer ratio of cellulose acetate and chitosan, while decreasing polyvinyl alcohol. In this case, the viscosity of the solution has increased from 743.51 mPa.s to 2736.43 mPa.s, with a shear rate range of 0.1 to 955 s^{-1} , and at room temperature (25 °C). The viscosity is significantly enhanced due to the hydrogen bonding interaction between the $-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$ groups of chitosan and the $-\text{OH}$ groups of PVA, along with the entanglement of polymers and the random orientation of the polymer chains [37]. As the shear rate increases, the viscosity decreases, which can be explained by the influence of exposed $-\text{NH}_3$ on electrostatic and steric repulsion, as well as the reorganization of the polymeric structure[38, 39]. An increasing in polymer concentration

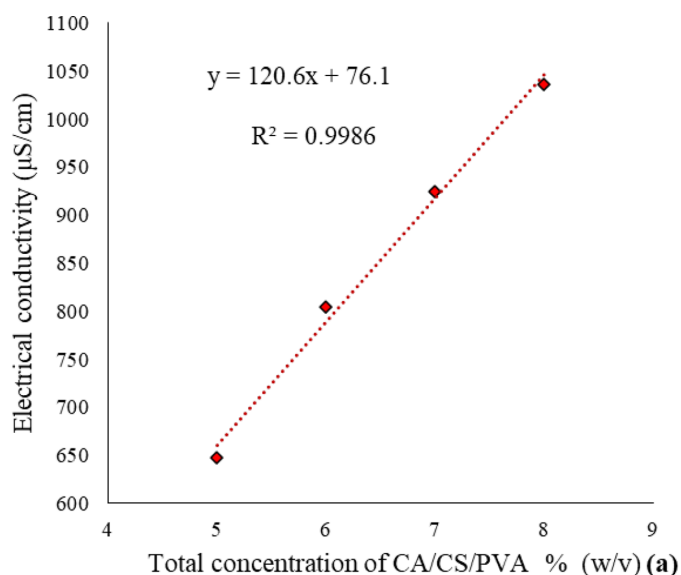


Fig. 1. Effect of the total concenctration of CA/CS/PVA on electrcial conductivity of the solution

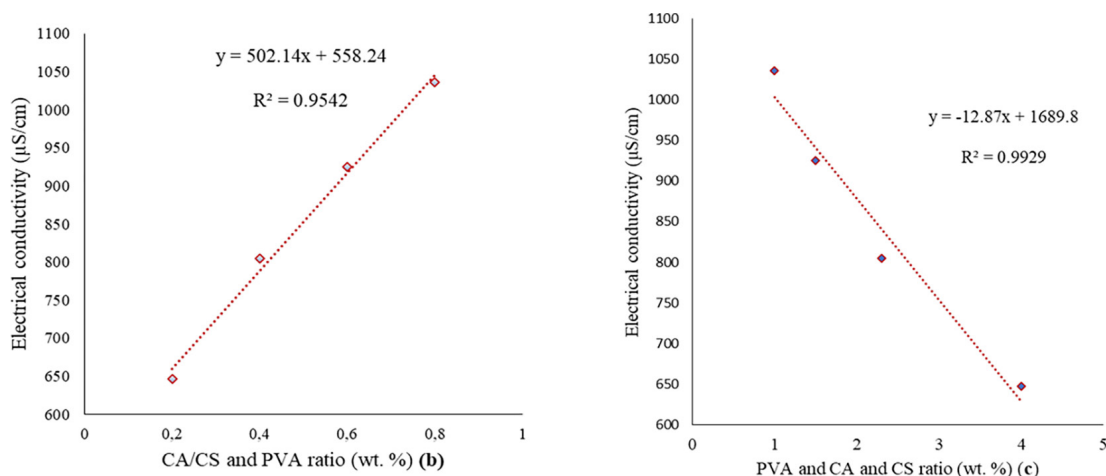


Fig. 2. Effect of polymer ratio on the electrical conductivity of the solution

leads to higher viscosity and more chain entanglements. This makes the greater viscoelastic force to counterbalance the Coulombic stretching force leading to the formation of polymeric nanofibers with fewer or no beads [40].

If the CA/CS total concentration increase and the decreasing in PVA (Fig. 3 (e)) drastically increased the viscosity of the solution. In fact, the viscosity of a polymer solution is influenced by both the concentration of the polymer and its molecular weight. Hence, the molecular weights of CA/CS are much higher than that of PVA, which results in an increased viscosity of the solution. Table 2 presented the process of fabricating nanofibers through electrospinning utilizing the different ratios of CA/CS/PVA wt.%. In addition, the total concentrations varied from 5–8 %, along with technical parameters of the electrospinning process such as applied voltage, feed rate and tip-to-collector distance. The tip-to-collector distance was set at 115 mm, a feed rate range of 0.1–1 mL/h and a voltage range of 20 kV–30 kV. Based on the data presented in Table 2, fibers were not obtained when the total concentration was 5 %. However, when the total concentration increased to 6 % with voltages of 25 and 30 kV, electrospinning began to obtain the fibers with several defects. On the

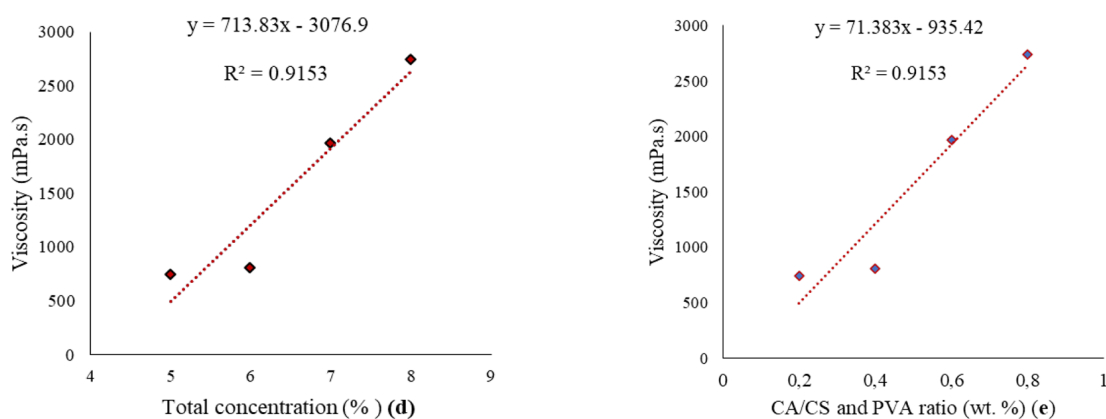


Fig. 3. Effect of concentration (d) on viscosity (e) of the solution in different ratio of CA/CS/PVA

Table 2. Results of electrospinning nanofabrication at various total concentration/CA/CS/PVA ratio

Tip-to-collector distance (mm)			Feed rate (mL/h)									
Total concentration % (w/v)	CA/CS/PVA, wt.%	Applied voltage (kV)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
5	0.5/0.5/4	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		30	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	0.75/0.75/3.5	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		30	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
6	0.6/0.6/4.8	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		30	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	0.9/0.9/4.2	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		25	–	–	–	±	±	±	±	–	–	–
		30	–	–	–	–	–	–	±	±	±	±
7	0.7/0.7/5.6	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		25	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		30	–	–	–	–	–	±	±	±	±	±
	1.05/1.05/4.9	20	–	–	–	–	±	±	±	–	–	–
		25	–	±	±	+	+	+	±	±	±	±
		30	–	±	±	±	+	+	+	+	+	±
	1.4/1.4/4.2	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		25	–	–	±	±	+	+	+	±	±	±
		30	–	–	±	±	+	+	+	+	+	±
	1.75/1.75/3.5	20	–	–	±	±	±	±	±	–	–	–
		25	–	–	±	±	+	+	+	+	±	±
		30	–	–	–	±	±	+	+	+	±	±
8	0.8/0.8/6.4	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		25	–	–	±	±	±	±	–	–	–	–
		30	–	–	–	–	±	±	±	±	–	–
	1.2/1.2/5.6	20	–	–	–	±	±	±	±	–	–	–
		25	–	±	±	+	+	+	+	+	+	±
		30	–	±	±	±	+	+	+	+	+	+
	1.6/1.6/4.8	20	–	–	–	±	±	±	–	–	–	–
		25	–	–	±	+	+	+	+	+	±	±
		30	–	–	–	–	+	+	+	+	+	±
	2/2/4	20	–	–	±	±	±	±	±	–	–	–
		25	–	–	±	±	+	+	+	±	±	±
		30	–	–	–	±	±	+	+	+	±	±

() particles, (±), Nanofibers with defects, (+) Nanofibers without defects

other hand, as the total concentration increased to 7 and 8 %, better fiber results were obtained with electrospinning voltages at 25 and 30 kV.

Indeed, the electrospinnability of a polymer solution to be electrospun into fibers, depends on various intrinsic factors, such as the rheological properties of the spinning dope and conductivity, as well as environmental factors such as air flow rate, humidity and temperature. In numerous instances, when the spinning dope lacks adequate molecular entanglement, it tends to break into separate droplets instead of creating a continuous jet, leading to the formation of particles rather than fibers [41–43]. As previously mentioned, the PVA is a common polymer to utilized in electrospinning and to enhance spinnability of other polymers. Therefore, in this work the total concentration of CA/CS polymers were increased until they were possible for processing in electrospinning and allowing for the production of defect-free nanofibers. Thus, to obtain defect-free nanofibers, the parameters and the setup of the electrospinning process should be controlled. The microstructural characteristics of the electrospun CA/CS/PVA polymer were examined. The morphology and nanofibers mean diameter are affected by the total concentration and the ratio of polymer. Despite utilized various ratio of CA/CS/PVA polymers and total concentration, however the results of electrospinning were defects when below and above the specific ranges.

In this work, a good fiber result was obtained at the total concentration of 8 %. Fig. 4 shows the morphology and diameter distribution of CA/CS/PVA fibers at a total concentration of 8 % with polymer ratios of 1.2/1.2/5.6 and 1.6/1.6/4.8 wt.% respectively. Indeed, a polymer ratio of CA/CS/PVA (2/2/4 wt.%) was used to obtain fibers; but measuring their diameter is challenging because of the many imperfections in the fibers, which make it difficult to measure. Consequently, to successfully produce defect-free nanofibers through electrospinning, use a polymer ratios of 1.2/1.2/5.6 and 1.6/1.6/4.8 (CA/CS/PVA) along with the following technical electrospinning parameters; applied voltage of 25 kV and 30 kV, a feed rate of 0.5 mL/h, and a tip-to-collector distance of 115 mm. According to the literature as the CA concentration of increase, the diameter of result fibers also increases. This is due to the higher solid content and a higher viscosity that would resist the flow and elongation and result in less stretched jet [44, 45]. On the contrary, an increase in the CS concentration and higher voltages lead to the formation of smaller fiber diameters. This behavior between the diameter of nanostructured membranes and the concentration occurs, because CS acts as a partial electrolyte, increase conductivity of the polymer solution and thereby decreasing the diameter of the nanostructured membranes. Another reason to decrease the diameter can be observed, when increasing concentration due to the partial clogging or restrictions to flow at the tip of the needle [46–48]. The mean diameter in this study ranges from 232 nm to 294 nm.

3. Conclusion

This study investigated the possibility of production electrospinning nanofiber based on CA/CS/PVA and evaluation effects of solution properties of CA/CS/PVA on the morphology and mean diameter results of receiving fiber. During the production of nanofibers through electrospinning, several factors were taken in accounts such as solution total concentration, viscosity, conductivity, and polymer ratio, which significantly affect the final morphology of the electrospun nanofibers. The solutions were prepared with various ratios of CA/CS/PVA and total concentrations ranging from 5 to 8 % (w/v) using a solvent mixture of acetic acid and water (70/30 Vol.%). Despite this, a total concentration of 8 %

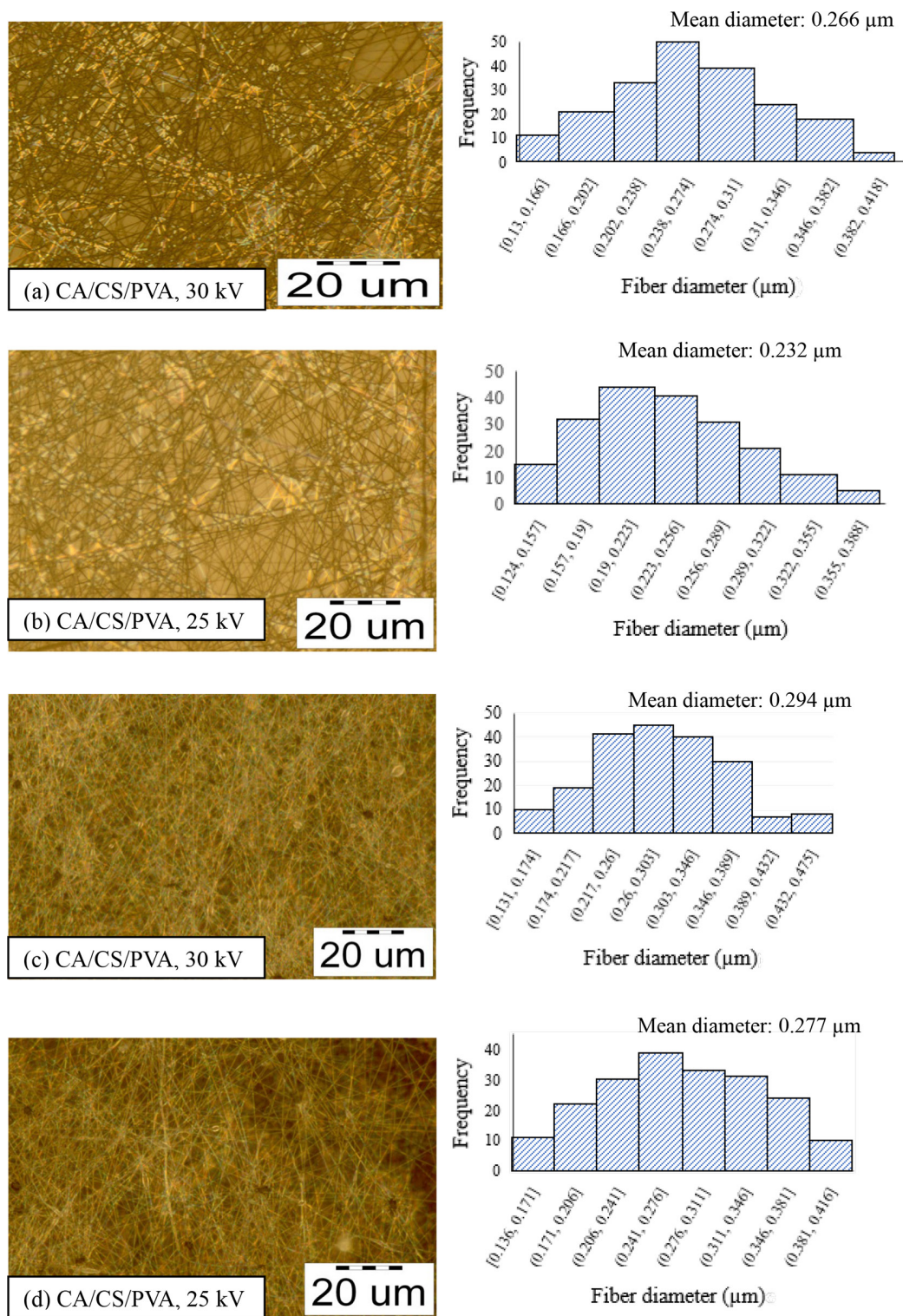


Fig. 4. Morphology and diameter distribution of nanofiber in different polymer ratio (a, b) CA/CS/PVA (1.2/1.2/5.6), and (c, d) CA/CS/PVA (1.6/1.6/4.8)

(w/v) with polymer ratio of CA/CS/PVA (1.6/1.6/4.8) successfully produced nanofibers. The mean fiber diameter varied from 232 nm to 294 nm at voltage of electrospinning in 25 kV and 30 kV, feed rate of 0.5 mL/h and a tip-to-collector distance of 115 mm.

Data Availability

Sufficient data have been included in the manuscript. Additional data can be kindly requested from the corresponding Author.

Conflicts of Interest

There is no conflict of interest to declare.

References

- [1] Angel N. Effect of processing parameters on the electrospinning of cellulose acetate studied by response surface methodology. *Journal of Agriculture and Food Research*, 2020. 2: p. 100015.
- [2] Majumder S. *Electrospun cellulose acetate nanofiber: Characterization & applications*, in *Advanced Processing, Properties, & Applications of Starch & Other Bio-Based Polymers*. 2020, Elsevier. p. 139–155.
- [3] Zhang Y., Zhang C. and Wang Y. Recent progress in cellulose-based electrospun nanofibers as multifunctional materials. *Nanoscale advances*, 2021. 3(21): p. 6040–6047.
- [4] Salehizadeh P. and Emam-Djomeh Z. Effect of parameters on fiber diameters and the morphology of hybrid electrospun cellulose acetate/chitosan/poly (ethylene oxide) nanofibers. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, 2022. 41(8).
- [5] Kondawar S. B. and Haque M. A. *Polymer Nanofibers via Electrospinning for Flexible Devices. Electrospun Nanofibers: Fabrication, Functionalisation and Applications*, 2021: p. 53–86.
- [6] Jim R. Evaluation of different strengthening methods in the mechanical & functional properties of soy protein-based bioplastics. *Journal of Cleaner Production*, 2020.262: p. 121517.
- [7] El-A. A comprehensive review on preparation, functionalization & recent application of nanofiber membranes in wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 2022. p. 113908.
- [8] Jacob J. Biopolymer based nanomaterials in drug delivery systems: A review. *Materials today chemistry*, 2018. 9: p. 43–55.
- [9] Elnaggar M. Nanomaterials & nanofibers as wound dressing mats: an overview of the fundamental, properties & application. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2021. 64(12): p. 7447.
- [10] Baker S. The mechanical properties of dry, electrospun fibrinogen fibers. *Materials Science and Engineering: C*, 2012. 32(2): p. 215–221.
- [11] Carlisle C. and Guthold M. The mechanical stress–strain properties of single electrospun collagen type I nanofibers. *Acta biomaterialia*, 2010. 6(8): p. 2997–3003.
- [12] Gu B. K. Fabrication of sonicated chitosan nanofiber mat with enlarged porosity for use as hemostatic materials. *Carbohydrate Polymers*, 2013. 97(1): p. 65–73.
- [13] Al. *Fabrication of blended chitosan nanofibers by the free surface wire electrospinning*. 2023.
- [14] Tamzid F. and Rashid T. Chitosan based electrospun nanofibrous materials: a sustainable alternative for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 2024: p. 104617.

- [15] Phan D. Fabrication of electrospun chitosan/cellulose nanofibers having adsorption property with enhanced mechanical property. *Cellulose*, 2019. 26: p. 1781–1793.
- [16] Li N. and Bai R. Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and purification technology*, 2005. 42(3): p. 237–247.
- [17] Aquino R. Preparation of cellulose acetate blended with chitosan nanostructured membrane via electrospinning for Cd²⁺ adsorption in artificial wastewater. in *IOP Conference Series:2018*.
- [18] Baek W. Effect of adhesive on the morphology and mechanical properties of electrospun fibrous mat of cellulose acetate. *Carbohydrate research*, 2011. 346(13): p. 1956–1961.
- [19] El. N. A. Electrospun cellulose acetate/activated carbon composite modified by EDTA (rC/AC-EDTA) for efficient methylene blue dye removal. *Scientific Reports*, 2023. 13(1): p. 9919.
- [20] Kramar A. and González-Benito F. J. Cellulose-based nanofibers processing techniques and methods based on bottom-up approach a review. *Polymers*, 2022. 14(2): p. 286.
- [21] Kim S. Fabrication and characterization of cellulose acetate/montmorillonite composite nanofibers by electrospinning. *Journal of Nanomaterials*, 2015. 2015(1): p. 275230.
- [22] Barud H. S. *Thermal Characterization of Cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose*.
- [23] Geng X., Kwon and Jang J. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomaterials*, 2005. 26(27): p. 5427–5432.
- [24] Elsabee M. Z. and Morsi R. E. Chitosan based nanofibers, review. *Materials Science and Engineering: C*, 2012. 32(7): p. 1711–1726.
- [25] Rwei S.-P. and Huang C. Electrospinning PVA solution-rheology and morphology analyses. *Fibers and Polymers*, 2012. 13: p. 44–50.
- [26] Kusumawati D. Synthesis of nanofiber polyvinyl alcohol (PVA) with electrospinning method. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. IOP Publishing.
- [27] Liang Q. Preparation of carboxymethyl starch/PVA electrospun composite nanofibers from a green approach. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021. 190: p. 601–606.
- [28] Ojo O. Morphological & mechanical properties of chitosan/cellulose nanofibrils/aspirin polymer nanocomposite films. *Earthline Journal of Chemical Sciences*, 2024. 11(2): p. 189–197.
- [29] Refate A. Influence of electrospinning parameters on biopolymers nanofibers, with emphasis on cellulose & chitosan. *Heliyon*, 2023. 9(6).
- [30] Nyangasi L. Processing parameters for electrospinning poly (methyl methacrylate)(PMMA) / titanium isopropoxide composite in a pump-free setup. *AAS Open Research*, 2018. 1: p. 27.
- [31] Teixeira M. PVA/CA based electrospun nanofibers: Influence of processing parameters in the fiber diameter. in *IOP conference series: materials science & engineering*. 2019.
- [32] Antaby E., Klinkhammer K. and Sabantina L. Electrospinning of chitosan for antibacterial applications Current trends. *Applied Sciences*, 2021. 11(24): p. 11937.
- [33] Wu. pH Effect on the Structure, Rheology & Electrospinning of Maize Zein. *Foods*, 2023. 12(7).
- [34] SalehHudin H. S. Multiple-jet electrospinning methods for nanofiber processing: A review. *Materials and Manufacturing Processes*, 2018. 33(5): p. 479–498.
- [35] Aydogdu. A novel electrospun hydroxypropyl methylcellulose/polyethylene oxide blend nanofibers: *Morphology & physicochemical properties.*, 2018. 18: p. 234–246.

- [36] Ju Y. W. Electrospun activated carbon nanofibers electrodes based on polymer blends. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009. 156(6): p. A489.
- [37] Mata G. Composition effects on the morphology of PVA/chitosan electrospun nanofibers. *Polymers*, 2022. 14(22): p. 4856.
- [38] Abu-Jdayil B. The effect of biopolymer chitosan on the rheology and stability of Na-bentonite drilling mud. *Polymers*, 2021. 13(19): p. 3361.
- [39] Tabernero A. Role of rheological properties on physical chitosan aerogels obtained by supercritical drying. *Carbohydrate polymers*, 2020. 233: p. 115850.
- [40] Zeng J. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning—Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter & fiber morphology. *e-Polymers*, 2003. 3(1): p. 009.
- [41] Teo W. E. and Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. *Nanotechnology*, 2006. 17(14): p. R89.
- [42] Deitzel J. M. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 2001. 42(1): p. 261–272.
- [43] Kong L. and Ziegler G. R. Role of molecular entanglements in starch fiber formation by electrospinning. *Biomacromolecules*, 2012. 13(8): p. 2247–2253.
- [44] Kong L. and Ziegler G. R. Quantitative relationship between electrospinning parameters and starch fiber diameter. *Carbohydrate polymers*, 2013. 92(2): p. 1416–1422.
- [45] Yördem O., Papila M. and Menceloğlu Y. Z. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology. *Materials & design*, 2008. 29(1): p. 34–44.
- [46] Huang C. Electrospun polymer nanofibres with small diameters. *Nanotechnology*, 2006. 17(6): p. 1558.
- [47] Arayanarakul K. Effects of poly (ethylene glycol), inorganic salt, sodium dodecyl sulfate, and solvent system on electrospinning of poly (ethylene oxide). *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006. 291(6): p. 581–591.
- [48] Mercante L. A. Electrospinning-based (bio) sensors for food and agricultural applications: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2017. 91: p. 91–103.

EDN: JUDASO

УДК 678

Kinetic Regularities of crystallization of Polypropylene Random Copolymer Filled with Aluminum Hydroxide / Blend of Fatty Acid Metal Soap and Amide

Fatima A. Mustafayeva*, Najaf T. Kakhramanov,
Aynura A. Hasanova and Ulviyya V. Bagirova

*Institute of Polymer Materials
Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan
Sumgait city, Azerbaijan*

Received 17.12.2024, received in revised form 08.08.2025, accepted 27.08.2025

Abstract. The article presents the results of studies of the influence of aluminum hydroxide concentration on the regularities of changes in the crystallization process of composite materials based on a polypropylene random copolymer / processing aid / aluminum hydroxide (PP-R/ LIBAID T-2 /Al(OH)₃). In this study, LIBAID T-2 was used as a physical coupling agent to improve the compatibility between polypropylene random copolymer and aluminum hydroxide. The amounts of aluminum hydroxide varied within the range of 1–50 wt%. The crystallization process of composites was studied by the stepwise dilatometric method under a load of 5.3 kg on the IIRT-1 device, converted into a dilatometer. The following parameters have been determined, such as specific volume, density, occupied and free specific volume, temperature of first-order phase transition and isothermal crystallization, and glass transition temperature. The glass transition temperature of the studied polymer composites increased with an increase in the content of aluminum hydroxide in the polymer matrix. The crystallization temperature for all studied samples was 120 °C. With an increase in the amount of aluminum hydroxide, a decrease in the specific volume value and, accordingly, an increase in density were observed. Based on the Kolmogorov-Avrami equation, the kinetic regularities of isothermal crystallization of the studied composites were studied and the mechanism of formation of crystalline structures depending on the content of the introduced filler in the composition of the polypropylene random copolymer was described.

Keywords: aluminum hydroxide, polypropylene random copolymer, processing aid, flame retardant, metal hydroxide, crystallization, specific volume, Avrami equation, free specific volume, density.

© 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: mustafayevafatima@mail.ru

Citation: Mustafayeva F. A., Kakhramanov N. T., Hasanova A. A., Bagirova U. V. Kinetic Regularities of crystallization of Polypropylene Random Copolymer Filled with Aluminum Hydroxide / Blend of Fatty Acid Metal Soap and Amide. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 368–380. EDN: JUDASO



Кинетические закономерности кристаллизации рандом сополимера полипропилена, наполненного гидроксидом алюминия / смесью металлического мыла жирных кислот и амида

**Ф. А. Мустафаева, Н. Т. Кахраманов,
А. А. Гасанова, У. В. Багирова**

*Институт полимерных материалов Министерства науки
и образования Азербайджанской Республики
Азербайджан, Сумгайыт*

Аннотация. В статье представлены результаты исследований влияния концентрации гидроксида алюминия на закономерности изменения процесса кристаллизации композитных материалов на основе рандом сополимер полипропилена / технологическая добавка / гидроксид алюминия (PP-R / LIBAID T-2 / $\text{Al}(\text{OH})_3$). В данном исследовании LIBAID T-2 использовался в качестве физического связующего агента для улучшения совместимости между рандом сополимером полипропилена и гидроксидом алюминия. Количества гидроксида алюминия варьировали в пределах 1–50 масс.%. Процесс кристаллизации композитов исследовали методом ступенчатой дилатометрии при нагрузке 5.3 кг на приборе ИИРТ-1, переоборудованном в дилатометр. Определены такие параметры, как удельный объем, плотность, занятый и свободный удельный объем, температура фазового перехода первого рода и изотермической кристаллизации, температура стеклования. Температура стеклования исследуемых полимерных композитов повышалась с увеличением содержания гидроксида алюминия в составе полимерной матрицы. Температура кристаллизации для всех исследованных образцов была равна 120 °С. С увеличением количества гидроксида алюминия наблюдалось уменьшение значения удельного объема и, соответственно, увеличение плотности. На основе уравнения Колмогорова-Аврами изучены кинетические закономерности изотермической кристаллизации исследованных композитов и описан механизм формирования кристаллических структур в зависимости от содержания введенного наполнителя в составе рандом сополимера полипропилена.

Ключевые слова: гидроксид алюминия, рандом сополимер полипропилена, технологическая добавка, антипирен, гидроксид металла, кристаллизация, удельный объем, уравнение Аврами, свободный удельный объем, плотность.

Цитирование: Мустафаева Ф. А., Кахраманов Н. Т., Гасанова А. А., Багирова У. В. Кинетические закономерности кристаллизации рандом сополимера полипропилена, наполненного гидроксидом алюминия / смесью металлического мыла жирных кислот и амида. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 368–380. EDN: JUDASO

Introduction

The most widely used modifying additives in plastics include zinc stearate and calcium stearate [1–3]. Fatty acid salts are often added to polymers as processing aids. The metallic stearates (zinc stearate, calcium stearate and magnesium stearate) are multifunctional polymer additives. Currently, the share of nanothermostabilizers containing toxic substances is strictly limited. Therefore, in recent years, there has been a significant increase in interest in the use of non-toxic stabilizers such as zinc stearate and calcium stearate. Ca and Zn soap salts are non-toxic and environmentally friendly thermal stabilizers for polymeric materials. In addition, calcium and zinc stearate-based stabilizers contain fatty acids, which gives these thermal stabilizers good lubricating properties, ensuring good processability of filled polymer composites [4]. Metal stearates are also effective dispersants for inorganic fillers, resulting in their uniform distribution throughout the polymer matrix. In all likelihood, this may be due to the preliminary modification of the surface of the filler particles, which ensures their high compatibility with the hydrophobic polymer matrix [5].

The ability of polymer composites to crystallize and form a segregated crystalline structure is of great scientific and applied significance. Isothermal crystallization of a polymer from a melt to a solid state is a first-order phase transition. A comprehensive study of the crystallization regularities of polymer composites plays an important role in understanding the processes occurring in the polymer matrix during cooling of the product in a mold or calibrating nozzle during injection molding and extrusion. For the efficient and rational use of polymer products in various areas of industry, it is necessary to properly manage the processes of their processing and cooling, i.e. crystallization from the melt. Numerous studies conducted in this direction show that the concentration of filler in the polymer matrix plays a key role in the regularity of measuring their main physical and mechanical characteristics. For example, in polymeric materials, aluminum hydroxide in composites is widely used as a filler, since it exhibits flame retardant properties while simultaneously suppressing smoke and flame as a result of the release of water vapor [6–10]. In this regard, it seemed interesting to study the effect of aluminum hydroxide concentration on the crystallization processes of composites based on polypropylene random copolymer (PP-R) in the presence of various technological additives [11]. In this study, in order to improve the dispersion of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in the PP-R matrix and the effectiveness of its effect on properties, it was physically mixed with the technological additive LIBAID T-2, which is known to be a mixture of metallic soap of fatty acid and amide. The crystallization process of PP-R/LIBAID T-2/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ based composites was investigated using the stepwise dilatometry method, and the kinetics of isothermal crystallization was studied using the Kolmogorov-Avrami equation.

Experimental

Materials

The object of the study was PP-R of the Topilene® R200P brand (HYOSUNG CHEMICAL CORPORATION) with a melt index of 0.2 g/10 min (temperature = 230 °C, load = 2.16 kg).

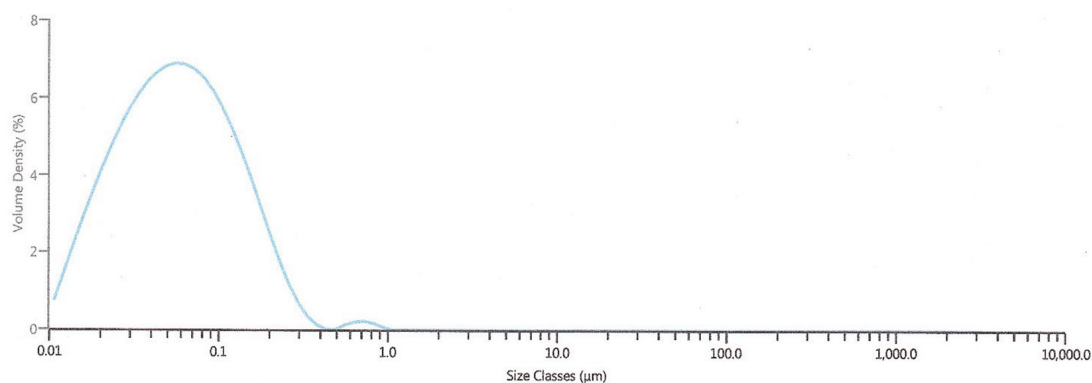


Fig. 1. Particle size of aluminum hydroxide used in study

Aluminum hydroxide was used as a filler. The particle size of aluminum hydroxide was: $D_v(10) = 0.0197 \mu\text{m}$, $D_v(50) = 0.0559 \mu\text{m}$, $D_v(90) = 0.159 \mu\text{m}$ (Fig. 1). The particle size of aluminum hydroxide was assessed using a laser particle size analyzer Mastersizer 3000 (Malvern Instruments, England) with a measurement range from 0.01 to 3500 μm .

The processing aid used was LIBAID T-2 (Liberty Chemicals), a blend of fatty acid metal soap and amide. It is used for uniform dispersion of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in a polymer matrix. LIBAID T-2 has sites in its structure that are accessible for the formation of hydrogen bonds and can therefore act as a physical coupling agent between the polymer matrix and filler particles. This circumstance allows LIBAID T-2 to be considered as an effective dispersing agent for highly filled systems, resulting in a more uniform and homogeneous mixture. LIBAID T-2 has the following characteristics: appearance – creamish powder, melting point – 100–105 °C, flash point > 300 °C. The advantages of using LIBAID T-2 in mineral filled polyolefin compounds include improved melt flow at processing temperatures and homogeneity of filler distribution.

Preparation and composition of the studied composites

PP-R/ LIBAID T-2/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ based polymer composite materials were obtained by mixing the components on laboratory rollers (small roller of type No. 58 of the Kostroma plant) at a temperature of 160 °C within 8–10 minutes. The mixing of the components was carried out in stages. The LIBAID T-2 was added to the melt of the polymer, and then the filler. At a pressing temperature of 180 °C (P-483 brand hydraulic press), plates were molded, from which the corresponding samples were cut out for testing. Table 1 lists the amounts of components in each sample.

Characterization

Dilatometric study of composites

The study of the dilatometric characteristics of the composites was carried out in the process of stepwise cooling in the temperature range from 180 °C to room temperature and a load of 5.3 kg on an IIRT-1 device converted into a dilatometer. The principle of the method is to measure the regularity of change in the volume of materials depending on temperature. The dilatometric method of analysis is a highly accurate and sensitive method for assessing the first-order phase transition and the kinetic

Table 1. Identification and formulations of all prepared samples

Sample code	PP-R (wt.%)	Al(OH) ₃ (wt.%)	LIBAID T-2 (wt.%)
PL	99	-	1
PLA ₁	98	1	1
PLA ₃	96	3	1
PLA ₅	94	5	1
PLA ₁₀	89	10	1
PLA ₂₀	79	20	1
PLA ₃₀	69	30	1
PLA ₅₀	49	50	1

regularities of crystallization in the Kolmogorov – Avrami coordinates. Analysis of crystallization kinetics was carried out based on the methods proposed in the works of [12, 13].

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC of samples was performed using STA 6000 Simultaneous Thermal Analyzer, by Perkin Elmer. At all stages, the rate change in temperature was constant at 10 °C/min.

Result and Discussion

In general, polymer crystallization is divided into two parts: primary and secondary crystallization. Primary crystallization includes the formation of nucleation centers and the growth of crystalline formations with the formation of primary spherulitic or lamellar crystals with characteristic through chains in the amorphous interspherulitic phase [14]. Primary crystallization always occurs in the amorphous phase, secondary crystallization occurs in the crystalline superstructure, where crystal growth is disrupted by adjacent primary plates [15]. The main part of industrial polyolefins are semi-crystalline polymers. When semicrystalline polymer material is cooled from the melt, crystalline superstructures are formed due to a shift in the equilibrium between the amorphous and crystalline phases.

The introduction of fillers into the polymer matrix is an effective way to change the ability of the polymer matrix to crystallize. It should be noted that the adhesive contact of the polymer with the surface of the filler particles plays an exceptional role in changing the crystallization regularities of polymer composites. Moreover, the influence of the content, size and shape of the filler particles on the crystallization process is quite significant. The crystallization process is also influenced by factors such as cooling rate and interphase interaction between polymer and filler. Due to the large specific surface area, nanosized filler particles can significantly influence the degree of crystallinity of polymers and the mechanism of heterogeneous and homogeneous nucleation. The process of nucleation in semicrystalline polymers in the presence of nanofiller affects the structure and properties of nanocomposites. The physical and mechanical properties of semicrystalline polymers depend on the morphological features of the formed crystalline structure and, to a large extent, on the mechanism and degree of crystallization.

The dilatometric research method allows obtaining information about the glass transition temperature of composites, specific free and occupied volume depending on the temperature and filler

content. There are several methods for studying crystallization, including dilatometry, differential scanning calorimetry, and X-ray diffraction. The versatility of dilatometric analysis lies in the application of this method to perform analytical tasks on the characterization of composite materials and is therefore widely used in materials science. Dilatometry is a relatively simple method that can be used to determine phase transition temperatures. When a material undergoes a first-order phase transition, the lattice structure changes and this is, in principle, accompanied by a sharp jump in the change in the specific volume of the sample. The dependence of the specific volume of polymers on temperature is especially often used for numerical modeling and control of the injection molding process. In this study, the specific volume of the composites was measured at different temperatures from 180 °C to room temperature. As a result of crystallization, graphs of the dependence of the specific volume on the temperature of composite materials depending on the filler content were constructed, which are presented in Fig. 2. The dilatometric curve allows one to determine the crystallization temperature, glass transition temperature and specific volume in the temperature range of 180 °C – room temperature. Comparison of the specific volume values of PP-R / LIBAID T-2 / $\text{Al}(\text{OH})_3$ composite mixtures with different $\text{Al}(\text{OH})_3$ contents shows that the specific volume decreases with an increase in the amount of aluminum hydroxide in the composite, i.e., there is an increase in the density of the sample (Table 2).

The crystallization process of semi-crystalline polyolefins involves nucleation and crystal growth. It is known that in the process of crystallization of polyolefins, along with the formation of primary crystalline formations, crystal defects occur, which to a certain extent excludes the formation of 100 % crystallinity [16]. The formation of crystal defects and interspherulitic regions together contributes to the formation of an amorphous region based on through chains connecting adjacent spherulitic structures. In short, the segregated structure of polyolefins is divided into amorphous and crystalline components, each of which plays a significant role in changing their basic physical-mechanical and physical-chemical characteristics. The role of the segregated structure becomes even more noticeable

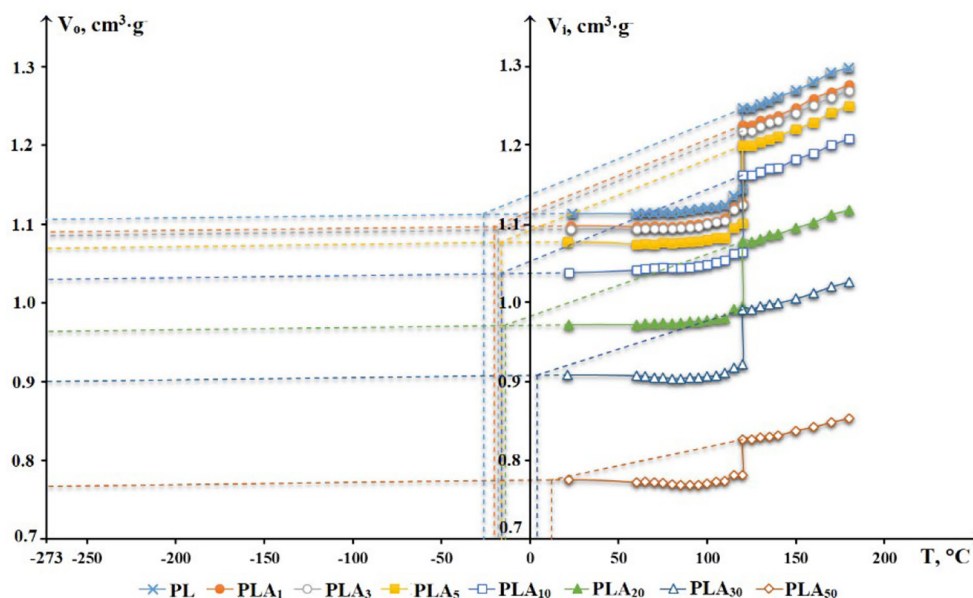


Fig. 2. Dependence of specific volume on temperature for PP-R/LIBAID T-2/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ based composites

Table 2. Some crystallization parameters of PP-R/LIBAID T-2/Al(OH)₃ based composites

Sample code	crystallization onset temperature, °C	glass transition temperature, °C	density at room temperature, g·cm ⁻³
PL	120	-26	0.8983
PLA ₁	120	-20	0.9108
PLA ₃	120	-18	0.9145
PLA ₅	120	-16	0.9283
PLA ₁₀	120	-16	0.9632
PLA ₂₀	120	-14	1.0284
PLA ₃₀	120	4	1.1008
PLA ₅₀	120	12	1.2897

when introducing various types of mineral fillers into the composition of polyolefins. The process of polymer crystallization always begins with the formation of nuclei of a new phase, which, depending on the composition, structure and phase state of the polymer melt, can be homogeneous and heterogeneous. In this case, aluminum hydroxide acts as a heterogeneous nucleating agent, influencing the formation of the crystalline structure and properties of the polyolefin.

Table 2 presents the results of a study of the influence of aluminum hydroxide content on density, first-order phase transition temperature, and glass transition temperature, which characterizes the second-order phase transition. From a comparative analysis of the data presented in this table, it is clear that the crystallization onset temperature does not undergo any changes and remains within 120 °C.

Polymer crystallization occurs during a typical first-order phase transition, and its kinetics describes the mechanism of nucleation, growth, and slowing down of the formation of crystalline structures [17]. Primary crystallization is initiated in the melt of the polymer matrix by fixing nucleation centers from small macrosegments located parallel to each other. From these centers, further growth of crystalline structures occurs with the formation of a 3-D spherulite structure. As crystallization time progresses and the size of the spherulites increases, a volumetric effect begins to appear, according to which interspherulite amorphous regions are formed, limiting further improvement and growth of crystals [18]. In this case, a noticeable slowdown in the crystallization process is felt. The use of mineral fillers contributes to the formation of heterogeneous centers along with the formation of homogeneous nucleation centers. An increase in the total number of nucleation centers leads to the formation of a fine-spherulitic supramolecular structure.

One of the important characteristics of polymer composites is the glass transition temperature, which varies significantly depending on the content of the introduced filler. Its value determines the lower limit of the temperature range for the application of polymeric materials. The degree of its change in the presence of a filler indicates the level of interaction of the matrix polymer with the surface of solid particles. The glass transition temperature of the composites was determined from the intersection point of the upper and lower branches of the dilatometric curves (Fig. 2). The glass transition temperature of composites is directly related to the segmental mobility of macrosegments in crystalline and amorphous structural units. The lower the T_g value, the higher the conformational mobility of the polymer macrosegments. An increase in the concentration of filler particles leads to a

decrease in the conformational mobility of macrosegments with a subsequent increase in T_g due to the formation of adhesive contact with the filler particles. According to the data presented in Table 2, with an increase in the content of aluminum hydroxide in the composite, an increase in T_g is observed, i.e. a shift in the value of this indicator from -26 to $+12$ °C is observed.

As can be seen from Fig. 2, when extrapolating the dilatometric curve to absolute zero (-273 °C), the occupied specific volume is recorded on the ordinate. Thus, knowing the specific volume at any temperature and the occupied volume of the sample, it is possible to determine the free volume from the difference between these indicators. The specific “free volume” V_f is calculated using the equation $V_f = V_i - V_o$, where V_o is the “occupied” specific volume [12].

Fig. 3 shows the dependence of the free specific volume on temperature for composites based on PP-R/LIBAID T-2/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ in the temperature range from 180 °C to -273 °C (0 K). As can be seen from the figure, the “free” specific volume decreases with an increase in the amount of filler in both the viscous flow and post-crystallization states.

Our dilatometric and calorimetric results complement each other, thus revealing the molecular interaction between PP-R and $\text{Al}(\text{OH})_3$. Phase transitions are processes in which changes in thermodynamic functions (enthalpy, volume) occur in a system. Thermodynamic characteristics of the composites (enthalpy, melting temperatures) were measured using a differential scanning calorimeter at a heating rate of 10 °C/min. The melting temperature (T_m) of a semicrystalline polymer is related to the thickness of the crystal plates. The melting behaviors of the PLA_5 and PLA_{50} composites is shown in Fig. 4. As can be seen this figure, the melting of PLA_5 reaches a peak at a temperature of 146.40 °C. The enthalpy of melting of PLA_5 is 68.7304 J/g. Depending on the composition of the composite, a significant change in the values of the melting enthalpy is observed. When 50 wt% of aluminum hydroxide is introduced into PP-R, significant changes occur on the thermogram: the shape of the melting peak changes somewhat, and the melting enthalpy decreases. With an increase in the content of aluminum hydroxide in the mixture from 5 to 50 wt%, the value of ΔH_m decreases from 68.7304 J/g to 34.1302 J/g. As follows from the data in Fig. 4, the melting enthalpy of the studied composites decreases with increasing filler content. According to the data presented in Fig. 4, the

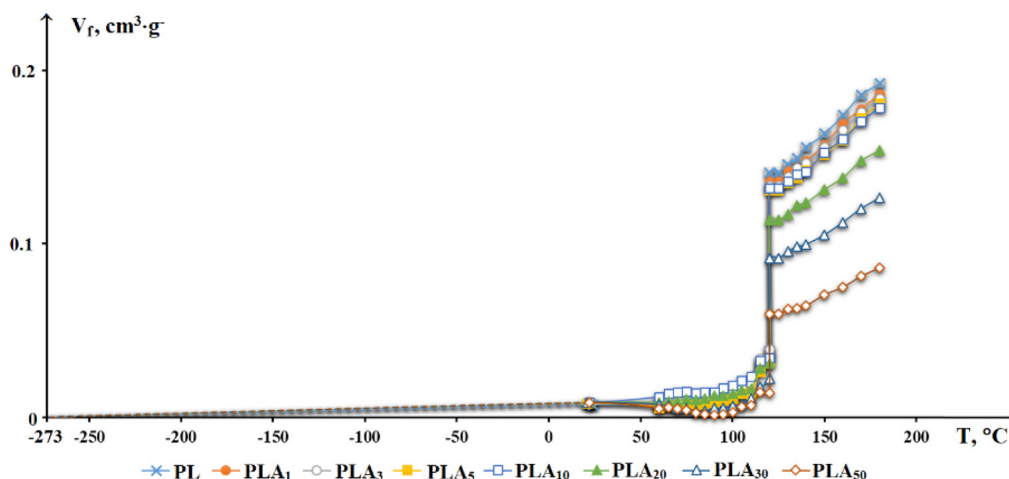


Fig. 3. Dependence of free specific volume on temperature for PP-R/LIBAID T-2/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ based composites

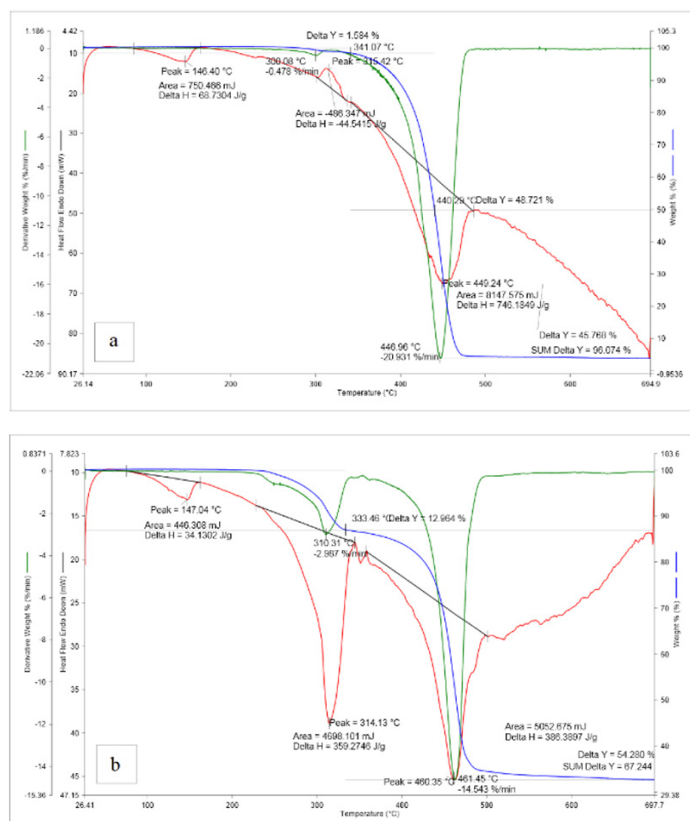


Fig. 4. DSC of composites based of PLA₅ (a) and PLA₅₀ (b)

addition of aluminum hydroxide contributes to some broadening of the melting peaks. At the same time, practically without affecting the melting temperature, it leads to a decrease in the enthalpy of melting. The enthalpy of melting characterizes the amount of energy spent on the transition of the crystalline phase to the amorphous one. Increasing the proportion of aluminum hydroxide in the composite helps to reduce the enthalpy of melting and, accordingly, the degree of crystallinity [19]. Thus, a decrease in the values of the enthalpy of melting indicates a decrease in the mobility of polymer macromolecules due to the interaction of macrosegments with the filler surface.

It is obvious that the description of crystallization kinetics is necessary in order to have a more complete understanding of the morphology of the composite material depending on the filler content. One of the most frequently used models for describing the crystallization kinetics of polymers, metals and glasses is the Kolmogorov-Avrami equation for both isothermal and non-isothermal experimental conditions [20]. The main assumptions of this model are that phase transformation occurs during the growth of crystalline formations with the continuous formation of crystallization centers. The overall kinetics of isothermal melt-crystallization of PP-R / LIBAID T-2 / Al(OH)₃ was analyzed using the Kolmogorov-Avrami equation. This equation is widely used to study the kinetics of isothermal crystallization and to analyze the mechanism of formation and growth of crystalline structural units in the polymer volume. Equation (1) is the standard way to describe the traditional Kolmogorov-Avrami model:

$$\varphi = e^{-K\tau^n} \quad (1)$$

where φ is the part of the polymer that has not yet undergone transformation into the crystalline phase; K is the generalized constant of crystal nucleation and growth; the value for n depends on the crystallization mechanism and lies usually in the range of an integer number between 1 and 4, is defined as the tangent of the angle of inclination of the curve to the abscissa axis and depends on the mechanism of nucleation and the shape of growing crystals in the composites under consideration. This is an indicator, the value of which depends on the mechanism of nucleation and the form of crystal growth during the continuous formation of homogeneous and heterogeneous nucleation centers. It is quite obvious that at a filler concentration above 1.0 wt% the role of heterogeneous nucleation centers in changing the crystallization mechanism will increase.

To obtain a linear function, the Kolmogorov-Avrami equation (1) can be transformed into the following equation after taking the double logarithm:

$$\lg(-\ln \varphi) = \lg K + n \lg \tau \quad (2)$$

Fig. 5 shows the crystallization isotherms of composites depending on the filler content. Analyzing the curves in this figure, one can notice that with an increase in the content of aluminum hydroxide, the slope of the curves decreases.

A decrease in the slope of the curves clearly indicates a decrease in the rate of crystallization and, accordingly, a change in the mechanism of formation of crystalline structural formations. This is explained by the fact that with an increase in the filler content, the viscosity and density of the melt increases, as a result of which the crystallization processes slow down. For example, for the initial PL the value of n is equal to 3.75, and for composites with 1.0 and 3.0 wt.% $\text{Al}(\text{OH})_3$ content the value

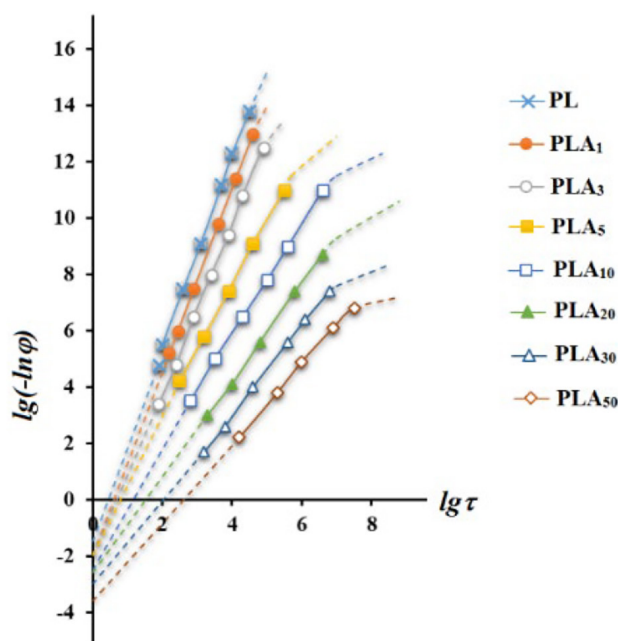


Fig. 5. Kinetic regularities of crystallization of PP-R/ LIBAID T-2 / $\text{Al}(\text{OH})_3$ based composites in logarithmic Avrami coordinates in the region of the first order phase transition

Table 3. Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ content on crystallization rate constants of PP-R based composites

	PL	PLA ₁	PLA ₃	PLA ₅	PLA ₁₀	PLA ₂₀	PLA ₃₀	PLA ₅₀
<i>K</i>	-1.5	-1.6	-1.8	-2.0	-2.4	-2.5	-2.9	-3.7
<i>n</i>	3.75	3.71	3.52	2.25	2.01	1.72	1.51	1.38

of n is respectively equal to 3.71 and 3.52, which in all three cases corresponds to the volumetric spherulitic type of crystal growth with continuous formation of nucleation centers. When introducing 5.0, the value of the n indicator decreases to 2.25, when introducing 10 wt.% it becomes equal to 2.0, according to which it can be stated that the crystal growth type in these samples is lamellar. With a further increase in the filler content within 20–50 wt.%, the value of n becomes even smaller and changes in the range of 1.72–1.38, which corresponds to the simplest linear type of crystal growth with the continuous formation of crystallization centers. Below in Table 3 are the results of the study of the influence of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ content on the change in the values of K and n in composites based on PP-R.

By substituting the obtained values of K and n into equation (2), the following equations can be obtained depending on the content of $\text{Al}(\text{OH})_3$:

$$\lg(-\ln\varphi) = -1.5 + 3.75\lg\tau \text{ PL}$$

$$\lg(-\ln\varphi) = -1.6 + 3.71\lg\tau \text{ PLA}_1$$

$$\lg(-\ln\varphi) = -1.8 + 3.52\lg\tau \text{ PLA}_3$$

$$\lg(-\ln\varphi) = -2.0 + 2.25\lg\tau \text{ PLA}_5$$

$$\lg(-\ln\varphi) = -2.4 + 2.01\lg\tau \text{ PLA}_{10}$$

$$\lg(-\ln\varphi) = -2.5 + 1.72\lg\tau \text{ PLA}_{20}$$

$$\lg(-\ln\varphi) = -2.9 + 1.51\lg\tau \text{ PLA}_{30}$$

$$\lg(-\ln\varphi) = -3.7 + 1.38\lg\tau \text{ PLA}_{50}$$

From the given equations it follows that, given the isothermal crystallization time in seconds (τ), it is possible to determine the proportion of the crystallized composite.

Conclusions

In the process of stepwise dilatometry, the influence of the content of nanosized $\text{Al}(\text{OH})_3$ on the crystallization regularity of nanocomposites depending on temperature was established. This method made it possible to determine phase transitions of the first and second order. The values of specific occupied and specific free volume depending on temperature were determined. It is shown that with an increase in the filler content, nanoparticles are embedded into the free volume in the interspherulitic amorphous space. The kinetics of isothermal crystallization in Kolmogorov-Avrami coordinates was studied. The values of K and n have been determined, allowing us to obtain reliable information about the crystallization mechanism of nanocomposites depending on the content of the nanofiller.

References

- [1] Асфандиярова Л.Р., Хакимова Г.В., Овсянникова И.В., Матвеева А.Ю. Древесно-полимерные наномодифицированные строительные композиционные материалы. *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*, 2023. 15(6). С. 543–551

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-6-543-551> [Asfandiyarova L.R., Khakimova G.V., Ovsyannikova I.V., Matveeva A. Yu. Wood-polymer nanomodified building composite materials. *Nanotechnology in construction: scientific online journal*. 2023. Vol. 15(6). P. 543–551]

[2] Dong Y., Lin F., Zhao T., Wang M., Ning D., Hao X., Zhang Y., Zhou D., Zhao Y., Chen X., et al. Dispersion and Lubrication of Zinc Stearate in Polypropylene/Sodium 4-[(4-chlorobenzoyl) amino] Benzoate Nucleating Agent Composite. *Polymers*. 2024. Vol. 16(13), ID1942. <https://doi.org/10.3390/polym16131942>

[3] Zhang X., Wei F., Wang Z., Li G., Yang S., Feng J. Comparative investigation of the structural evolution of zinc stearate and calcium stearate in a polypropylene random copolymer upon heating and cooling. *Polymer*. 2023. Vol. 267, ID125646, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125646>

[4] Han W., Zhang M., Li D., Dong T., Ai B., Dou J., Sun H. Design and Synthesis of a New Mannitol Stearate Ester-Based Aluminum Alkoxide as a Novel Tri-Functional Additive for Poly(Vinyl Chloride) and Its Synergistic Effect with Zinc Stearate. *Polymers*. 2019. Vol. 11(6), ID1031. <https://doi.org/10.3390/polym11061031>

[5] Justin Phillips, Michelle Weldhagen, Thobile Mhlabeni, Lucky Radebe, Shatish Ramjee, James Wesley-Smith, Maria Atanasova, Walter W. Focke. Thermal characterisation of metal stearate lubricant mixtures for polymer compounding applications. *Thermochimica Acta*. 2021. Vol. 699, ID178906, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178906>

[6] Parida M.R., Mohanty S., Biswal M., Nayak S.K., Rai S. Influence of aluminum trihydrate (ATH) particle size on mechanical, thermal, flame retardancy and combustion behavior of polypropylene composites. *J Therm Anal Calorim*. 2023. Vol. 148, P. 807–819. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11851-1>

[7] Shah A ur R, Lee D-W, Wang Y-Q, Wasy A., Ham K. C., Jayaraman K., Kim B-S, Song J-I. Effect of concentration of ATH on mechanical properties of polypropylene/aluminium trihydrate (PP/ATH) composite. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2014. Vol. 24, P. s81-s89. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63292-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63292-1)

[8] Li M., Zhang Z., Wu L., Zhang Y., Mai K. β -Crystallization and mechanical properties of aluminum hydroxide-filled polypropylene composites. *Polym Compos*. 2019. Vol. 40, P. E194-E201. <https://doi.org/10.1002/pc.24595>

[9] Seidi F., Movahedifar E., Naderi G., Akbari V., Ducos F., Shamsi R., Vahabi H., Saeb M.R. Flame Retardant Polypropylenes: A Review. *Polymers*. 2020. Vol. 12, ID1701. <https://doi.org/10.3390/polym12081701>

[10] Samat Noorasikin. The Effects of Coupling Agent on the Flame Retardant Properties of PP/ATH Nanocomposites. *Advanced Materials Research*. 2015. Vol. 1115, ID406. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1115.406>

[11] Mustafayeva F., Kakhramanov N., Allahverdiyeva K. Structure and kinetic regulations of PP-R/PPH-g-MAH/Al(OH)₃ based nanocomposites crystallization. *Polyolefins Journal*. 2024. Vol. 11, issue 4, No 26, P. 243–253. <https://doi.org/10.22063/POJ.2024.35560.1326>

[12] Allahverdiyeva K.V., Kakhramanov N.T., Martynova G.S., Mustafayeva F.A., Gahramanli Y.N., Habibova A.G., Bafadarova H.B., Suleymanova E.I., Gurbanova R.V. Structural features and mechanism of crystallization of nanocomposites based on maleinated high density polyethylene and carbon black. *Heliyon*. 2023. Vol. 9(4), ID e14829. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14829>

- [13] Kakhramanov N.T., Allakhverdieva Kh.V., Abdullin M.I., Mustafayeva F.A. Influence of aluminum powder concentration on mechanism and kinetic regularities of crystallization of composites based on low density polyethylene. *Izv. Vyssh. Uchebn.Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]*. 2020. Vol. 63, No 2, P. 77–83. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6045>
- [14] Sarafpour A., Pircheraghi G., Rashedi R., Afzali K. Correlation between isothermal crystallization and morphological/rheological properties of bimodal polyethylene/carbon black systems. *Polymer Crystallization*. 2018. Vol. 1, ID e10014. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10014>
- [15] Seo J., Gohn A.M., Dubin O., et al. Isothermal crystallization of poly(ether ether ketone) with different molecular weights over a wide temperature range. *Polymer Crystallization*. 2019. Vol. 2, ID e10055. <https://doi.org/10.1002/pcr2.10055>
- [16] Seo J., Zhang X., Schaake R.P., Rhoades A.M., Colby R.H.. Dual Nakamura model for primary and secondary crystallization applied to nonisothermal crystallization of poly(ether ether ketone). *Polym. Eng. Sci.* 2021. Vol. 61(10), ID2416. <https://doi.org/10.1002/pen.25767>
- [17] Shalu, Rajendra Kumar Singh. Chapter 16 – Effect of Ionic Liquids on the Crystallization Kinetics of Various Polymers and Polymer Electrolytes. *Editor(s): Sabu Thomas, Mohammed Arif P., E. Bhoje Gowd, Nandakumar Kalarikkal. Crystallization in Multiphase Polymer Systems, Elsevier*, 2018, P. 509–533, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809453-2.00016-5>
- [18] Kelly C.A., Jenkins M.J. Modeling the crystallization kinetics of polymers displaying high levels of secondary crystallization. *Polym J.* 2022. Vol. 54, P. 249–257. <https://doi.org/10.1038/s41428-021-00581-0>
- [19] Mustafayeva F., Kakhramanov N., Martynova G., Koseva N. Effect of different compatibilizers and aluminium hydroxide amount on the thermophysical and thermomechanical properties of polypropylene random copolymer/aluminium hydroxide composites. *J. Serb. Chem. Soc.* 2025. Vol. 90, No. 6, P. 789–802. <https://doi.org/10.2298/JSC241112021M>
- [20] Kourtidou Dimitra, Chrissafis Konstantinos. Nonisothermal Crystallization Kinetics: Studying the Validity of Different Johnson–Mehl–Avrami–Erofeev–Kolmogorov (JMAEK) Based Equations. *Thermochimica Acta*. 2021. Vol. 704, ID. 179030, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179030>

EDN: KGJUNA

УДК 544.032.732

Non-Catalytic Aerobic Oxidation of Glucose into Gluconic Acid in an Alkaline Environment: Theoretical Modeling

Aleksey M. Shor*,

Vladimir A. Nasluzov and Elena A. Ivanova-Shor

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,

Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

Siberian Federal University

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 24.02.2025, received in revised form 25.08.2025, accepted 29.08.2025

Abstract. The effect of the alkaline environment on the oxidation of glucose into gluconic acid (gluconate ion) without the participation of a catalyst was studied by the density functional theory. It has been shown that the solvation environment destabilizes the intermediates of the reaction and, first of all, the glucose diolate $R\text{-CHO}(\text{OH})^-$, the formation of which becomes unlikely. As a consequence, under real catalytic conditions, glucose diolate should be formed on the surface of the catalyst. Destabilization of intermediates, as well as an increase in the energy difference between the triplet and singlet states of the $R\text{-CHO}(\text{OH})^- \dots \text{O}_2$ complex in the solution enhances the activation barrier in an alkaline environment to 140 kJ/mol (101 kJ/mol in the gas phase). Of the two main factors, glucose diolate instability and high activation barrier, the first of them plays a decisive role in preventing the reaction from taking place in solution.

Keywords: glucose, gluconic acid, gluconate, alkaline environment, density functional method.

Acknowledgements. The work was conducted within the framework of the budget project No. 2021–0012 for the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS. The authors thank the Siberian Supercomputer Center SB RAS (Novosibirsk) for the computing resources provided.

Citation: Shor A. M., Nasluzov V. A., Ivanova-Shor E. A. Non-Catalytic Aerobic Oxidation of Glucose into Gluconic Acid in an Alkaline Environment: Theoretical Modeling. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 381–391. EDN: KGJUNA



© 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: sekr@icct.ru; am.shor@yandex.ru

Некаталитическое аэробное окисление глюкозы в глюконовую кислоту в щелочной среде: теоретическое моделирование

А. М. Шор, В. А. Наслузов, Е. А. Иванова-Шор
Институт химии и химической технологии СО РАН,
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск
Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Влияние щелочного окружения на окисление глюкозы в глюконовую кислоту (глюконат ион) без участия катализатора изучено методом теории функционала плотности. Показано, что сольватационное окружение дестабилизирует интермедиаты реакции и прежде всего диолат глюкозы $R-CHO(OH)^-$, образование которого становится маловероятным. Как следствие, в реальных каталитических условиях диолат глюкозы образуется на поверхности катализатора. Дестабилизация интермедиатов, а также увеличение в растворе энергетической разности между триплетным и синглетным состояниями комплекса $R-CHO(OH)^-\cdots O_2$, повышает активационный барьер в щелочном окружении до 140 кДж/моль (101 кДж/моль в газовой фазе). Из двух изученных факторов – нестабильность диолата глюкозы и высокого активационного барьера – первый фактор играет решающую роль в препятствовании протеканию реакции в растворе.

Ключевые слова: глюкоза, глюконовая кислота, глюконат, щелочное окружение, метод функционала плотности.

Благодарности. Работа выполнена в рамках проекта государственного задания № FWES-2021–0012 Института химии и химической технологии СО РАН. Авторы благодарят Сибирский суперкомпьютерный центр СО РАН (г. Новосибирск) за предоставленные вычислительные ресурсы.

Цитирование: Шор А. М., Наслузов В. А., Иванова-Шор Е. А. Некаталитическое аэробное окисление глюкозы в глюконовую кислоту в щелочной среде: теоретическое моделирование. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 381–391. EDN: KGJUNA

Introduction

Glucose (**G**) is the most common natural monosaccharide [1], obtained in industrial conditions by hydrolysis of cellulose [2]. Gluconic acid (**GA**), which results from the oxidation of glucose [3], is an important intermediate used in the chemical, food, pharmaceutical and light industries [4-6]. At present, **GA** is produced primarily by biochemical oxidation using bacteria or enzymes [7]. As an alternative to this approach, chemical (catalytic) methods for the production of **GA** are being developed using metal nanoparticles such as Pt, Pd and Au [8, 9]. Although **G** can be easily converted to **GA**

in aqueous solution, the efficiency and stability of catalysts increases significantly under alkaline conditions [7]

Since the aldehyde -CHO group of glucose participates in the formation of **GA** in an alkaline environment, the generally accepted reaction mechanism is largely similar to the mechanism of aldehyde oxidation. That is, being in an alkaline solution, the -CHO group of glucose is subjected to a nucleophilic attack of the hydroxide ion (OH^-) with the formation of a deprotonated geminal diol -diolate, (R-CHO(OH)^-), **GOH** $^-$ [10, 11], which in turn is adsorbed on the catalyst surface. The gluconate ion (**Gnt** $^-$) acting as a product of the reaction is formed as a result of either oxidative dehydrogenation [12, 13] or direct interaction of **GA** $^-$ with adsorbed oxygen [10, 14]. In both cases, depending on the form in which oxygen is present on the surface of the metal particle – molecular or dissociative – the additional product of the reaction is either H_2O_2 or H_2O [11].

Despite the rather long history of studying the process of obtaining **GA** (**GA** $^-$) in an alkaline environment, the details of the reaction mechanism remain poorly understood. Thus, it is usually assumed that diolate spontaneously forms in solution. However, this intermediate is in most cases an unstable compound, and its determination in a reaction medium is difficult [15]. Theoretical calculations can make a significant contribution to the understanding of this process. However, to the best of our knowledge, the theoretical works mainly concern the electrocatalytic oxidation of glucose both in cyclic (pyranose) [16–18] and open form (**G**) [19, 20]. Therefore, this work aims to fill the existing gap in the theoretical consideration of the oxidation of **G** in an alkaline environment. Since this reaction is assumed to take place not only on the surface of the catalyst, but also in solution, our goal was to study the effect of an aqua-alkaline solution on the formation of intermediates and the course of the reaction without the participation of catalyst.

Computational Details

Quantum-mechanical calculations of the studied complexes were performed with the linear combination of the Gaussian-type orbitals fitting function (LCGTO-FF) density functional method [21] implemented in the program package PARAGAUSS [22], using the meta-generalized gradient approximation (meta-GGA) functional of Tao, Perdew, Staroverov, and Scuseria (TPSS) [23] for the exchange-correlation (XC) energy. The choice of the TPSS XC functional was due to its nonempirical nature and its ability to accurately describe weakly bound systems without applying empirical variance corrections [24]. To describe the Kohn–Sham orbitals, full-electron Gaussian-type basis sets of triple zeta quality with diffuse functions were used, (6s1p/4s1p) for H [25] and (9s5p1d/5s4p1d) for O and C [25, 26]. The auxiliary basis set used in the LCGTO-FF method to represent the electron charge density for calculating the classical Coulomb term of the electron–electron interaction was constructed by a standard procedure [21]. Calculations of complexes with closed electron shells were performed on spin-restricted level. The molecular oxygen and its complexes with glucose diolate **GOH** $^-$, as well as the complex of gluconate ion with H_2O_2 , were calculated on a spin-unrestricted level both in singlet and triplet electronic configurations. Structural optimization of all complexes was carried out without taking into account any geometrical constraints. Binding energies were calculated taking into account the basis sets superposition error [27] on the equilibrium geometries of the complexes in the gas phase. To evaluate transition states, the «string» method [28] implemented in the ParaTools package [29] was used. The wave functions of free O_2 and its complexes in open shell singlet configuration were found

to be contaminated with triplet wave functions. As a result, the $\langle S^2 \rangle$ for such systems is equal 1 instead of 0. To eliminate the contribution of triplet states the approximate spin-projection method [30] was applied. The corrected singlet open shell energies were estimated by carrying out single point energy calculations.

The solvent effect was taken into account using the C-PCM polarizable continuum model – the variant of conductor-like screening model COSMO [31] implemented in PARAGAUSS [32]. For the relative dielectric constant of water – alkaline environment, a value of 78.54 was chosen.

Gibbs free energies of reactions in solution, ΔG_s^* , were derived from thermodynamic cycles [33] and were evaluated as the addition of the free hydration energy, ΔG_H , of each particle involved in the reaction to the corresponding free energy in the gas phase

$$\Delta G_s^* = \Delta G_g^* + \Delta G_H \quad (1)$$

In turn, Gibbs free energies of the complexes in the gas phase, ΔG_g^0 , were calculated taking into account the zero-point energy correction and thermodynamic correction at 298 K estimated from the analysis of normal vibrational modes. Since ΔG_g^0 corresponds to the ideal gas state at 1 atm and 298 K (24.46 l/mol), but in solution the standard state corresponds to 1M (1 mol/l), ΔG_s^* , the ΔG_g^0 values were adjusted to 1M

$$\Delta G_g^* = \Delta G_g^0 + \Delta G^{0 \rightarrow *} \quad (2)$$

In the gas phase, the correction term, $\Delta G^{0 \rightarrow *}$, is equal to $RT \ln(24.46) = 7.9$ kJ/mol [34].

Results and discussion

The reaction modeled in the paper consists of two steps. The first involves the attachment of a free hydroxyl group to the aldehyde group of glucose in open form (**G**), which leads to the formation of deprotonated geminal diol (diolate) (**GOH⁻**):



At the second stage, **GOH⁻** interacts with molecular oxygen to form gluconate ion (**Gnt⁻**) and hydrogen peroxide:



The structures of the open form of glucose (β isomer), as well as the **GOH⁻**, are shown in Fig. 1. Calculations show that **GOH⁻** can exist in two forms. In the first of them (Fig. 1b), the aldehyde group –CHO is transformed into the group –CHO(OH), **1GOH⁻**. However, in this case, oxygen O1 becomes coordinatively unsaturated. As a result, a proton from the neighboring –C2O2H group can migrates to this atom, which leads to the formation of a end group with two hydroxyls (–CH(OH)₂), **2GOH⁻** (Fig. 1c). The possibility of proton transfer from the hydroxyl group coordinated on the carbon atom C3 cannot be excluded either. In the gas phase, both forms of **GOH⁻** are close in energy. The Gibbs free energy difference does not exceed 0.6 kJ/mol with a slight energy advantage of the **1GOH⁻** isomer (Table 1). In solution, the difference in free energies increases to 3.7 kJ/mol. Both forms of **GOH⁻** are separated by a relatively small energy barrier that is independent of the environment (22.0–22.4 kJ/mol).

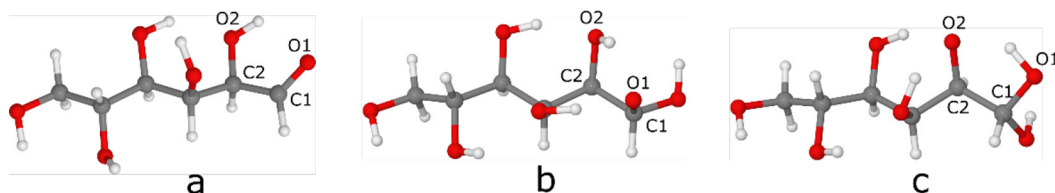


Fig. 1. The calculated structures of glucose (**G**) in the open form (a) and its two hydrogenated anionic forms (deprotonated geminal diols): **1GOH⁻** (b) and **2GOH⁻** (c)

Table 1. Relative electron energies (ΔE) and Gibbs free energies (relative to the total energies of the initial reagents) in the gas phase (ΔG_g^0) and aqua-alkaline solution (ΔG_s^*) of reactants, intermediates and products of the glucose oxidation reaction, as well as the energy barriers of the reaction in the gas phase ($\Delta \Delta G_g^0$) and the alkaline environment ($\Delta \Delta G_s^*$)

Reagents, intermediates and products	Designation	ΔE	ΔG_g^0	ΔG_s^*	$\Delta \Delta G_g^0$	$\Delta \Delta G_s^*$
R-HCOH-CHO + OH ⁻ + O ₂	(G)	0.0	0.0	0.0		
R-HCOH-CHO(OH) ⁻ + O ₂	(1GOH⁻)	-313.0	-261.4	13.5	22.0	22.4
R-HCO-CH(OH) ₂ ⁻ + O ₂	(2GOH⁻)	-311.9	-260.8	17.2		
[R-CHOH-CHO(OH)] ⁻ ...O ₂ ^a	(1GOH⁻...O₂)	-305.1	-223.8	57.8	63.6	82.8
[R-CHOH-CHOO] ⁻ ...H ₂ O ₂ ^b	(Gnt⁻...H₂O₂)	-538.1	-450.0	-175.8		
[R-CHOH-CHOO] ⁻ + H ₂ O ₂	(Gnt⁻)	-456.4	-415.0	-187.7		

^{a)} The complex of the deprotonated geminal diol with O₂ (Fig. 4a); ^{b)} the complex of the gluconate ion with H₂O₂ (Fig. 4b).

The formation of a geminal diol or diolate, as in our case, in an aquatic or alkaline environment, as an initial intermediate in the process of glucose oxidation, follows one of the most likely mechanisms proposed to describe the oxidation of aldehydes and ketones [35]. Suggesting possible mechanisms of catalytic **GA** production, experimenters proceed often from the assumption that **GOH⁻** is formed in an alkaline environment and only then adsorbed on the catalyst surface [10–12, 14]. Indeed, in gas phase, values of the ΔE and ΔG_g^0 energies of **GOH⁻** with respect to reactants (OH⁻ and **G**) (Table

1) are close to the energies of $\begin{array}{c} | \\ -C - OH \\ | \end{array}$ bonds in a number of alcohols and carboxylic acids [36],

which indicates the high stability of glucose diolate in the gas phase. However, taking into account the solvation environment has a significant effect on the stability of the **GOH⁻**. Both diolates are destabilized relative to reactants, as indicated by positive values of ΔG_s^* , 13.5–17.2 kJ/mol (Table 1). It follows that in an aqua-alkaline solution, a sufficiently long existence of **GOH⁻** is unlikely, since even in the case of formation, it immediately decomposes into the initial reactants – **G** and OH⁻.

Considering the possibility of the formation of **GOH⁻** in a solution, it should be pointed out that the attack of the aldehyde group is not the only way of interaction between the **G** and OH⁻. The free

hydroxyl anion readily interacts with protons of glucose $\begin{array}{c} | \\ -CH \\ | \end{array}$ groups to form the glucose

anion (**G⁻**) and H₂O. The latter interactions play a decisive role in the isomerization of **G** in an alkaline

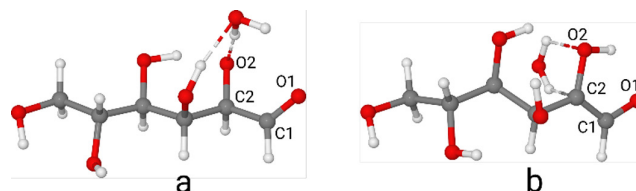


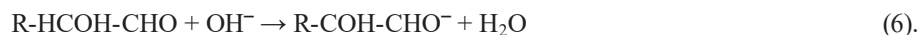
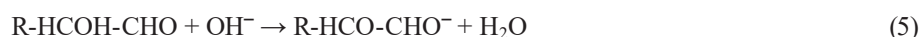
Fig. 2. Calculated structures of deprotonated glucose (G^-) complexes with H_2O after the interaction of OH^- with protons of $-O2H$ (a) and $-C2H$ (b) groups – $1G^-...H_2O$ and $2G^-...H_2O$, respectively

environment [37]. Thus, the interaction of OH^- with the $-C2H$ group leads to the formation of glucose

enediolate, a key intermediate in the conversion of glucose into fructose [38]. Note, in the latter case OH^- acts as a catalyst in the glucose isomerization reaction. Fig. 2 shows the structures of the

complexes of glucose-water anions formed as a result of the interaction of protons of $-O2H$ and $-C2H$

groups with OH^- ($1G^-...H_2O$ and $2G^-...H_2O$, respectively). As follows from the data presented in Fig. 3, both complexes are even more unstable than GOH^- . However, unlike glucose diolate, which breaks down exclusively into G and OH^- , both complexes, in addition to returning to their original state, easily lose a water molecule, which leads to the formation of isolated glucose anions (G^-) in an aqua-alkaline solution, which are metastable species. Thus, the $G^-...H_2O$ complexes can be considered as activation complexes of deprotonation reactions:



Thus, the calculated data show, the existence of GOH^- in an alkaline environment is unlikely, both due to the intrinsic instability of this anion and due to competition from deprotonation reactions

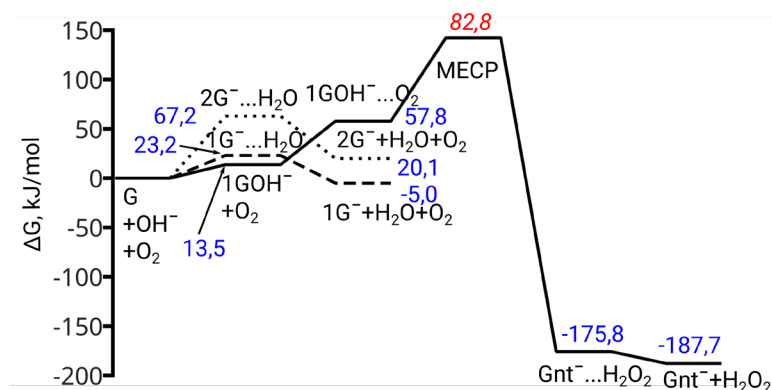


Fig. 3. Free energy diagram corresponding to an oxidation of G to gluconic acid (GA) in aqua-alkaline solution. Blue numbers – ΔG_s^* relative to initial reagents, red number – $\Delta \Delta G_s^*$ relative to $1GOH^-...O_2$. The maximum on the graph corresponds to the minimum energy crossing point (MECP) between singlet and triplet potential energy surfaces (PES)

leading to the formation of glucose anions. Hence, it is quite reasonable to conclude, in the presence of a metal catalyst GOH^- is more likely to be formed on its surface, as a result of the joint adsorption of glucose and the hydroxyl group. The low probability of the existence of GOH^- in the reaction medium should undoubtedly prevent the reaction from taking place in solution.

As already mentioned, in the second step of the oxidation reaction, GOH^- interacts with molecular oxygen. Since there are no fundamental differences in the data obtained using 1GOH^- and 2GOH^- isomers, 1GOH^- was used in further consideration of the reaction. Already electron energies in the gas phase indicate (Table 1) that the most stable complex $1\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ (Fig. 4a) has the triplet electronic state ($^31\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$) and is unstable with respect to free glucose diolate and O_2 ($\Delta E = 7.9$ kJ/mol). Switching to the Gibbs free energy scale increases the instability of the complex to 37.6 kJ/mol. Taking into account the solvation effect does not affect the stability of this complex as significantly as it is observed in the case of GOH^- . In an alkaline environment, the instability of $^31\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ increases by only 6.7 kJ/mol (Table 1, Fig. 3). The fragility of the complex is also indicated by a number of its structural parameters. For example, in a solution, the length of the O–O bond in an oxygen molecule (125 pm) is only 1 pm longer than in a free O_2 . In turn, the intermolecular O–H distances exceed 220 pm, which clearly do not correspond to any more or less strong chemical bond (Fig. 4a). Note that although the stability of $^31\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ in the gas phase increases slightly, this is reflected both in the intermolecular O–H distances, which become shorter by 14–23 pm, and in the length of the O–O bond. The latter increases by 2 pm (Fig. 4a).

Unlike the $^31\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ complex, the complex of gluconate with hydrogen peroxide ($\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$) (Fig. 4b) is the most stable in the gas phase intermediate in the reaction pathway. With respect to the initial reactants, its ΔG_g^0 is equal to -450.0 kJ/mol, and with respect to the reaction products (Gnt^- and H_2O_2) ΔG_g^0 is equal to -35.0 kJ/mol (Table 1). Despite this, in the solution, the $\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$ complex becomes unstable with respect to the reaction products, $\Delta G_s^* = 11.9$ kJ/mol (Fig. 3).

To calculate the $1\text{GOH}^- \dots \text{O}_2 \rightarrow \text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$ reaction step, it should be taken into account that at this step there is a change in the spin configuration of the system under study from triplet ($1\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$) to singlet ($\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$) states. Structural characteristics of $1\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ in triplet ($^31\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$) and singlet ($^11\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$) states differ slightly. However, energetically, $^11\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ at 60.4 kJ/mol in the gas phase and 82.5 kJ/mol in solution is less stable than $^31\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$. It is reasonable to assume that the singlet-triplet splitting ($\Delta E(S-T)$) in $1\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ is determined by the strength of a given complex and, as a result, by the stretching of the O–O bond in the oxygen molecule. The longer the bond in O_2 , the smaller the $\Delta E(S-T)$, as observed in the gas phase. In contrast to $1\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$, the

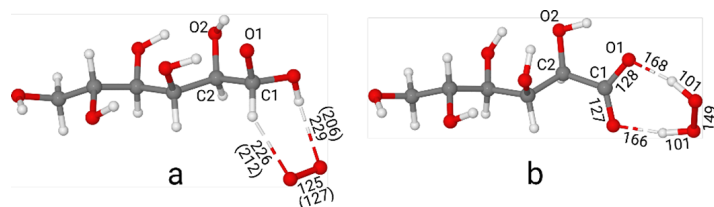


Fig. 4. The calculated structures of the complexes 1GOH^- with O_2 (a) and gluconate (Gnt^-) with H_2O_2 (b) – $^31\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ and $\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$, respectively. The intermolecular distances presented are in pm. The data in parentheses refer to the gas phase complex

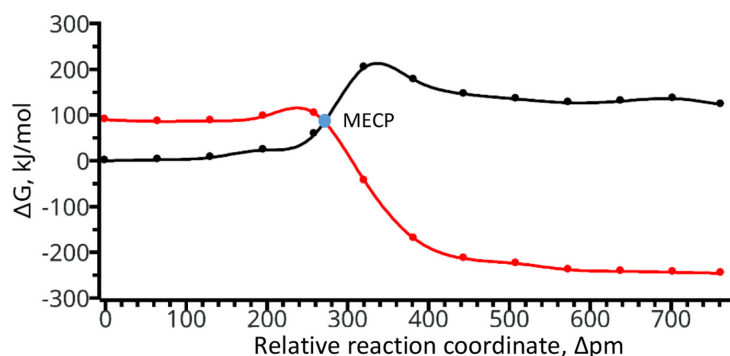


Fig. 5. Energy profiles of ${}^1\text{GOH}^- + \text{O}_2$ interactions in an aqua-alkaline environment along the reaction pathway on the singlet PES (red line) and along the projection of this path on the triplet PES (black line). The free energy of ${}^3\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ is taken as a reference point

singlet configuration is the ground state of the resulting $\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$ complex. Stability of ${}^3\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$ is lower by 156.0 kJ/mol both in the gas phase and in the solution. It should also be noted, in ${}^3\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$ hydrogen peroxide decays into two $\text{OH}^\bullet$ radicals, with the O–O distance of 196 pm.

Since the ground state position of ${}^1\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ on the singlet potential energy surface (PES) is higher than on the triplet PES, and the ground state position of ${}^1\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$ is significantly lower than ${}^3\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$, then there must be an intersection of the singlet and triplet PES's. The transfer from triplet reaction pathway to singlet one occurs at the minimum energy crossing point (MECP) lying on the intersection line. Since no gradients of the energies corrected by spin projection method of spin contaminated complexes in singlet state were calculated the approximate location of the MECP was detected during the motion on the singlet PES alone the reaction pathway between the structural configurations corresponding to ${}^3\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ and ${}^1\text{Gnt}^- \dots \text{H}_2\text{O}_2$ and subsequent projection of the obtained pathway onto triplet PES.

The calculated energy profiles in an alkaline environment are shown in Fig. 5. A similar picture is observed for the gas phase. The calculated reaction pathway corresponds to the almost simultaneous transfer of two hydrogen atoms from ${}^1\text{GOH}^-$ to O_2 . As can be clearly seen, the MECP of the singlet and triplet PES's corresponds to the maximum on the triplet-singlet pathway. Note, structurally the MECP calculated is not a real transition state, since it is not stationary point on the both PES's. The energy barrier obtained in this way (relative to ${}^3\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$) is 63.6 kJ/mol in the gas phase and 82.8 kJ/mol in solution (Table 1, Fig. 3), i.e. it depends on the energy difference of ${}^3\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ and ${}^1\text{GOH}^- \dots \text{O}_2$ configurations. In the gas phase, the value of the activation barrier, calculated relative to free ${}^1\text{GOH}^-$ and O_2 , is equal to 101.2 kJ/mol. However, relative to the initial reagents (G , OH^- , O_2), the activation complex is located 160.2 kJ/mol lower. This is different from what is obtained in the case of accounting for the solvation environment. In the latter case, the activation barrier of the reaction calculated now relative to the initial reactants is equal to 140.6 kJ/mol (Fig. 3). The calculated barrier is quite high, but it is unlikely that it can completely block the non-catalytic reaction in the solution.

Conclusions

Calculations performed by the density functional theory method show that taking solvation into account has a significant effect on the energy profile of the glucose-to-gluconic acid conversion

reaction, compared to the reaction that could take place in the gas phase. The transfer of the reaction to an alkaline environment leads to the destabilization of the main intermediates, glucose diolate, relative to the initial reagents, and the gluconate-hydrogen peroxide complex, relative to the reaction products. The presence of the solvent significantly affects the height of the activation barrier, which increases from 101.2 to 140.6 kJ/mol in an alkaline environment. It should be noted that the calculated trends observed during the transfer of the reaction from the gas phase to an aqua-alkaline solution fully correspond to those experimentally observed for any reactions proceeding by the ionic mechanism [39].

The instability of glucose diolate in an alkaline environment indicates a low probability of its formation in this environment, which should adversely affect the possibility of the reaction in solution. An additional, but no less important, factor affecting the formation of glucose diolate in an alkaline environment is the processes of glucose deprotonation, leading to its subsequent isomerization or, in the presence of oxygen, to its oxidative degradation into light acids. Increasing activation barrier in the alkaline environment, in comparison with the gas phase data, is largely determined by two factors: (1) transient character of glucose diolate ($\Delta G_s=13.5$ kJ/mol) and (2) the energy difference between the triplet and singlet states of the diolate- O_2 complex, which in solution is ~ 20 kJ/mol higher than in the gas phase.

Considering the factors affecting the non-catalytic pathway of gluconic acid production in an alkaline environment, it should be noted that it is the low probability of glucose diolate formation in the reaction medium that prevents the reaction from taking place.

Thus, the data obtained show that the effect of the catalyst on the process of glucose oxidation is not only to lower the activation barrier, but also to stabilize the reactants and intermediates on its surface, which otherwise might not form.

References

- [1] Mirescu A., Prübe U. Selective glucose oxidation on gold colloids. *Catalysis Communications* 2006. Vol. 7(1), P. 11-17.
- [2] Kong-Win Chang J., Duret X., Berberi V., Zahedi-Niaki H., Lavoie J.-M. Two-step thermochemical cellulose hydrolysis with partial neutralization for glucose production. *Frontiers in Chemistry* 2018. Vol. 6, P. 117.
- [3] Zhang Q., Wan Z., Yu I. K. M., Tsang D. C. W. Sustainable production of high-value gluconic acid and glucaric acid through oxidation of biomass-derived glucose: A critical review. *Journal of Cleaner Production* 2021. Vol. 312, P. 127745.
- [4] Baatz C., Thielecke N., Prübe U. Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose. *Applied Catalysis B* 2007. Vol. 70 (1-4), P. 653-660.
- [5] Chheda J. N., Huber G. W., Dumesic J. A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie: International Edition* 2007, Vol. 46 (38), P. 7164–7183.
- [6] Sheldon R. A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chemistry* 2014. Vol. 16, P. 950–963.
- [7] Cañete-Rodríguez A. M., Santos-Dueñas I. M., Jiménez-Hornero J. E., Ehrenreich A., Liebl W., García-García I. Gluconic acid: properties, production methods and applications—An excellent

opportunity for agro-industrial by-products and waste bio-valorization. *Process Biochemistry* 2016. Vol. 51 (12), P. 1891-1903.

[8] Hutchings G. J. A golden future for green chemistry. *Catalysis Today* 2007. Vol. 122 (3-4), P. 196–200.

[9] Ishida T., Haruta M. Gold Catalysts: Towards Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie: International Edition* 2007. Vol. 46 (38), P. 7154–7156.

[10] Beltrame P., Comotti M., Della Pina C., Rossi M. Aerobic oxidation of glucose: II. Catalysis by colloidal gold. *Applied Catalysis A* 2006. Vol. 297 (1), P. 1–7.

[11] Prüße U., Heidinger S., Baatz C. Catalytic conversion of renewables: kinetic and mechanistic aspects of the gold-catalyzed liquid-phase glucose oxidation. *Landbauforschung - vTI Agriculture and Forestry Research* 2011. Vol. 61 (3), P. 261-272,

[12] Önal Y., Schimpf S., Claus P. Structure sensitivity and kinetics of d-glucose oxidation to d-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts. *Journal of Catalysis* 2004. Vol. 223 (1), P. 122–133.

[13] Dirkx J. M. H., van der Baan H. S. The oxidation of glucose with platinum on carbon as catalyst. *Journal of Catalysis* 1981. Vol. 67 (1), P. 1-13.

[14] Comotti M., Della Pina C., Falletta E., Rossi M. Aerobic oxidation of glucose with gold catalyst: hydrogen peroxide as intermediate and reagent. *Advanced Synthesis & Catalysis* 2006. Vol. 348 (3), P. 313–316.

[15] Zhu C., Kleimeier N. F., Turner A. M., Singh S. K., Fortenberry R. C., Kaiser R. I. Synthesis of methanediol [CH₂(OH)₂]: The simplest geminal diol. *Proceedings of the national academy of sciences* 2022. Vol. 119 (1), P. e2111938119.

[16] Wang Y., Liu Z., Sun H., Yu Z., Zhong W. Theoretical study on the adsorption and oxidation of glucose on Au(111) surface. *Journal of Molecular Modeling* 2023. Vol. 29, P. 172.

[17] Xie Y., Xia G.-J., Gong W.-P., Zhu F.-L., Zhao Z.-T., Wang Y.-G. Mechanistic insight into the superior catalytic activity of Au/Co₃O₄ interface in glucose sensors. *ACS Catalysis* 2024. Vol. 14 (17), P. 12956–12969.

[18] Cheng P., Wang H., Shi X. The effect of phenylalanine ligands on the chiral-selective oxidation of glucose on Au(111). *Nanoscale* 2020. Vol. 12, P. 3050-3057.

[19] Ishimoto T., Kazuno H., Kishida T., Koyama M. Theoretical study on oxidation reaction mechanism on Au catalyst in direct alkaline fuel cell. *Solid State Ionics* 2014. Vol. 262, P. 328–331.

[20] Ishimoto T., Hamatake Y., Kazuno H., Kishida T., Koyama M. Theoretical study of support effect of Au catalyst for glucose oxidation of alkaline fuel cell anode. *Applied Surface Science* 2015. Vol. 324, P. 76–81.

[21] Dunlap B., Rösch N. The Gaussian-type orbitals density-functional approach to finite systems, *Advances in Quantum Chemistry* 1990. Vol. 21. P. 317-339.

[22] Belling T., Grauschopf T., Krüger S., Nörtemann F., Staufer M., Mayer M., Nasluzov V. A., Birkenheuer U., Rösch N. *PARAGAUSS: A Density Functional Approach to Quantum Chemistry on Parallel Computers. In Scientific Computing in Chemical Engineering II*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. 66–73 p.

[23] Tao J., Perdew J., Staroverov V., Scuseria G. Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review* 2003. Vol. 91 (14), P. 146401.

- [24] Jurečka P., Černý J., Hobza P., Salahub D. R. Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with ab initio quantum mechanics calculations. *Journal of Computational Chemistry* 2007. Vol. 28 (2), P. 555–569.
- [25] Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Under Ed. Huzinaga S. Amsterdam: Elsevier, 1984.
- [26] Veillard A. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing second-row atoms. *Theoretica Chimica Acta* 1968. Vol. 12. P. 405–411.
- [27] Boys S. F., Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics* 1970. Vol. 19. P. 553–566.
- [28] Ren W. E. W., Vanden-Eijnden E. String method for the study of rare events, *Physical Review B* 2002. Vol. 66, P. 052301.
- [29] Nikodem A., Matveev A.V., Zheng B.-X., Rösch N. Efficient two-step procedures for locating transition states of surface reactions. *Journal of Chemical Theory and Computation* 2013. Vol. 9 (1), P. 588–599.
- [30] Yamaguchi K., F. Jensen F., Dorigo A., Houk K. N. A spin correction procedure for unrestricted Hartree-Fock and Møller-Plesset wavefunctions for singlet diradicals and polyradicals. *Chemical Physics Letters* 1988. Vol. 149 (5–6), P. 537–542.
- [31] Barone V., Cossi, M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *Journal of Physical Chemistry A* 1998. Vol. 102 (11), P. 1995–2001.
- [32] Fuchs M. S. K.; Shor A. M.; Rösch N. The hydration of the uranyl dication: Incorporation of solvent effects in parallel density functional calculations with the program Paragauss. *International Journal of Quantum Chemistry* 2002. Vol. 86 (5), P. 487–501.
- [33] McQuarrie D. A.; Simon J. D. *Molecular Thermodynamics*. University Science Books, 1999. 656 p.
- [34] Bryantsev V. S., Diallo M. S., Goddard III V. A. Calculation of solvation free energies of charged solutes using mixed cluster/continuum models. *Journal of Physical Chemistry B* 2008. Vol. 112 (32), P. 9709–9719.
- [35] Davis S. E., Ide M. S., Davis R. J. Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles. *Green Chemistry* 2013. Vol. 15, P. 17–45.
- [36] Luo Y.-R. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. CRC Press, 2007.
- [37] Delidovich I. Toward understanding base-catalyzed isomerization of saccharides. *ACS Catalysis* 2023. Vol. 13 (4), P. 2250–2267.
- [38] Kooyman C., Vellenga K., De Wilt H. G. J. The isomerization of d-glucose into d-fructose in aqueous alkaline solutions, *Carbohydrate Research* 1977. Vol. 54 (1), 33–44.
- [39] Reichardt C. *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 646 p.

EDN: HTJJRC

УДК 541. 122: 538. 214

Specific Features of Pyrochlore Phase Formation in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Ta}_2\text{O}_5$ System

Roman I. Korolev^{a*},**Boris A. Makeev^b, Olga V. Petrova^c,****Vitaliy A. Muravyov^d and Nadezhda A. Zhuk^a**^a*Syktvykar State University**Syktvykar, Russian Federation*^b*Institute of Geology of the Komi Science Center UB RAS**Syktvykar, Russian Federation*^c*Institute of Physics and Mathematics of the Komi Science Center UB RAS**Syktvykar, Russian Federation*^d*Ukhta State Technical University**Ukhta, Russian Federation*

Received 17.02.2024, received in revised form 15.08.2025, accepted 26.08.2025

Abstract. The concentration interval for the formation of phase-pure zinc-containing pyrochlores based on bismuth tantalate was established. It was shown that for the $\text{Bi}_{2+x}^{+3}(\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3})^{+8}\text{O}_{7-y}$ and $\text{Bi}_{1.65}\text{Zn}_{1+x}\text{Ta}_{2-x}\text{O}_9$ series, single-phase samples are formed at $1.575 \leq x(\text{Bi}) \leq 1.725$ and $0.90 \leq x(\text{Zn}) \leq 1.14$. The cubic unit cell parameter (space group Fd-3m) for the first and second series of samples increases from 10.5295(5) to 10.5486(5) Å and from 10.5310(5) to 10.5435(5) Å, respectively, following the Vegard rule. It was shown that a significant part of Zn(II) ions is located in the bismuth position. In all cases phase-pure pyrochlores are formed in the case of bismuth deficiency in the bismuth sublattice by 42.5–47.5 at.% for $\text{Bi}_{2+x}^{+3}(\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3})^{+8}\text{O}_{7-y}$, and the filling degree of the octahedral sublattice of Ta(V) with bismuth ions is limited to 30–38 %. It was found that the deficit of bismuth ions in the bismuth sublattice depends on the amount of zinc in the samples with the more zinc in the samples, the less vacancy of the bismuth sublattice. The inclusion of pyrochlore with $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnTa}_{3/2}\text{O}_9$ ideal composition in the composite pyrochlore region and the exclusion of the $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}\text{O}_7$ monoclinic zirconolite-like phase are confirmed. It was shown that low-porosity sintered samples are formed, while the porosity of ceramics decreases with increasing molar ratio of $n(\text{Bi})/n(\text{Ta})$ and the amount of zinc in the samples.

Keywords: pyrochlore; zinc doping; phase formation; microstructure; ceramics.

© 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: korolev36a@gmail.com



Особенности фазообразования пироксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Ta}_2\text{O}_5$

Р. И. Королев^а, Б. А. Макеев^б,
О. В. Петрова^в, В. А. Муравьев^г, Н. А. Жук^а

^аСыктывкарский государственный университет
Российская Федерация, Сыктывкар

^бИнститут геологии Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар

^вИнститут физики и математики Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар

^гУхтинский технический университет
Российская Федерация, Ухта

Аннотация. Установлен концентрационный интервал формирования фазовочистых цинксодержащих пироксидов на основе танталата висмута. Показано, что для рядов $\text{Bi}_{2+x}^{+3}(\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3})^{+8}\text{O}_{7-y}$ и $\text{Bi}_{1.65}\text{Zn}_{1+x}\text{Ta}_{2-x}\text{O}_9$ однофазные образцы образуются при $1.575 \leq x(\text{Bi}) \leq 1.725$ и $0.90 \leq x(\text{Zn}) \leq 1.14$. Параметр кубической элементарной ячейки (пр.гр. Fd-3m) для первой и второй серии образцов возрастает от 10.5295(5) до 10.5486(5) Å и от 10.5310(5) до 10.5435(5) Å, соответственно, подчиняясь правилу Вегарда. Показано, что значительная часть ионов цинка(II) размещается в позиции висмута. Во всех случаях фазовочистые пироксиды образуются в случае дефицита висмута в висмутовой подрешетке на величину 42.5–47.5 ат.% для $\text{Bi}_{2+x}^{+3}(\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3})^{+8}\text{O}_{7-y}$, а степень заполнения октаэдрической подрешетки тантала(V) ионами висмута ограничивается интервалом 30–38 %. Показано, что дефицит ионов висмута в висмутовой подрешетке зависит от количества цинка в образцах. Установлено, что чем больше цинка в образцах, тем меньше вакантность висмутовой подрешетки. Подтверждено включение пироксидов с идеальным составом $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnTa}_{3/2}\text{O}_9$ в композиционную область пироксидов и исключение моноклинной цирконолитоподобной фазы $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}\text{O}_7$. Показано, что образуются малопористые спеченные образцы. Пористость керамики уменьшается с увеличением мольного соотношения $n(\text{Bi})/n(\text{Ta})$ и количества цинка в образцах.

Ключевые слова: пироксид, допирование цинком, фазообразование, микроструктура, керамика.

Цитирование: Королев Р. И., Макеев Б. А., Петрова О. В., Муравьев В. А., Жук Н. А. Особенности фазообразования пироксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Ta}_2\text{O}_5$. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 392–403. EDN: HTJJRC <https://elibrary.ru/htjjrc>

1. Introduction

Synthetic pyrochlores are of intense interest to researchers due to their wide range of physical and chemical properties. Depending on the chemical composition, pyrochlores exhibit metallic and ionic conductivity, superconducting and ferroelectric properties [1], as well as ferro- and antiferromagnetism, magnetoresistance, and the state of spin glass [2]. Pyrochlore-based materials are used in solid-state devices as thin-film resistors, thermistors and communication elements, photocatalysts, and are used as components of ceramic molds for radioactive waste. Oxide bismuth-containing pyrochlores are promising as dielectrics for multilayer ceramic capacitors, tunable microwave dielectric components, resonators, devices for microwave applications due to excellent dielectric properties, possibility of regulation of dielectric properties by electric field, low sintering temperature and chemical compatibility with fusible Ag- and Cu-conductors [3]. The crystal structure of double oxide pyrochlores is described by the formula $A_2B_2O_7$ and consists of two sublattices: A_2O and B_2O_6 [1, 4]. The octahedrons of the B_2O_6 basic structure form a vertex-bound tetrahedral framework, the voids of which contain two large cations A and an additional atom O for each formula unit of the $(BO_3)_2$ framework. Relatively small B cations (Ti(IV), Ta(V), Nb(V)) are placed in the oxygen octahedra, while large A ions (Bi(III), Pb(II), Tl(I)) are located in a polyhedron of eight oxygen atoms of the A_2O and B_2O_6 sublattices. The wide range of cation substitutions in the A and B crystallographic positions is due to the structural flexibility of pyrochlores caused by the tolerance of the A_2O sublattice to the formation of cationic and oxygen vacancies. Therefore, along with traditional $A_2B_2O_7$ pyrochlores such as $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$ and $A^{2+}_2B^{5+}_2O_7$, which cationic sublattices are homogeneous and filled with ions of the same chemical nature, mixed $A_2BB'O_7$ pyrochlores with a B_2O_6 sublattice filled with different valence ions B and B' are also known. The concept of tolerance factor based on the ratio of cationic radii of ions of A_2O and B_2O_6 sublattices is widely used to describe the stability of the formed compositions. According to [1] the range of $rA/rB = 1.46\text{--}1.80$ values for $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$ and $1.40\text{--}2.20$ for $A^{2+}_2B^{5+}_2O_7$ limits the stability of binary pyrochlores. The proposed criterion has proved to be excellent for evaluating the preservation of the pyrochlore structural type for binary oxide pyrochlores formed in $3+/4+$ or $2+/5+$ stoichiometry. Meanwhile, for mixed pyrochlores, the stability criterion has an indirect application and does not give an understanding of the maximum capacity of dopants in the pyrochlore cationic sublattices. Generally, the concentration fields of mixed pyrochlores formation are currently determined experimentally, as it has been done for pyrochlores in $Bi_2O_3\text{--}MO_x\text{--}Ta(Nb)_2O_5$ (M – Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Zn) systems [5].

Zinc-containing synthetic bismuth-based pyrochlores have attracted close attention of researchers for several decades due to their special behavior and properties. The practical significance of zinc-containing pyrochlores is determined by their low sintering temperature and compatibility with fusible conductors, as well as their excellent dielectric properties [5, 6]. The $Bi_2O_3\text{--}ZnO\text{--}Nb_2O_5$ system was found to contain two ternary structurally related phases: pyrochlore $Bi_{3/2}Zn_{0.92}Nb_{3/2}O_{7-\delta}$ and monoclinic zirconolite $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ [6]. The $Bi_{3/2}ZnNb_{3/2}O_7$ composite is characterized by a high dielectric constant about ~ 170 , low dielectric loss of 0.0004 at 1 MHz, and a negative temperature coefficient of capacitance (TCC) of -400 ppm/ $^{\circ}C$ [6]. At temperatures below room temperature, pyrochlore exhibits dielectric relaxation associated with polarization of the crystal lattice due to the placement of bismuth, zinc cations on the A-positions [7]. As shown in [8], the ideal composition of $Bi_{3/2}ZnNb_{3/2}O_7$ does not correspond to a phase-pure pyrochlore and includes an impurity of zinc oxide. The stability range of zinc pyrochlore is characterized by a small compositional region and includes bismuth-depleted

compositions since a significant fraction of zinc ions is distributed in the A_2O sublattice position. Thereby, $Bi_{3/2}Zn_{0.92}Nb_{3/2}O_{7-\delta}$ pyrochlore composition is denoted as $(Bi_{3/2}Zn_{0.42})(Nb_{3/2}Zn_{0.5})O_{7-\delta}$ [8]. According to [9], $Bi_{1.5}Zn_NNb_{2.5-N}O_{8.5-1.5N}$ (at $N = 0.73-1.20$) solid solutions are expected to be single phase at $0.8 \leq N \leq 1.07$. For such solutions dielectric permittivity varies from 147 to 165 and dielectric losses increase in the range of $3.8 \cdot 10^{-4}-1.4 \cdot 10^{-4}$. $Bi_2Zn_{2/3}Nb_{4/3}O_7$ (space group $C2/s$) zirconolite-like phase does not exhibit dielectric relaxation, is characterized by lower values of dielectric permittivity about ~ 90 , dielectric loss of 0.0004 and positive TCC of +150 ppm/°C at 1 MHz [7]. For the zirconolite-like phase stability, it is essential that the metal cation maintains asymmetric octahedral coordination, which the Zn(II) cation, in contrast, for instance magnesium, is capable of due to the filled Zn 3d atomic orbital [8]. The synthesis of composites with a certain combination of these phases will allow to obtain dielectric ceramics with practically zero value of TCC. Mixed placement of ions on two cationic sublattices is typical not only for zinc pyrochlores, but also for pyrochlores containing Co(II), Cu(II, I), and Mn(II) ions. Apparently, these cations are united by such similar characteristics as large ionic radius, oxidation degree and ability to tetrahedral coordination. For this reason, pyrochlores possessing such a feature of cation arrangement are called misplaced-displacive cubic pyrochlores. As noted above, the misplacement of traditionally octahedral and tetrahedral B cations in the position of large A ions is accompanied by a disruption of the displacement in the A_2O substructure to provide lower coordination for the smaller ions. The reason for the mixed placement of transition element cations has not yet been definitively elucidated. It was suggested in [6] that the main reason for the mixed placement of cations is the distortion of the octahedral framework due to the presence of oxygen vacancies, atypical polyhedral environment of the dopant, disproportionality and heterovalence of dopant ions to the B-sublattice cations. As shown in [10], misdistribution of zinc ions is the cause of glass-like dielectric behavior or dielectric relaxation in ceramics. In contrast to niobium pyrochlores, $Bi_{3/2}ZnTa_{3/2}O_7$ tantalum pyrochlore shows low dielectric constant of 58 and dielectric loss of 0.0023 at 30 °C and 1 MHz, independent of temperature, and TCC of 156 ppm/°C in the range of 30–300 °C at 1 MHz [11]. The low values of tantalum pyrochlores dielectric permittivity are attributed to the low polarizability of TaO_6 octahedrons and high porosity of ceramics. Studies of the subsolidus phase diagram of the Bi_2O_3 –ZnO– Ta_2O_5 system have established that the composite region of pyrochlore has a trapezoidal shape. According to [12], the pyrochlore homogeneity region in the phase diagram is close in size and location to the Nb_2O_5 -based system and includes the $Bi_{1.5}ZnTa_{1.5}O_7$ ideal composition. Additional studies [13] of $rBi_2(Zn_{1/3}Ta_{2/3})_2O_7 - (1-r)(Bi_{3/2}Zn_{1/2})(Zn_{1/2}Ta_{3/2})O_7$ ($0 < r < 1$) pyrochlores in the Bi_2O_3 –ZnO– Ta_2O_5 system showed that the pyrochlore phase is formed at $r < 0.30$ and the zirconolite phase at $r \geq 0.74$, respectively. The dielectric permittivities of the ceramics vary from 58 to 80, and the dielectric losses are low for all samples (less than 0.003).

Previously, we determined the compositional region for the formation of nickel compositions with pyrochlore structure [14]. In the current work it is suggested that in addition to the geometrical criterion (tolerance factor), the critical factors in the single-phase mixed pyrochlores formation are the presence of vacancies in the bismuth sublattice and the achievement of an average cation charge of +8 (for $A_2^{+3}B_2^{+4}O_7$ composition) or +10 (for $A_2^{+2}B_2^{+5}O_7$ composition) cations average charge at the filling of the octahedral sublattice. It is shown that the possible composition of nickel pyrochlores is expressed by the formula $Bi_{2+x}Ni_{1+y}Ta_{2-y}O_{9-\delta}$, $0 \leq x \leq 0.5$, $-0.10 \leq y \leq 0.14$, with the bismuth sublattice vacancy of 17–33 at.%, and the degree of substitution of Ta(V) ions by Ni(II) ions is limited to the interval 30–38 %. In order to evaluate the correctness of the above assumption and the possibility of

transferring the concentration range for nickel compositions to mixed pyrochlores with two-charged cations, as well as to reveal the peculiarities of zinc pyrochlores formation, the homogeneity region of pyrochlores formed in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Ta}_2\text{O}_5$ system was investigated. The Zn(II) ionic radius is larger than Ni(II) and Ta(V) ones and equals $R(\text{Zn(II)})_{\text{c.n.-6}} = 0.074$ nm, $R(\text{Ni(II)})_{\text{c.n.-6}} = 0.069$ nm and $R(\text{Ta(V)})_{\text{c.n.-6}} = 0.064$ nm, respectively [15]. The difference in ionic radii and preference of zinc ions for tetrahedral coordination determines the probability of zinc ion distribution on cationic sublattices of both Bi(III) and Ta(V), which will inevitably affect the concentration limits of zinc pyrochlore phase stability. This will allow us to estimate the fraction of zinc ions migrating to bismuth positions and compare it with that for Ni(II) ions.

Thus, in this work the compositional stability region of Zn-doped bismuth tantalate pyrochlore has been experimentally determined and the regularities of formation of zinc-containing pyrochlores have been revealed.

2. Experimental part

The samples were synthesized by solid-phase synthesis using the of Bi(III), Ta(V) and Zn(II) oxides as precursors. The mixture of oxides in stoichiometric amounts was thoroughly ground in an agate mortar for one hour. Then the ground homogeneous mixture was pressed into disk-shaped compacts. The samples were synthesized in four stages of 15 hours each at 650, 850, 950, 1050 °C. After each stage of calcination, the samples were homogenized and pressed into disk-shaped compacts.

X-ray diffraction (XRD) data were measured using a Shimadzu 6000 X-ray diffractometer (CuK_α -radiation; $2\theta = 10\div 80^\circ$; scanning speed 2.0 deg/min). The surface morphology of preparations and local quantitative elemental analysis were studied by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (electron scanning microscope Tescan VEGA 3LMN, energy dispersion spectrometer INCA Energy 450). The optimum working distance (WD) was fixed within 15 mm with operating voltage at 15–20 kV.

3. Results and discussion

The concentration range for the zinc-containing pyrochlores formation in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Ta}_2\text{O}_5$ system was determined based on the phase composition study of two series of samples and the stability fields of nickel and magnesium compositions [14]. The choice of chemical compositions of the investigated samples was determined by the following conditions: the bismuth A_2O sublattice should be partially vacant, the B_2O_6 sublattice should be completely filled with mixed cations, and the number of doubly charged dopant ions in the pyrochlore composition should achieve the average cation charge of cations filling the octahedral sublattice, which is equal to +4 for $\text{A}_2^{+3}(\text{BB}')_2^{+8}\text{O}_7$ compositions containing Bi(III) ions. We obtained these conditions earlier when investigating the composite stability region of nickel pyrochlores [14]. It is clearly seen that the $\text{Bi}_{2+x}^{+3}(\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3})^{+8}\text{O}_{7-y}$ compositions satisfy these conditions. The above formula corresponded to the compositions from the first series of samples. By varying the value of the index x within the interval $-0.65 \leq x \leq 0.5$ ($1.35 \leq x(\text{Bi}) \leq 2.5$), it was possible to experimentally determine the area of phase-pure pyrochlores formation equal to $-0.425 \leq x \leq -0.275$ ($1.575 \leq x(\text{Bi}) \leq 1.725$). It should be noted that the samples with a fixed degree of substitution of Ta(V) ions by Zn(II) ions equal to ~33 at.% and with bismuth sublattice vacancy varying in the range from

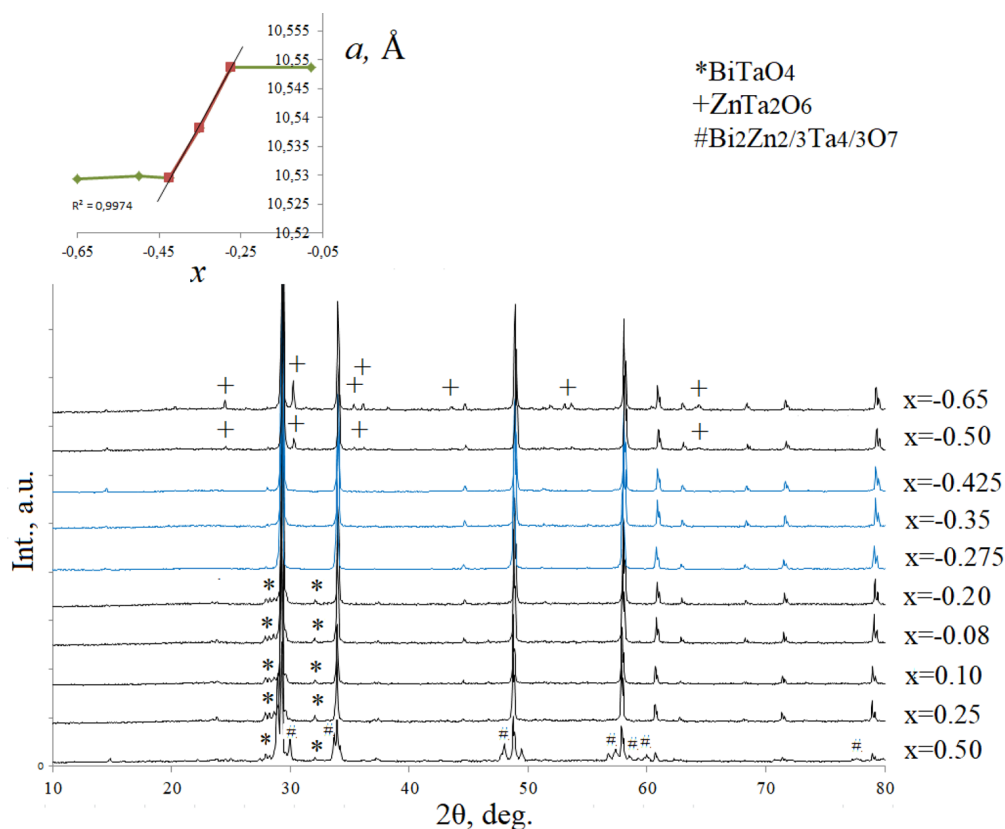


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Bi}_{2+x}\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}\text{O}_{7-y}$ at $-0.65 \leq x \leq 0.50$ and variation of the pyrochlore unit cell parameter as a function of the x index. X-ray diffraction patterns of single-phase samples are marked in blue

17 to 55 at.% were studied. Thus, it was found that phase-pure pyrochlores are formed in the case of bismuth-deficient compositions of 42.5 to 47.5 at.%.

XRD patterns of the studied samples are presented in Fig. 1. XRD patterns of phase-pure compositions are shown in blue. On the pattern impurities of triclinic bismuth orthotantalate BiTaO_4 (space group $P\bar{1}$, $1.8 \leq x(\text{Bi}) \leq 2.5$), ZnTa_2O_6 (space group $Pbcn$, $1.35 \leq x(\text{Bi}) \leq 1.5$) and monoclinic zirconolite $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_7$ (space group $C2/c$, $x(\text{Bi}) = 2.5$) are present outside the single-phase interval of the samples. The calculation of the unit cell parameter for single-phase samples showed that with increasing x or $x(\text{Bi})$, the cell constant increases linearly from 10.5295(5) to 10.5486(5) Å, obeying the Vegard rule, which is associated with a decrease in the content of large-sized bismuth ions ($R(\text{Bi(III)})_{\text{c.n.-8}} = 0.117 \text{ nm}$) [15].

It is noteworthy that the concentration interval of stability for zinc pyrochlores is much narrower than for magnesium and nickel compositions. Moreover, this interval corresponds to a large degree of vacancy of the bismuth sublattice of 42.5–47.5 at.%, which should lead to its significant destabilization. It should be noted that, during the formation of nickel pyrochlores, the vacancy rate of the bismuth sublattice reaches 17–33 %, and that of magnesium pyrochlores is 22.5–37 %. The apparent contradiction is resolved provided that a significant part of zinc ions is distributed in the bismuth position. Compared to nickel compositions, the vacancy degree of the bismuth sublattice is greater by ~25 at.%, which corresponds to the amount of zinc that migrated to the bismuth position. Taking into account the filling

of the bismuth sublattice with zinc ions, the vacancy of the bismuth sublattice does not exceed 32–33 at.% as for magnesium or nickel pyrochlores. The significant distribution of zinc ions into the bismuth sublattice is due to the tendency of zinc ions to tetrahedral coordination. It can be assumed that zinc ions entering the octahedral positions of Ta(V), cause oxygen vacancies and significant distortions of the octahedral framework. This leads to the expulsion of a substantial fraction of zinc ions into the bismuth positions. Thus, the bismuth-deficient compositions of phase-pure pyrochlores ensure the placement of a significant fraction of zinc ions in the Bi(III) position without the formation of impurity phases.

Since we know the vacancy interval of the bismuth sublattice, we aimed to determine the permissible degree of filling of the octahedral sublattice of Ta(V) with zinc ions. For this purpose, we synthesized compositions with a fixed degree of vacancy of the bismuth sublattice (45 at.%) and a variable degree of substitution of tantalum ions in the range from 28 to 42 at.%. Thus, a series of $\text{Bi}_{1.65}\text{Zn}_{1+x}\text{Ta}_{2-x}\text{O}_9$, $-0.16 \leq x \leq 0.26$ ($0.84 \leq x(\text{Zn}) \leq 1.26$) samples were synthesized.

According to XRD data, single phase samples are formed at $-0.10 \leq x \leq 0.14$ ($0.90 \leq x(\text{Zn}) \leq 1.14$). For samples outside this interval, triclinic bismuth orthotantalate BiTaO_4 (*P-1*, $x(\text{Zn}) \leq 0.84$) and ZnO (space group *P63mc*), $1.26 \leq x(\text{Zn})$) are formed as an impurity. The calculation of the unit cell parameter for single-phase samples ($-0.10 \leq x \leq 0.14$) showed that with increasing x or decreasing $x(\text{Ta(V)})$ the cell constant increases linearly from 10.5310(5) to 10.5435(5) Å, obeying the Vegard rule, which is related to the large ionic radius of Zn(II) compared to Ta(V) ($R(\text{Ta(V)})_{\text{c.n.-6}} = 0.064$ nm, $R(\text{Zn(II)})_{\text{c.n.-6}}$

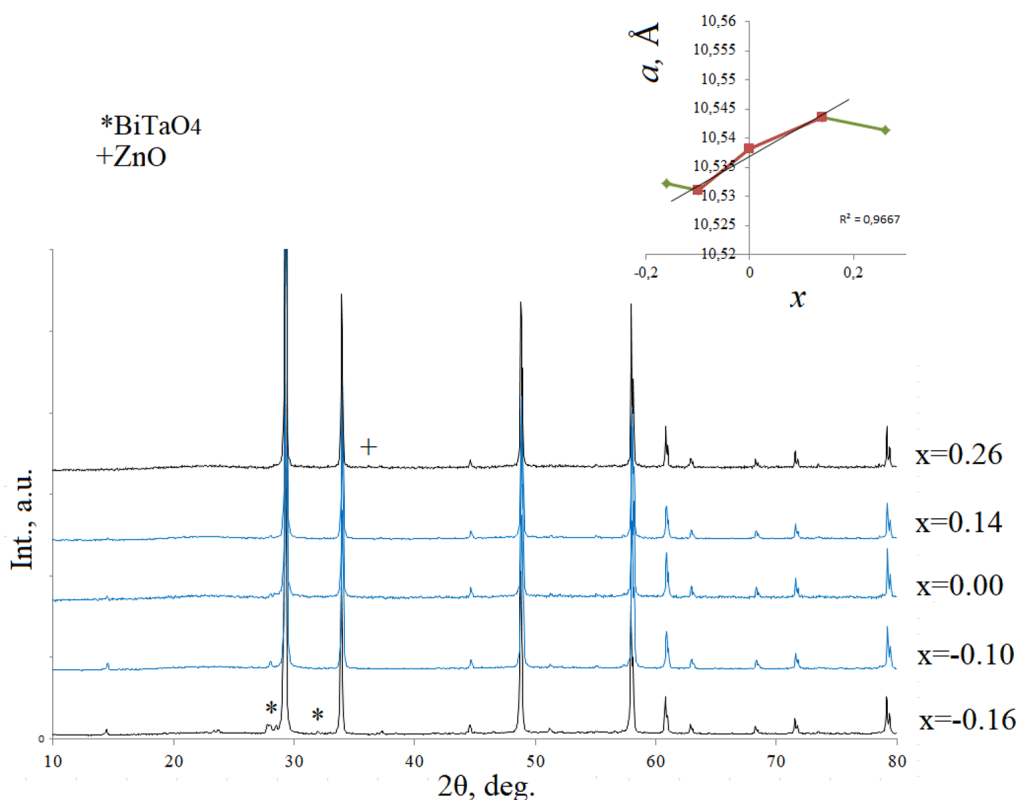


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Bi}_{1.65}\text{Zn}_{1+x}\text{Ta}_{2-x}\text{O}_9$ at $-0.16 \leq x \leq 0.26$ and variation of the pyrochlore unit cell parameter as a function of the x index. X-ray diffraction patterns of single-phase samples are marked in blue

= 0.072 nm) [15]. The fact that, for the samples of this series, the unit cell parameter increases with an increasing zinc content indicates the predominant incorporation of zinc ions into the Ta(V) positions. Thus, phase-pure pyrochlores are formed when Ta(V) ions are replaced by zinc ions from 30 to 38 at.%. It is interesting to note that the degree of substitution of tantalum ions with zinc ions almost coincides with magnesium-containing (from 30 to 38 at.%) and nickel-containing (from 33 to 40 at.%) pyrochlores. Taking into account the migration of zinc ions to the bismuth position, we decided to investigate the influence of the degree of substitution of Ta(V) ions with Zn(II) ions on the permissible vacancy of the bismuth sublattice. For this purpose, samples with the same degree of tantalum ions substitution (37 at.%) and with varying the bismuth sublattice vacancy were synthesized. Thus the compositions of $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_{1.11}\text{Ta}_{1.89}\text{O}_{9-\delta}$ at $x = 0.5$ (50 at.% Bi); 0.425 (47.5 at.% Bi); 0.2 (40 at.% Bi); 0.08 (36 at.% Bi) were investigated. The results of XRD study of these samples are shown in Fig. 3.

According to the XRD data, it was found that with increasing zinc ion content, the deficit of bismuth ions in the bismuth sublattice becomes smaller. In particular, the vacancy interval of the bismuth sublattice for $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_{1.11}\text{Ta}_{1.89}\text{O}_{9-\delta}$ shifted to the low values of 40–45 at.%. Such behavior may be associated with the fact that zinc ions primarily saturate the octahedral sublattice until the critical structural tension associated with geometric distortions and oxygen vacancies is reached. Excess zinc ions migrate to the bismuth sublattice, causing oxygen displacements and vacancies in it due to the small charge, ionic radius, and a different type of coordination. Therefore, to level the action of Zn(II) ions and stabilize the structure, the degree of vacancy of the bismuth sublattice is lower. The effect of zinc on the vacancy of the bismuth sublattice is shown by the asymmetry of the compositional region of zinc-containing pyrochlores. Moreover, the deficiency of bismuth atoms in the bismuth sublattice will depend on the zinc content. If we neglect this influence, the compositional region is described by the following inequality: $(\text{Bi}_{2+x}\text{Zn}_{1+y}\text{Ta}_{2-y}\text{O}_{9-\delta}, -0.425 \leq x \leq -0.275, -0.1 \leq y \leq 0.14)$ or, in other words, the deficiency of bismuth ions is 42.5 to 47.5 (for 33 at.% Zn), and the degree of substitution of tantalum ions

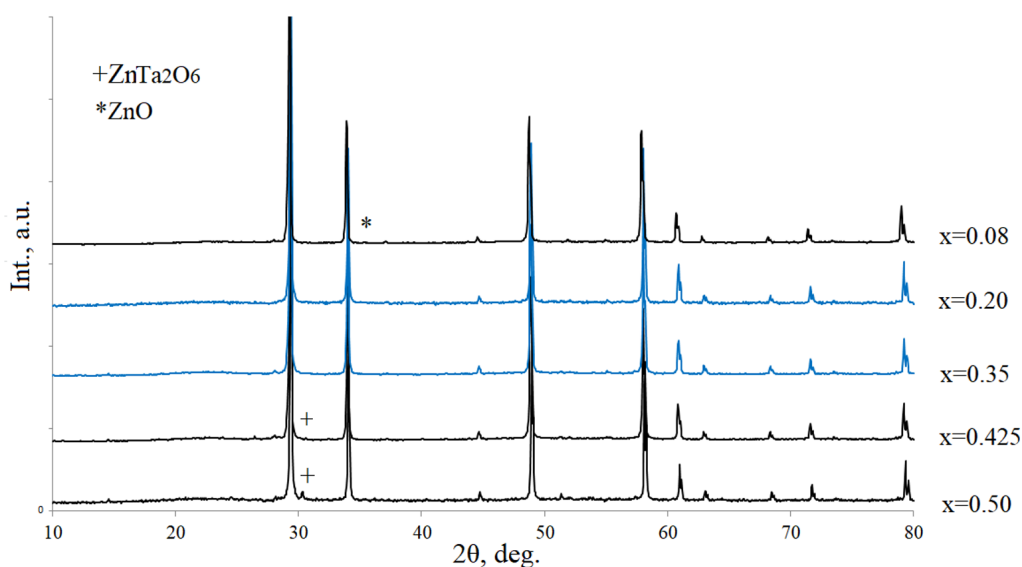


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Bi}_{2-x}\text{Zn}_{1.11}\text{Ta}_{1.89}\text{O}_{9-\delta}$ at $0.08 \leq x \leq 0.50$. X-ray diffraction patterns of single-phase samples are marked in blue

by zinc varies from 30 to 38 at.% (for 45 at.% Bi). It is interesting to note that the ideal composition of $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore practically satisfies the above inequality, which is confirmed by the data of [13]. The zirconolite $\text{Bi}_2\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}\text{O}_7$ is not included into the concentration field of pyrochlore, which was confirmed in [13,16]. Thus, phase-pure zinc-containing pyrochlores are formed in the case of bismuth-deficient compositions, which is due to the placement of a part of zinc ions into the bismuth sublattice. The degree of substitution of tantalum ions with bismuth ions practically coincides with ones of the nickel- and magnesium-containing pyrochlores. The deficiency of bismuth ions is determined by the zinc content in pyrochlores. As shown above, the more zinc in the samples, the less bismuth deficiency. Based on these data, we calculated the possible compositions and plotted the concentration region of the formation of zinc-containing pyrochlores as a function of zinc content without taking into account the change in the vacancy of the bismuth sublattice. According to the current studies and data from [16], it is apparently, that compositions in which the mole fraction of zinc oxide exceeds 40 % do not form the phase-pure pyrochlore. Our studies extend the concentration stability region of zinc-containing pyrochlores on the basis of bismuth tantalate with the compositions that contain the highest bismuth deficiency and tantalum content.

Microphotographs of the surface of $\text{Bi}_{1.725}\text{ZnTa}_2\text{O}_{9-y}$ and $\text{Bi}_{1.575}\text{ZnTa}_2\text{O}_{9-y}$ samples with varying bismuth content are shown in Fig. 4 and Fig. 5. The figures show that both samples are characterized by a low-porosity microstructure with implicit grain boundary outlines. With increasing bismuth content the number of pores in the ceramics decreases due to the low melting point (817 °C) of Bi(III) oxide used as a precursor. In order to trace the influence of zinc content, we investigated the microstructure of ceramics with fixed bismuth content on $\text{Bi}_{1.65}\text{Zn}_{0.9}\text{Ta}_2\text{O}_{9-y}$ and $\text{Bi}_{1.65}\text{Zn}_{1.14}\text{Ta}_2\text{O}_{9-y}$ samples.

The micrographs (Fig. 5) show, that increasing the zinc content in the samples leads to the formation of a dense low-porosity microstructure with indistinguishable grain boundaries.

As noted earlier in [17], zinc has a sintering effect on ceramics, which is confirmed by our data.

4. Conclusion

The concentration stability region of zinc-containing pyrochlores on the basis of bismuth tantalate is extended with the series of $\text{Bi}_{2+x}^{+3}(\text{Zn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3})^{+8}\text{O}_{7-y}$ ($1.575 \leq x(\text{Bi}) \leq 1.725$) and $\text{Bi}_{1.65}\text{Zn}_{1+x}\text{Ta}_{2-x}\text{O}_9$ ($0.90 \leq x(\text{Zn}) \leq 1.14$) solid solutions. It is shown that phase-pure zinc-containing pyrochlores are formed in the case of partially filled bismuth sublattice, and the degree of substitution of cations of octahedral Ta(V) sublattice with zinc ions is limited to the interval 30–40 %. It is shown that Zn(II) ions within 25 at.% are distributed in the position of bismuth. It is established that the degree of substitution of ions of the octahedral sublattice is influenced by the degree of vacancy of the bismuth sublattice. The microstructure of the samples was investigated and the influence of zinc and bismuth ions on the ceramic's microstructure was revealed.

References

- [1] Subramanian M. A., Aravamudan G., Subba Rao G. V. Oxide pyrochlores – a review. *Prog. Sol. St. Chem.* 1983. Vol. 15. P. 55–143.
- [2] Egorysheva A. V., Ellert O. G., Maksimov Yu.V., Volodin V. D., Efimov N. N., Novotortsev V.M. Subsolvus phase equilibria and magnetic characterization of the pyrochlore in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_3$ system. *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 579. P. 311–314.

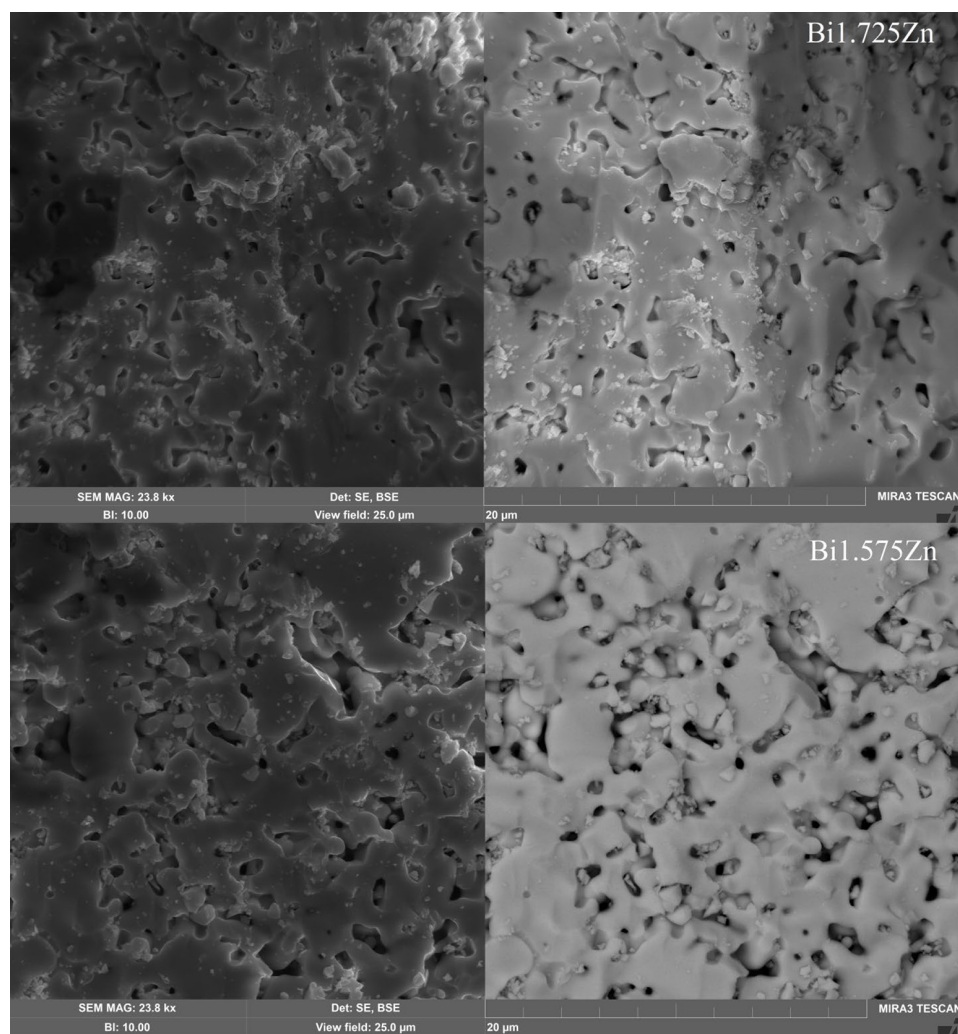


Fig. 4. Microstructure of $\text{Bi}_{1.725}\text{ZnTa}_2\text{O}_{9-y}$ and $\text{Bi}_{1.575}\text{ZnTa}_2\text{O}_{9-y}$ ceramics in secondary and elastically reflected electron mode

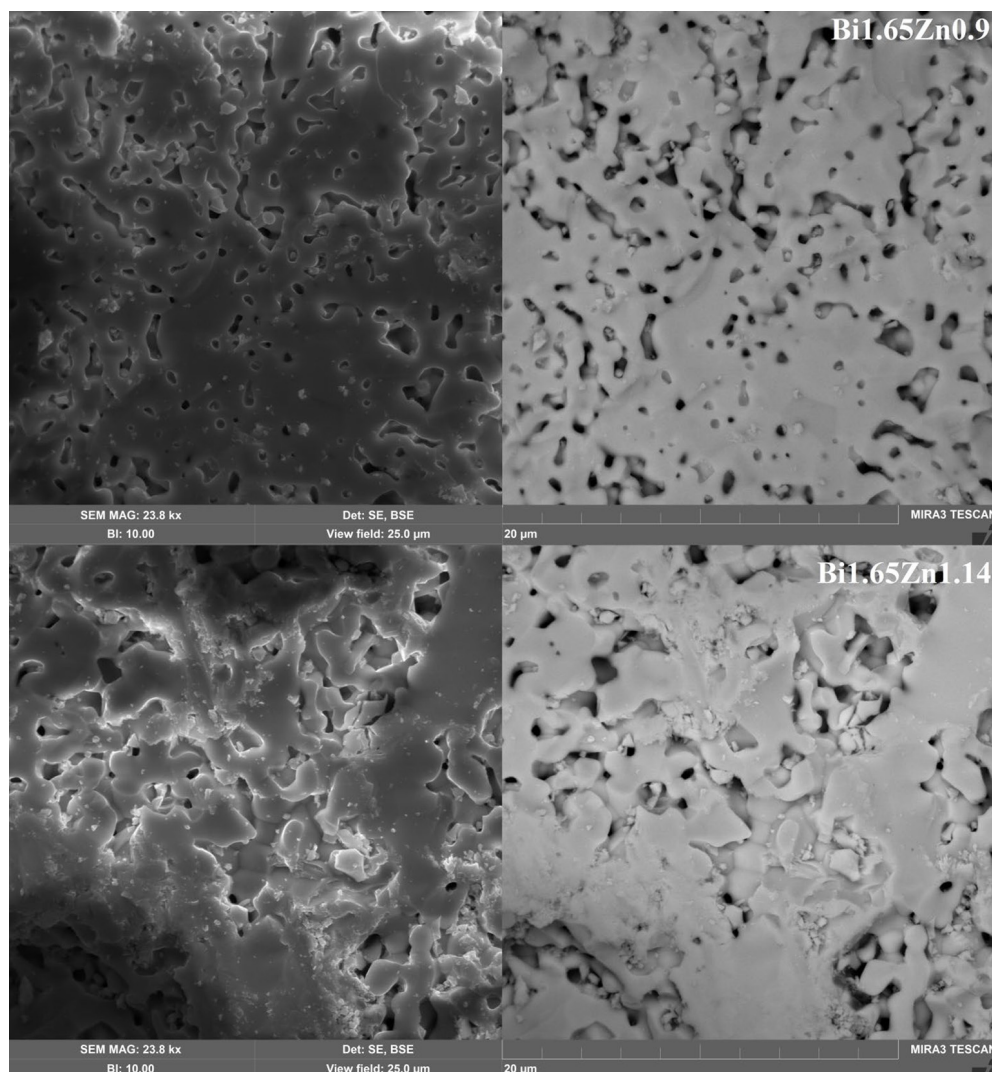


Fig. 5. Microstructure of $\text{Bi}_{1.65}\text{Zn}_{0.9}\text{Ta}_2\text{O}_{9-y}$ and $\text{Bi}_{1.65}\text{Zn}_{1.14}\text{Ta}_2\text{O}_{9-y}$ ceramics in the regime of secondary and elastically reflected electrons

[3] Khaw C. C., Tan K. B., Lee C. K. High temperature dielectric properties of cubic bismuth zinc tantalate. *Ceram. Intern.* 2009. Vol. 35. P. 1473–1480.

[4] McCauley R. A. Structural Characteristics of Pyrochlore Formation. *J. Appl. Phys.* 1980. Vol. 51. P. 290–294.

[5] Khaw C. C., Tan K. B., Lee C. K., West A. R. Phase equilibria and electrical properties of pyrochlore and zirconolite phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Ta}_2\text{O}_5$ system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 671–680.

[6] Chen S.-Y., Lee S.-Y., Lin Y.-J. Phase transformation, reaction kinetics and microwave characteristics of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Nb}_2\text{O}_5$ ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 23. P. 873–881.

[7] Valant M., Davies P. K. Crystal Chemistry and Dielectric Properties of Chemically Substituted $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{4/3})\text{O}_7$ Pyrochlores. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. P. 147–53.

- [8] Levin I., Amos T. G., Nino J. C., Vanderah T. A., Randall C. A., Lanagan M. T. Structural Study of an Unusual Cubic Pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$. *J. Sol. St. Chem.* 2002. Vol. 168. P. 69–75.
- [9] Hu Y., Huang C.-L. Structural characterization of Bi–Zn–Nb–O cubic pyrochlores. *Ceram. Intern.* 2004. Vol. 30. P. 2241–2246.
- [10] Nino J. C., Lanagan M. T., Randall C. A., Kamba S. Correlation between infrared phonon modes and dielectric relaxation in Bi_2O_3 –ZnO– Nb_2O_5 cubic pyrochlore. *Appl. Phys. Letters*. 2002. Vol. 81. P. 4404–4406.
- [11] Khaw C. C., Tan K. B., Lee C. K. High temperature dielectric properties of cubic bismuth zinc tantalite. *Ceram. Intern.* 2009. Vol. 35. P. 1473–1480.
- [12] Tan K. B., Khaw C. C., Lee C. K., Zainal Z., Miles G. C. Structures and solid solution mechanisms of pyrochlore phases in the systems Bi_2O_3 –ZnO–(Nb , Ta) $_2\text{O}_5$. *J. Alloy Compd.* 2010. Vol. 508. P. 457–462.
- [13] Youn H.-J., Sogabe T., Randall C. A., Shrout T. R., Lanagan M. T. Phase Relations and Dielectric Properties in the Bi_2O_3 –ZnO– Ta_2O_5 System. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. P. 2557–2562.
- [14] Muravyov V. A., Krzhizhanovskaya M. G., Makeev B. A., Nizovtsev A. N., Nekipelov S. V., Sivkov V. N., Sivkov D. V., Zhuk N. A. Features of the Preparation of Ni-Doped Bismuth Tantalate Pyrochlore. *Crystals*. 2023. Vol. 13. P. 474.
- [15] Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*. 1976. Vol. 32. P. 751–767.
- [16] Khaw C. C., Lee C. K., Zainal Z., Miles G. C., West A. R. Pyrochlore Phase Formation in the System Bi_2O_3 –ZnO– Ta_2O_5 . *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. P. 2900–2904.
- [17] Zhuk N. A., Makeev B. A., Krzhizhanovskaya M. G., Korolev R. I. Effect of magnesium and zinc on phase formation of pyrochlore-type $\text{Bi}_2\text{Mg}(\text{Zn})_{1-x}\text{M}_x\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ ($\text{M}=\text{Cr}$, Fe) ceramics. *Ceram Intern.* 2023. Vol. 49. P. 5496–5509.

EDN: QRWQSG

УДК 66.061

Water/AOT/Isopropyl Myristate Microemulsion as a Nanoreactor for the Purification and Extraction of Bioactive Compounds from Wheat Germ

Natalya V. Sautina* and Yury G. Galyametdinov
*Kazan National Research Technological University
Kazan, Russian Federation*

Received 06.03.2025, received in revised form 20.08.2025, accepted 28.08.2025

Abstract. Microemulsions are transparent, thermodynamically stable, low viscosity systems that are formed by two immiscible liquids. They can solubilize a large number of substances. For biological applications they must consist of non-toxic, biocompatible components. In this regard, we have obtained and studied a reverse AOT/isopropyl myristate/ KCl aqueous solution microemulsion. The required concentrations of components were selected. One of the promising areas for application of such systems is the extraction of protein from raw materials. Protein extraction using reverse microemulsions typically involves two steps: forward extraction and backward extraction. Forward extraction is the step-in which proteins are dissolved in the aqueous pool of microemulsions, while backward extraction is recovering the solubilized proteins from them to aqueous solution. Wheat germ proteins are an effective plant protein rich in amino acids, especially essential ones such as lysine, methionine and threonine, which are deficient in many cereals, and are also a source of vitamin E. In this work, the extraction of defatted wheat germ protein by reverse microemulsion was studied. The effects of KCl concentration, extraction time and temperature on the forward extraction efficiency were tested. The experimental results lead to the conclusion that the highest forward extraction efficiency was reached at the KCl concentration 0.1 mol/L, time 30 min and temperature 40°C. Under these conditions, the forward extraction efficiency achieved 70 %. Thus, the obtained microemulsions can be effectively used for the extraction of proteins from wheat germ, used for medical and cosmetic purposes.

Keywords: microemulsions, proteins, extraction, biocompatible system, extraction parameters.

Acknowledgements. The work was performed using the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state task for delivery of state services (performing works) of 29 December 2022, funding number 075–01508–23–00. Topic of

© 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: n.sautina@mail.ru

research: “Development of Scientific Foundations for Synthesis of Novel Multifunctional Materials with a Broad Scope of Application” (FZSG-2023–0008).

The manuscript was prepared using the support of Vladimir Potanin Foundation.

Citation: Sautina N. V., Galyametdinov Yu. G. Water/AOT/Isopropyl Myristate Microemulsion as a Nanoreactor for the Purification and Extraction of Bioactive Compounds from Wheat Germ. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 404–414. EDN: QRWQSG



Микроэмульсия вода/АОТ/изопропилмиристат как нанореактор для очистки и извлечения биологически активных соединений из зародышей пшеницы

Н. В. Саутина, Ю. Г. Галяметдинов
*Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Российская Федерация, Казань*

Аннотация. Микроэмульсии – это прозрачные, термодинамически стабильные системы с низкой вязкостью, образованные двумя несмешивающимися жидкостями. Они способны солюбилизовать большое количество веществ. Для биологических применений они должны состоять из нетоксичных, биосовместимых компонентов. В связи с этим нами получена и исследована обратная микроэмульсия вода/ АОТ/изопропилмиристат. Подобраны необходимые концентрации компонентов. Одной из перспективных областей применения таких систем является экстракция белка из природного сырья. Экстракция белка с использованием обратных микроэмульсий обычно включает два этапа: прямую и обратную экстракцию. Прямая экстракция – это этап, на котором белки растворяются в водной среде микроэмульсий, а обратная экстракция – это этап извлечения солюбилизованных белков в водный раствор. Белки зародышей пшеницы – эффективный растительный белок, богатый аминокислотами, особенно незаменимыми, такими как лизин, метионин и треонин, дефицитными во многих злаках, а также являющимися источником витамина Е. В данной работе исследовалась экстракция обезжиренного белка зародышей пшеницы с помощью обратной микроэмульсии. Было исследовано влияние концентрации KCl, времени экстракции и температуры на эффективность прямой экстракции. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что наибольшая эффективность прямой экстракции достигается при концентрации KCl 0,1 моль/л, времени экстракции 30 мин и температуре 400 °С. При этих условиях эффективность прямой экстракции достигала 70 %. Таким образом, полученные микроэмульсии могут быть эффективно использованы для экстракции белков из зародышей пшеницы, используемых в медицинских и косметических целях.

Ключевые слова: микроэмульсии, белки, экстракция, биосовместимая система, параметры экстракции.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075–01508–23–00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023–0008).

Статья подготовлена при поддержке Благотворительного фонда Владимира Потанина.

Цитирование: Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г. Микроэмульсия вода/АОТ/изопропилмиристат как нанореактор для очистки и извлечения биологически активных соединений из зародышей пшеницы. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 404–414. EDN: QRWQSG

Introduction

Microemulsions (ME) are transparent, thermodynamically stable low viscosity systems that are formed by two immiscible liquids. These self-organized systems are used for enhanced oil recovery, metal processing, enzymatic catalysis, chemical synthesis of nanoparticles, in the food, cosmetic and pharmaceutical industries, and for protein and protein extraction [1–4].

The high solubilizing ability of microemulsions reveals their potential as nanoreactors for such processes as extraction of various compounds under mild conditions, which is very important for sensitive bioactive and phytochemical substances, including proteins [5–8]. In addition, compared with traditional solvents, microemulsion extraction of proteins from various plants is an environmentally friendly and efficient method with low production costs [9–11].

Wheat germ proteins are an effective plant protein rich in amino acids, especially essential amino acids such as lysine, methionine and threonine, which are deficient in many cereals, and are also a source of vitamin E [12]. Most often, alkaline extraction and isoelectric precipitation methods are used for their extraction. In addition, many new technologies have been developed such as ultrasound extraction, microwave extraction, and enzymatic method. However, they have many limitations such as the generation of huge amounts of wastewater, low raw material processing capacity, use of large amounts of chemical reagents, and enhancement of protein denaturation phenomena [9]. In contrast to these methods, the use of reverse microemulsions for extraction allows the original protein structure to be preserved.

Depending on the extraction method used, there may be different protein yields. For example, with the alkaline extraction method, a protein yield of 35.4 % can be obtained [13], and with the use of reverse microemulsions AOT / isooctane / aqueous solution of KCl, a 37 % yield is achieved as a result of backward extraction [3].

The number of publications using microemulsions for protein extraction is increasing. However, it should be considered that for biological applications, the microemulsion should consist of biocompatible components. For example, Nishino et al [14] examined the extraction of protein, which was cytochrome C, using a backward ME system based on a biodegradable polymeric surfactant, poly(ethyleneoxide monooleate)-block-poly(D, L-lactide) (MOPEO-PLA). The highest protein extraction was observed at

pH=10.1, which corresponds to the isoelectric point of cytochrome C. In addition, the degree of protein extraction increased with heating. We obtained biocompatible systems based on tetraethylene glycol monododecyl ether [15] and lecithin [16]. But most often, toxic solvents such as isooctane are used for microemulsion extraction [9, 13, 17].

The aim of this work was to select the optimal conditions for protein extraction from wheat germ by the microemulsion method using a biocompatible system of AOT/isopropyl myristate/KCl solution.

Methods

Chemicals and reagents

Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT, 99 %), was purchased from Sigma Aldrich, isopropyl myristate (IPM, 98 %) was purchased from Alfa Aesar and generally recognized as safe (GRAS) according to [3]. All the chemicals were used without further purification. The chemical structure of AOT (HLB=10.5) imparts a well-balanced hydrophilic-lipophilic property. This unique feature allows the formation of alcohol-free reverse microemulsions in nonaqueous and aqueous media without any co-surfactant.

Preparation of the reverse microemulsion

The microemulsion of AOT/isopropyl myristate/ KCl solution 20/70/10 wt% was prepared according to the method of [18]. The calculated amount of surfactant was dissolved in oil and stirred for 30 min on a magnetic stirrer at 70 °C. After that, the aqueous phase in the form of KCl solution with the given concentration of 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 and 0.75 mol/L was added to this mixture and stirred for 30 minutes. Optical isotropy of the samples, absence of crystallization, was recorded by polarization optical microscopy (Olympus BX51).

Particle size analysis and zeta potential measurements

Size characteristics and zeta potential of microemulsions were determined by dynamic light scattering measurements (DLS), using Malvern Instrument Zetasizer Nano (Worcestershire, UK). Measured autocorrelation functions were analyzed by Malvern DTS software, applying the second-order cumulant expansion methods. The effective hydrodynamic radius (R_H) was calculated according to the Einstein-Stokes equation $D = k_B T / 6\pi\eta R_H$, where D is the self-diffusion coefficient, k_B is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, and η is the viscosity. The viscosity value was equal to the viscosity of isopropyl myristate (5.5 mPa·s). The diffusion coefficient was measured at least three times for each sample.

Method of protein extraction from wheat germ

Powder obtained by grinding wheat germ (Huaian Xinfeng Flour Mill (Jiangsu, China)) was used as an extractable substance. Protein extraction from wheat germ powder using ME systems consisted of two stages: forward and backward extraction (Fig. 1).

Forward extraction. In the initial step, a calculated weight of wheat germ powder (0.02 g) was added in dry form to the obtained microemulsions (2 g weight) with KCl content of 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75 mol/L and stirred at 400 rpm for 15 minutes on a magnetic stirrer.

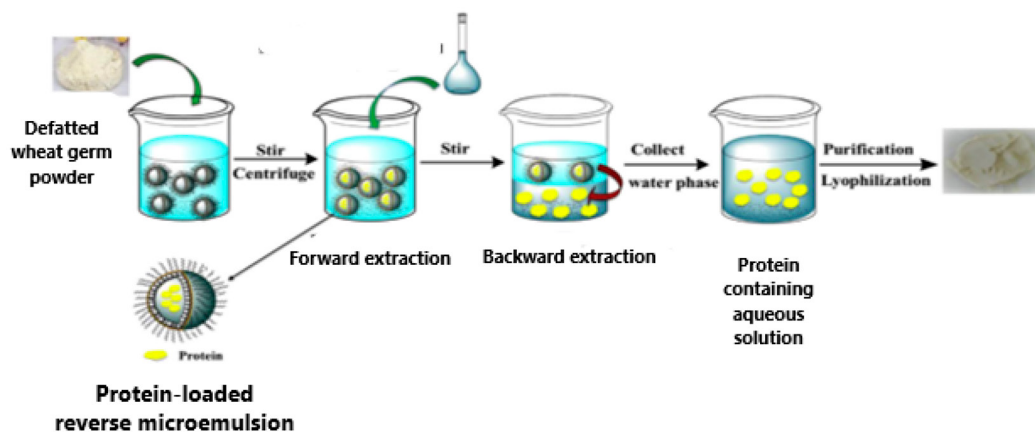


Fig. 1. Scheme of forward and backward extraction by reverse microemulsion techniques

It was found that at stirring speeds below 400 rpm, the powder solubilization time increased to 60 minutes, while at stirring from 400 rpm to 600 rpm, the solubilization time decreased to 15 minutes. A speed of 400 rpm was chosen to optimize the extraction process parameters.

When developing the initial microemulsions, we determined the droplet size of the water/AOT/isopropyl myristate microemulsion depending on the time of ultrasonic treatment in a YX 2100 homogenizer at a frequency of 20 kHz, as well as depending on the composition of the components. The optimal time chosen was 30 minutes. In this regard, the resulting mixture was subjected to ultrasonic treatment in a YX 2100 homogenizer at a frequency of 20 kHz for 30 minutes. After determining the optimum concentration of the salt solution, the optimum temperature conditions were determined at different temperatures (25, 30, 40, 50, 60 °C) and stirring time (15, 20, 30, 60, 90, 120) minutes. To determine the extraction efficiency, the top layer of the microemulsion was poured off with the solubilized powder. The undissolved precipitate was separated by centrifugation on an OPN-8 centrifuge at 3000 rpm for 20 minutes. The resulting precipitate was separated from the solution using a filter. After drying of the precipitate, its mass was determined.

The percentage of protein and water-soluble biologically active substances (BAS) solubilized in the microemulsion was determined according to formula 1:

$$\% \text{ extracted protein} = \frac{m \text{ solubilize in ME}}{m \text{ added raw material}} * 100 \% \quad (1)$$

The mass (m) of solubilize in ME was calculated as the mass (m) of added raw material minus mass of precipitate.

Backward Extraction. To the microemulsion with solubilized protein and BAS, an equivalent amount of aqueous KCl solution with a given concentration was added. The resulting mixture was stirred on a magnetic stirrer at 240 rpm for 10 minutes at 35 °C. The mixture was then centrifuged at 4000 rpm for 25 minutes to achieve a clear separation of the two phases. Next, the aqueous phase was analyzed. To determine the amount of protein, a spectrophotometric method with a standard protein was used according to [19]. The calibration graph for the standard protein (albumin) in the same solvent (0.1 M KCl solution) was plotted (Fig. 2). Then we determined the optical density of the

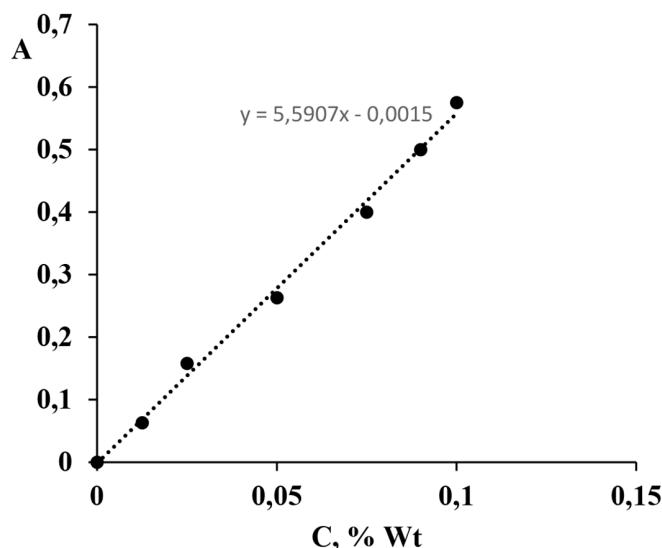


Fig. 2. The calibration curve of albumin at a wavelength of 280 nm

standard solution at different concentrations by absorption spectroscopy on a Perkin Elmer Lambda 35 spectrophotometer.

The concentration of protein in the test solution was determined from the calibration graph at a wavelength of 280 nm. This wavelength absorbs the amino acids that make up the protein, namely tryptophan and tyrosine.

The backward extraction efficiency was calculated as the ratio of the mass of extracted protein as a result of backward extraction to the mass of protein introduced into the microemulsion at the initial stage, similar to formula 1.

Discussion

Characterization of microemulsion

Reverse microemulsions can be prepared using various surfactants including anionic, cationic, zwitterionic, nonionic and their mixtures. Due to the presence of an aqueous core, they can encapsulate biomolecules with subsequent release. For successful protein extraction using ME systems, it is necessary to investigate the feasibility of both forward and backward extraction processes. For this purpose, a number of issues related to protein purification such as type and concentration of surfactant, chloride and water content, extraction temperature and time, molar ratio of water to surfactant need to be solved [13].

Earlier in our works [20], it was determined that the maximum solubilizing ability has a microemulsion of composition water/AOT/isopropyl myristate (10/20/70) at the degree of hydration $W = 12.4$, which is defined as the molar ratio of water to surfactant in the system ($W = [H_2O]/[surfactant]$), as it has a forward effect on the particle size. Therefore, a system with this concentration composition was used for further experiments.

The hydrodynamic diameter of droplets of microemulsion was determined using the dynamic light scattering method and is 8.7 nm (Fig. 3).

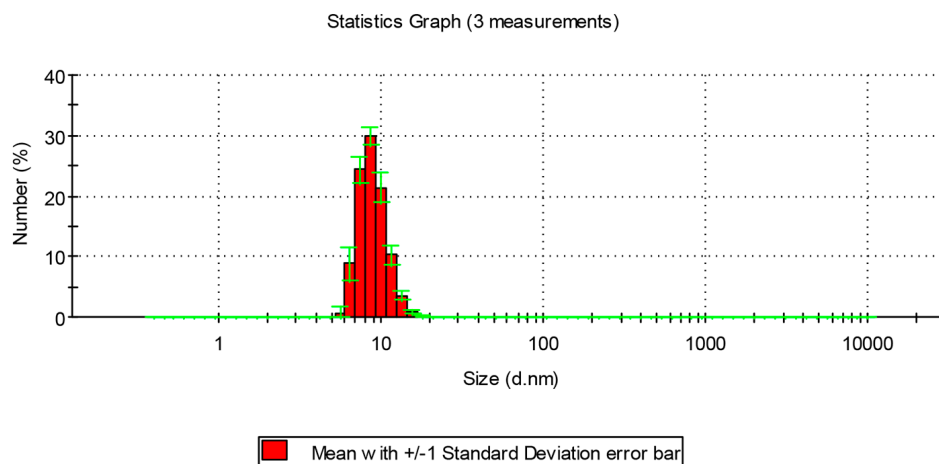


Fig. 3. Hydrodynamic droplet size of water/AOT/isopropyl myristate microemulsion 10/20/70 % wt

Zeta Potential of microemulsion -33.9 ± 1.35 mV. A negative zeta potential value indicates high stability of the microemulsion [21].

Selection of optimal conditions for forward protein extraction

Forward extraction is solubilization of protein and water-soluble BAS, including amino acids and vitamins, which are contained in wheat germ shoots, in microemulsion. As a result of forward extraction, the feedstock is purified from water insoluble substances and impurities. At the initial stage, the optimal concentration of KCl in the composition of the aqueous core was determined. It follows from the experimental data that when the concentration of KCl increases from 0.1 to 0.75 mol/L, the efficiency of forward extraction, calculated by formula 1, significantly decreases (Fig. 4).

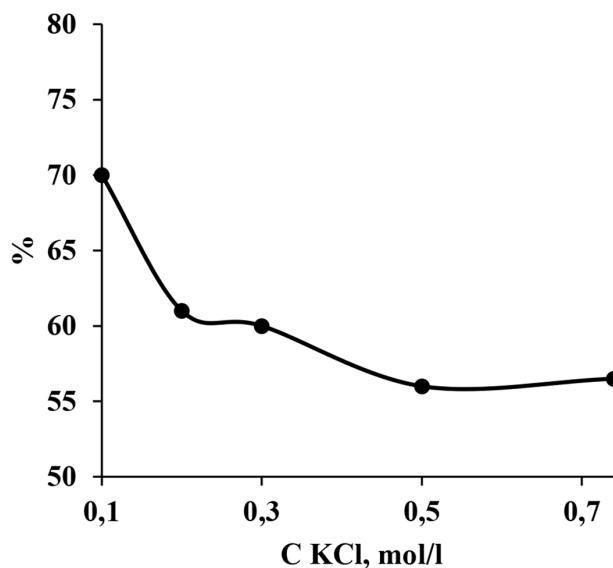


Fig. 4. Effect of KCl concentration on the efficiency of forward extraction

The optimal concentration of KCl, at which the highest efficiency (70 %) is achieved, is 0.1 mol/L. This is explained by the compression of the double electric layer of the microemulsion, which leads to a decrease in the size of micelles [1], as well as by the shielding effect [13], which inhibits the solubilization of protein and water in reverse MEs. Therefore, in further experiments, KCl was introduced into the microemulsion at a concentration of 0.1 mol/L.

To evaluate the effect of temperature on the efficiency of protein solubilization using microemulsions, protein extraction from wheat germ was carried out at different temperatures from 25–60°C. While investigating the effect of temperature on the efficiency of forward extraction, its maximum was found at 40°C. With further increase in temperature, the efficiency decreased significantly (Fig. 5). These results can be explained in terms of two effects. First, protein solubilization in reverse MEs increases with increasing temperature; however, too high a temperature leads to the displacement of water from MEs and decreases solubilization. A second explanation could be the instability of reverse micelles at high temperature; when they break down, protein and introduced BAS are easily released. In addition, protein denaturation occurs at high temperatures.

To establish the extraction time, we calculated the protein content in the ME after certain time intervals. As can be seen from the data in Table 1, the efficiency of forward extraction increases and reaches a constant value after 30 minutes, which is the optimal extraction time. Probably, the equilibrium between solubilized components and the aqueous core of reverse micelles in the microemulsion is established during this time period.

Thus, we selected the optimal conditions for protein extraction using microemulsions: t stirring = 30 min, $T = 40^\circ\text{C}$, KCl concentration = 0.1 M. Then we used the solubilize obtained under these parameters to evaluate the efficiency of backward extraction.

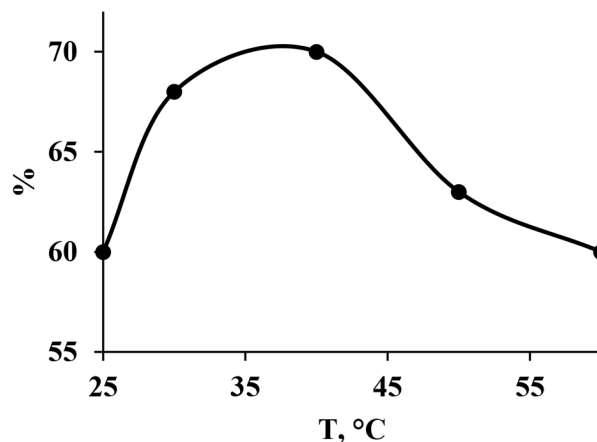


Fig. 5. Effect of temperature on the efficiency of forward extraction

Table 1. Influence of extraction time on the efficiency of forward extraction

Time t , min	15	20	30	60	90	120
%	57	66	70	70	70	70

Protein extraction from reverse microemulsions (backward extraction)

Backward extraction is the transfer of solubilized protein from a microemulsion to an aqueous solution. When an equivalent amount of aqueous KCl solution (0.1 M) is added, the microemulsion is broken, resulting in the release of protein and active components solubilized in it.

Based on the calibration graph, the concentration of extracted protein and the yield of backward extraction were found by the obtained value of optical density. It amounted to 57.1 %, which is 1.5 times higher than the available data [3].

Conclusions

1. A biocompatible reverse microemulsion system AOT / isopropyl myristate/ KCl aqueous solution, was obtained, which can be applied as a nanoreactor for the extraction and purification of proteins from natural raw materials.

2. Optimal conditions for forward extraction of wheat proteins using the obtained system were selected: t stirring=30 min, $T=40^{\circ}\text{C}$, KCl concentration= 0.1 M.

3. The concentration of extracted protein, as well as the efficiency of forward and backward extraction were determined. The obtained parameters of backward extraction are 1.5 times higher than the known data.

Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- [1] Pal N., Alzahid Y., AlSofi A.M., Ali M., Hoteit H. Review on Microemulsions for Conformance Improvement Technology: Fundamentals, Design Considerations, and Perspectives. *Energy Fuels* 2023. Vol. 37, P. 858–875. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c03148.
- [2] Полякова А.С., Мурашова Н.М. Диаметр капель обратных микроэмульсий ди-(2-этилгексил) фосфата натрия и додецилсульфата натрия: экспериментальные данные и методы расчета. *Изв. вузов. Химия и хим. технология* 2021. Т. 64(2). С. 66–72. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6287 [Polyakova A.S., Murashova, N.M. Diameter of sodium di-(2-ethylhexyl) phosphate and sodium dodecylsulfate backward microemulsion droplets: Experimental data and calculation methods. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. Vol. 64(2), P. 66–72. (in Russ.). DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6287].
- [3] Jalali-Jivan M., Garavand F., Jafari S. M. Microemulsions as nano-reactors for the solubilization, separation, purification and encapsulation of bioactive compounds. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 283, P. 102227–102242. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102227.
- [4] Serrano M.A.C., Zhao B., He H., Thayumanavan S., Vachet R.W. Molecular features influencing the release of peptides from amphiphilic polymeric backward micelles. *Langmuir* 2018. Vol. 34(15), P. 4595–4602. DOI:10.1021/acs.langmuir.7b04065.
- [5] Wang N., Wang J., Li Y., Li L., Xie X. Backward microemulsion prepared by AOT/CTAB/SDS/Tween80 for extraction of tea residues protein. *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 320. Part B, P. 114474–114483. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114474.

[6] Hayes D. G., Ye R., Dunlap R. N., Cuneo M. J., Pingali S. V., Neill H. M. O., Urban V. S. Protein extraction into the bicontinuous microemulsion phase of a Water/SDS/pentanol/dodecane Winsor-III system: Effect on nanostructure and protein conformation. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 2017. Vol. 160, P. 144–153. DOI:10.1016/j.colsurfb.2017.09.005.

[7] Qin D., Xiang B., Zhou X., Qiu S., Xi J. Microemulsion as solvent for naphthoquinones extraction from walnut (*Juglans mandshurica* Maxim) green husk using high voltage electrical discharge. *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol 281, P. 119983–119994. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119983.

[8] Tian M., Liang C., Ahmad N., Li C., Wang W., Zhang Yu, Luo Z., Qiu L., Zhao C. Proposal and application of a novel extraction and purification technology for juglone from *Juglans mandshurica* waste branches: Backward micellar microemulsion combined with magnetic solid phase extraction. *Chem. Eng. Res. Des.* 2022. Vol. 186, P. 661–671. DOI: 10.1016/j.cherd.2022.08.036.

[9] Zhang L., Zhang M., Sun X., Chen F., Wu Q. Effects of AOT backward micelle extraction on structure and emulsifying properties of soybean protein. *JAOKS2021*. Vol. 98, P. 1–10. DOI: 10.1002/aocs.12521.

[10] Wang N., Wang J., Li Y., Li L., Xie X. Backward microemulsion prepared by AOT/CTAB/SDS/Tween80 for extraction of tea residues protein *J. Mol. Liq.* 2020. Vol. 320, P. 114474–114485. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114474.

[11] Mitra D. Microemulsion and its application: An inside story. *Mater. Today: Proc.* 2023. Vol. 83. Part 1. P. 75–82. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.01.149.

[12] Zhu K. X., Zhou H. M., Qian H. F. Proteins extracted from defatted wheat germ: nutritional and structural properties. *Cereal Chem.* 2006. Vol. 83, P. 69–75. DOI: 10.1094/CC-83-0069.

[13] Zhang Z. H., Cheng W.-L., Sun X.-H., Zhu K.-X., Zhou H.-M. Extraction, bioactive function and application of wheat germ protein/ peptides: A review. *CRFS*. 2023. V. 6, P. 100512–100522. DOI: 10.1016/j.crfs.2023.100512.

[14] Nishino S., Kishida A., Hidekazu Y., Koichiro S. A Protein Extraction System with a Water/Oil Microemulsion formed by a Biodegradable Polymer Surfactant. *Solvent Extr. Res. Dev.* 2014. V. 21(1), P. 47–54. DOI: 10.15261/serdj.21.47.

[15] Саутина Н. В., Ситдикова К. И., Галяметдинов Ю. Г. Исследование фазовых переходов в лиотропных жидкокристаллических эмульсионных системах монододециловый эфир тетраэтиленгликоля/вода/вазелиновое масло методом краевого угла смачивания *ЖПХ*. 2014. Т. 87(4), С. 424–429. DOI: 10.1134/S107042721404003X. [Sautina N. V., Sitdikova K. I., Galyametdinov Yu. G. Study of phase transitions in lyotropic liquid-crystal emulsion systems tetraethylene glycol monododecyl ether, water, and vaseline oil by the wetting angle method. *Rus. J. of Appl. Chem.* 2014. V. 87(4). P. 419–423 (in Russ.). DOI: 10.1134/S107042721404003X].

[16] Саутина Н. В., Захарова А. О., Галяметдинов Ю. Г. Влияние межмолекулярных взаимодействий в системе лецитин – пропиленгликоль на межфазной границе вода / вазелиновое масло на характер образования самоорганизующихся структур *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2017. Т. 17(2), С. 35–41. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.2.35. [Sautina N. V., Zakharova A. O., Galyametdinov Yu. G. Influence of lecithin – propylene glycol intermolecular interactions at the water / vaseline oil interphase on the formation

of self-organizing structures *Liq. crystals and their appl.* 2017. V. 17. N2. P. 35–41 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2017.2.35].

[17] Zhu K. X., Sun X. H., Zhou H. M. Optimization of ultrasound-assisted extraction of defatted wheat germ proteins by backward micelles. *J Cereal Sci.* 2009. V. 50, P. 266–271. DOI: 10.1016/j.jcs.2009.06.006.

[18] Dogrul A., Arslan S. A., Tirnaksiz F. Water/oil type microemulsion systems containing lidocaine hydrochloride: in vitro and in vivo evaluation. *J Microencapsul.* 2014. V. 31(5), P. 448–460. DOI:10.3109/02652048.2013.879926.

[19] Nevmerzhitskaya Yu. Yu., Timofeeva O. A. Workshop on physiology and biochemistry of plants (proteins and enzymes). M.: Kazan University Publishing House, 2012. 32 p. (in Russ.).

[20] Саутина Н. В., Рыбакова А. И., Блохин Д. С., Клочков В. В., Галяметдинов Ю. Г. Влияние межмолекулярных взаимодействий в системе вода/АОТ/изопропилмиристенат на высвобождение биологически активных веществ. *ЖФХ.* 2021. Т. 95. № 11. С. 1763–1770. DOI: 10.1134/S0036024421110200. [Sautina N. V., Rybakova A. I., Blokhin D. S., Klochkov V. V., Galyametdinov Yu. G. Effect of Intermolecular Interactions in a Water/AOT/Isopropyl Myristate System on the Release of Biologically Active Substances. *Russ. J. of Phys. Chem. A.* 2021. V. 95(11), P. 1763–1770 (in Russ.). DOI: 10.1134/S0036024421110200]

[21] Souza I. D. L., Saez V., Mansur C. R. E. Lipid nanoparticles containing coenzyme Q10 for topical applications: An overview of their characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2023. V. 230. P. 113491. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2023.113491.

EDN: ETOGCD

УДК 547.972

Proanthocyanidins from Siberian Larch Bark (*Larix Sibirica Ledeb*): Isolation and Flavonoids Composition

Alexander V. Levdansky^{a*}, Natalya V. Garyntseva^{a, b},
Vladimir A. Levdansky^a and Svetlana A. Novikova^a

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

Krasnoyarsk, Russian Federation

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

Received 01.07.2025, received in revised form 06.08.2025, accepted 27.08.2025

Abstract. Isolation of proanthocyanidins from Siberian larch bark (*Larix sibirica* Ledeb.) with water and 15 % aqueous-ethanol solution was carried out. It was found that the use of 15 water-ethanol solution allows increasing the yield of proanthocyanidins from 0.75 % to 0.92 %. The composition of proanthocyanidins isolated from larch bark was characterized using UV, FTIR and ¹³C NMR spectroscopy. By transformation of the obtained proanthocyanidins in the presence of hydrochloric acid into colored anthocyanidins, flavonoids such as delphinidin, cyanidin and pelargonidin were identified in their composition. It was found that larch bark proanthocyanidins contain 54.5 % prodelphinidin, 40.6 % procyanidin and 4.9 % propelargonidin. It has been shown that preliminary extraction of resinous substances from the bark does not have a significant effect on the yield of extracted proanthocyanidins.

Keywords: larch bark, extraction, proanthocyanidins, prodelphinidin, procyanidin, propelargonidin.

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

Citation: Levdansky A. V., Garyntseva N. V., Levdansky V. A., Novikova S. A. Proanthocyanidins from Siberian Larch Bark (*Larix Sibirica* Ledeb): Isolation and Flavonoids Composition. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 415–425. EDN: ETOGCD



Проантоцианидины коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb): выделение и флавоноидный состав

А. В. Левданский^а, Н. В. Гарынцева^{а, б},

В. А. Левданский^а, С. А. Новикова^а

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

^бКрасноярский государственный аграрный университет

Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Проведена экстракция проантоцианидинов из коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) водой и 15 % водно-этанольным раствором. Установлено, что использование 15 % водно-этанольного раствора позволяет увеличить выход проантоцианидинов с $(0,75 \pm 0,02)\%$ до $(0,92 \pm 0,02)\%$ по сравнению с экстракцией водой. Методами УФ, ИК и ^{13}C ЯМР-спектроскопии охарактеризован состав выделенных из коры лиственницы проантоцианидинов. Путём превращения полученных проантоцианидинов в окрашенные антоцианидины в их составе идентифицированы флавоноиды – дельфинидин, цианидин и пеларгонидин. Установлено, что проантоцианидины коры лиственницы содержат 54,5 % продельфинидина, 40,6 % процианидина и 4,9 % пропеларгонидина. Показано, что предварительное извлечение смолистых веществ из коры не оказывает существенного влияния на выход извлекаемых проантоцианидинов.

Ключевые слова: кора лиственницы, экстракция, проантоцианидины, продельфинидин, процианидин, пропеларгонидин.

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

Цитирование: Левданский А. В., Гарынцева Н. В., Левданский В. А., Новикова С. А. Проантоцианидины коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb): выделение и флавоноидный состав. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 415–425. EDN: ETOGCD

Введение

Проантоцианидины представляют значительный интерес для современной медицины как группа биологически активных соединений, обладающих разнообразной фармакологической активностью, в том числе антиоксидантной, противовоспалительной, антиаритмической, гипотензивной и антирадикальной [1–4]. С точки зрения химического строения проантоцианидины представляют собой полимерные флаван-3-олы, которые имеют типичный С6–С3–С6–флавоноидный скелет. Наиболее широко в растительном сырье представлены проантоциани-

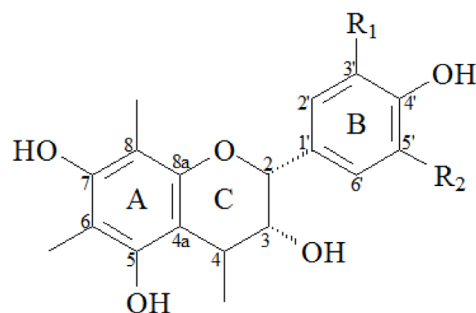


Рис. 1. Базовая структура проантоцианидинов: $R_1=H$, $R_2=H$ (пропеларгонидины); $R_1=H$, $R_2=OH$ (процианидины); $R_1=OH$, $R_2=OH$ (продельфинидины)

Fig. 1. Basic structure of proanthocyanidins: $R_1=H$, $R_2=H$ (propelargonidins); $R_1=H$, $R_2=OH$ (procyanidins); $R_1=OH$, $R_2=OH$ (prodelphinidins)

дины с расположением гидроксильных групп в положении 3',4'- в кольце В и продельфинидины с 3',4',5'-тригидрокси-замещением (рис. 1) [5, 6].

Проантоцианидины существуют в виде растворимых олигомеров, содержащих от двух до шести катехиновых единиц, а также в виде нерастворимых в воде полимеров со степенью полимеризации от семи и выше, которые представляют собой основную (до 80 %) часть проантоцианидиновых комплексов [6, 7]. Катехиновые единицы в проантоцианидинах в основном связаны через атомы углерода, находящиеся в 4-м, 8-м или 6-м положениях, они относятся к типу В (димеры (рис. 2) [8].

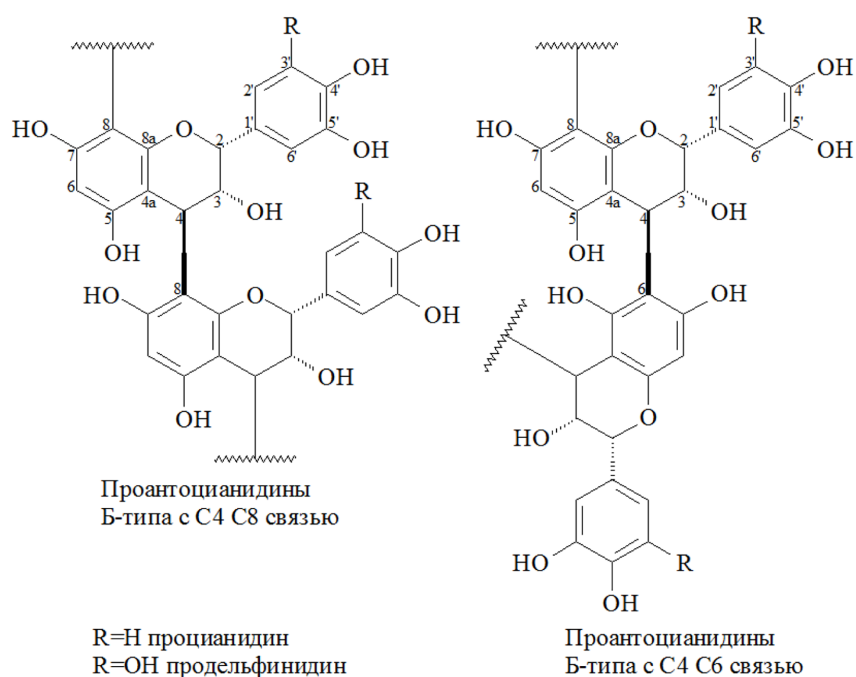


Рис. 2. Структурные различия проантоцианидинов-димеров флаван-3-ола Б-типа

Fig. 2. Structural differences of B-type flavan-3-ol dimer proanthocyanidins

Источником промышленного получения проантоцианидинов являются косточки винограда (*Vitis vinifera*) и кора сосны (*Pinus maritima*) и (*Pinus radiata*). Однако несмотря на то, что проантоцианидины встречаются во многих растениях, содержание их достаточно низкое и даже при оптимальных условиях экстракции выход конечного продукта не превышает 0,1–0,5 % от массы сухого исходного сырья [2]. В связи с чем конечный продукт имеет высокую цену: от 3500 \$/кг [9], до 50000–100000 \$/кг [10] в зависимости от чистоты. Учитывая устойчивый интерес фармакологической промышленности к получению БАВ и медицинских препаратов на основе проантоцианидинов, расширение сырьевой базы источников получения проантоцианидинов одновременно с утилизацией таких отходов, как кора хвойных пород древесины, является актуальной задачей.

Цель работы – выделение проантоцианидинов из коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) и изучение их флавоноидного состава.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали кору лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.), заготовленную в июне 2024 г. в Емельяновском районе Красноярского края. Образцы коры отбирали с одновозрастных (70–80 лет) лиственниц на расстоянии 1–2 м от комля. Перед использованием кору высушивали при температуре 100 ± 5 °C в течение 5–6 ч, измельчали, после просеивания отбирали фракцию 1–3 мм. Химический состав коры лиственницы определяли по общепринятым в химии древесины методикам [11]. Содержание основных компонентов коры лиственницы (% от массы а.с. коры): целлюлоза – 25,3, лигнин – 38,8, экстрактивные вещества – 19,6, легкогидролизуемые полисахариды – 13,2, трудногидролизуемые полисахариды – 24,7, зольность – 2,3.

Обессмоливание коры лиственницы

Высушенную и измельчённую кору экстрагировали гексаном в течение 24 ч в аппарате Сокслета ёмкостью 1 л. Выход смолистых веществ $4,3 \pm 0,2$ % от массы а.с. коры.

Выделение проантоцианидинов

Выделение проантоцианидинов из необессмоленной и обессмоленной коры лиственницы проводили экстракцией коры водой и 15 % водно-этанольным раствором. В круглодонную колбу объёмом 2 л, снабжённую мешалкой и обратным холодильником, загружали 100,0 г коры лиственницы, заливали 1,5 л дистиллированной воды или 1,5 л 15 % водно-этанольного раствора и кипятили при интенсивном перемешивании в течение 1 ч. Затем горячий раствор отделяли фильтрованием, промывали 100 мл горячей воды и получали 1,3–1,4 л экстракта. Экстракт концентрировали под вакуумом при температуре 50–55 °C на ротационном испарителе до 350–370 мл и насыщали хлоридом натрия. Образующийся осадок полифенольных веществ отделяли фильтрованием. Фильтрат трижды экстрагировали порциями этилацетата по 200 мл, полученный экстракт проантоцианидинов сушили над безводным сульфатом натрия. Затем этилацетатный раствор концентрировали под вакуумом до объёма 50–60 мл и разбавляли в 7–8 раз хлороформом, при этом проантоцианидины выпадали в осадок в виде хлопьев кремового цвета, их отделяли фильтрованием.

Для изучения химического состава полученных проантоцианидинов их превращали в антоцианидины известным методом [3, 6] – нагреванием в этаноле в присутствии соляной кислоты. Для разделения смеси антоцианидинов применяли колоночную хроматографию на полиамидном сорбенте. Элюирование проводили 96 % этанолом, содержащим 0,01 % соляной кислоты. По ходу движения элюента по колонке наблюдали три чётко выраженные зоны окрашивания. Выделенные вещества представляли собой кристаллы бордового цвета.

Фракции флавоноидов анализировали методом УФ-спектроскопии. Электронные спектры поглощения полученных антоцианидинов записаны на сканирующем УФ-спектрометре Leki SS2109-UV (Leki Instruments, Финляндия) в 1 см кварцевой кювете в диапазоне длин волн 600–450 нм. Термостатирование (± 0.1 °C) проводили с помощью термостата Naake K15, оснащённого контроллером Naake DC10, при температуре 20 °C. Спектры образцов были сняты одномоментно при выделении из колонки без дополнительной очистки. Все спектры образцов были получены в этаноле с содержанием воды не более 10 %.

Запись ИК-спектров выполняли на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония). Записывали спектр фона – спектр поглощения чистого кристалла из ZnSe. Затем на кристалл помещали образец и проводили регистрацию ИК-спектра образца. Диапазон регистрации ИК-спектра: 630–4000 см^{-1} , разрешение съёмки – 4 см^{-1} , число сканов – 32. Результирующим спектром являлась разность спектров образца и фона. Обработку спектров проводили с использованием пакета программ OPUS7.5 (Bruker).

ЯМР ^{13}C -спектры проантоцианидинов сняты в $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ при температуре 25 °C с использованием спектрометра Bruker Avance III 600 МГц с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя.

Результаты и обсуждение

В работах [13–15] нами изучен флавоноидный состав проантоцианидинов, выделенных из коры хвойных пород деревьев – пихты, сосны и кедра. Показано, что экстракция коры 15%-ным водно-этанольным раствором позволяет увеличить выход проантоцианидинов из коры пихты с 0,32–0,33 % до 0,36–0,38 %, из коры сосны с 0,44–0,46 % до 0,62–0,64 %, из коры кедра с 0,42–0,44 % до 0,57–0,60 %, по сравнению с экстракцией водой. Установлено, что увеличение концентрации этанола в растворе более 15 % не приводит к увеличению выхода проантоцианидинов.

Широкий спектр биологической активности проантоцианидинов стимулирует разработку эффективных способов их выделения и поиск новых источников сырья. В продолжение работ по выделению и изучению проантоцианидинов из коры сибирских хвойных пород деревьев в настоящем исследовании были изучены проантоцианидины коры лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.). В табл. 1 приведены данные о выходе проантоцианидинов из необессмоленной и обессмоленной коры лиственницы при экстракции водой и 15%-ным водно-этанольным раствором.

Как следует из представленных данных, использование для экстракции проантоцианидинов 15%-ного водно-этанольного раствора позволяет увеличить выход проантоцианидинов в 1,2 раза, по сравнению с экстракцией водой: 0,92 мас.% по сравнению с 0,75 мас.% (табл. 1). Выход проантоцианидинов из обессмоленной коры лиственницы сопоставим с выходом из исходной

Таблица 1. Выход проантоцианидинов при экстракции исходной и обессмоленной коры лиственницы водой и 15 % водно-этанольным раствором

Table 1. Yield of proanthocyanidins during extraction of initial and deresined larch bark with water and 15 % water-ethanol solution

№ опыта	Исходная кора		Обессмоленная кора	
	Вода	15 % водно-этанольный раствор	Вода	15 % водно-этанольный раствор
Выход проантоцианидинов, % от массы а.с. коры				
1	0,76	0,91	0,77	0,94
2	0,74	0,93	0,75	0,96
3	0,75	0,92	0,78	0,93
Среднее значение	0,75±0,02	0,92±0,02	0,77±0,04	0,94±0,04

коры. Таким образом, низкое содержание в коре лиственницы смолистых веществ ($4,2\pm0,2\%$) не оказывает существенного влияния на степень извлечения из неё проантоцианидинов, как при экстракции водой, так и 15%-ным водно-этанольным раствором.

Строение полученных из коры лиственницы проантоцианидинов было изучено методами УФ, ИК и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

На рис. 3 приведены ИК-спектры проантоцианидинов, выделенных из коры лиственницы водой и 15%-ным водно-этанольным раствором, которые отражают их полифенольную природу и присутствие функциональных групп. ИК-спектры обоих образцов проантоцианидинов идентичны. В них присутствуют основные полосы поглощения, характерные для проантоци-

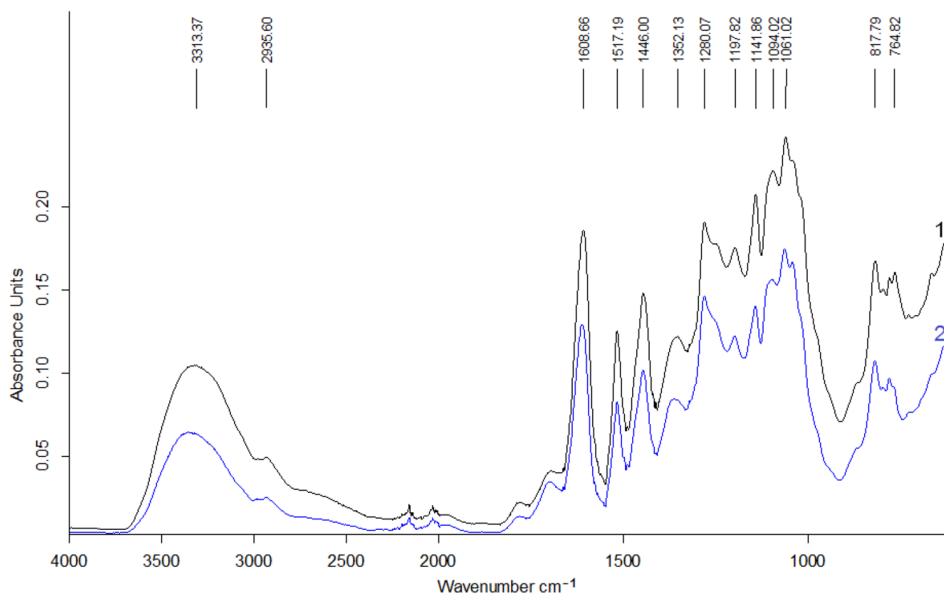


Рис. 3. ИК-спектры проантоцианидинов, выделенных из коры лиственницы водой (1) и 15%-ным водно-этанольным раствором (2)

Fig. 3. FTIR-spectra of proanthocyanidins isolated from larch bark with water (1) and 15 % water-ethanol solution (2)

анидинов. Широкая полоса поглощения при 3313 см^{-1} соответствует валентным колебаниям О–Н связей в фенольных группах. Валентные колебания С–Н связей преимущественно в метиленовых мостиках между мономерными единицами отражаются полосой поглощения при 2935 см^{-1} . В диапазоне «отпечатков пальцев» ($1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$) отчетливо проявляются полосы, связанные с деформационными колебаниями О–Н связей (полоса поглощения при 1446 см^{-1}) и валентными колебаниями связей углерод-кислород (С–О) фенольных групп и гетероциклического кислорода (полоса поглощения при 1280 см^{-1}). Наиболее информативны полосы колебаний ароматических колец флаван-3-оловых мономеров: валентные колебания С=С связей кольца наблюдаются при 1517 и 1608 см^{-1} , а внеплоскостные деформационные колебания С–Н связей ароматических систем – при 817 и 764 см^{-1} [16, 17].

ИК-спектры проантоцианидинов, выделенных из коры лиственницы, отличаются наличием слабой полосы поглощения в области 1705 см^{-1} . Согласно [12, 16] данная полоса поглощения принадлежит колебаниям связи С=О карбонильной группы остатка галловой кислоты, находящейся в положении С3 кольца С флавоноида. Это указывает на то, что проантоцианидины коры лиственницы в своем составе содержат производные галловой кислоты, что значительно увеличивает их ценность, т.к. установлено, что производные галловой кислоты в составе проантоцианидинов повышают их антирадикальную активность [18].

Анализ ^{13}C ЯМР-спектров проантоцианидинов коры лиственницы (*Larix sibirica* Ledeb.) проводили с использованием известных данных для проантоцианидинов коры сосны лучистой (*Pinus radiata*) [12], ели чёрной (*Picea mariana*) [8], кедра (*Pinus sibirica*) [13], пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.) [15], сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) [14] и плодов диллени индийской (*Dillenia indica* Linn.) [16]. В ^{13}C ЯМР-спектрах проантоцианидинов коры лиственницы (рис. 4) присутствуют сигналы всех атомов углерода, характеризующих структуру проантоцианидинов. Положения сигналов атомов углерода в ^{13}C ЯМР-спектрах (рис. 4) проантоцианидинов, выделенных из коры лиственницы экстракцией водой и 15%-ным водно-этанольным раствором, соответствуют литературным данным [8, 12, 16], что свидетельствует об идентичности полученных проантоцианидинов.

В области $170,0\text{--}172,0$ м.д. присутствует сигнал атома углерода сложноэфирной группы (–О–С=О) галлокатехина. В области $156,0\text{--}158,0$ м.д. сигналы атомов углерода С5, С7 кольца А. Сигналы атомов углерода кольца В трудноразличимы и находятся в ^{13}C ЯМР-спектре в области $144,3$ м.д. для процианидина и в области $144,6$ м.д. для продельфинидина. Сигналы при $117,0$ м.д. (С2', С5'), $117\text{--}119$ м.д. (С6') и 144 м.д. (С3', С4') принадлежат кольцу В. Известно [8], что область $70\text{--}90$ м.д. чувствительна к стереохимии кольца С флавоноидов. Сигнал в области $76,0\text{--}79,0$ м.д. относят к С2 цис (эпикатехин/эпигаллокатехин) стереоизомерам, а сигнал при $82,0\text{--}84,0$ м.д. к С2 транс (катехин/галлокатехин) стереоизомерам. Интенсивный сигнал в области $76,0\text{--}79,0$ м.д. ^{13}C ЯМР-спектров (рис. 4) проантоцианидинов коры лиственницы указывает на присутствие цис-стереоизомера, состоящего в основном из звеньев эпикатехина. По данным работы [8], сигнал атома углерода в области $61,0\text{--}63,0$ м.д. принадлежит атому углерода С6 глюкозидного остатка.

Анализ флавоноидного состава проантоцианидинов коры лиственницы проводили после их превращения в окрашенные антоцианидины и последующего разделения методом колоночной хроматографии на пеларгонидин, цианидин и дельфинидин.

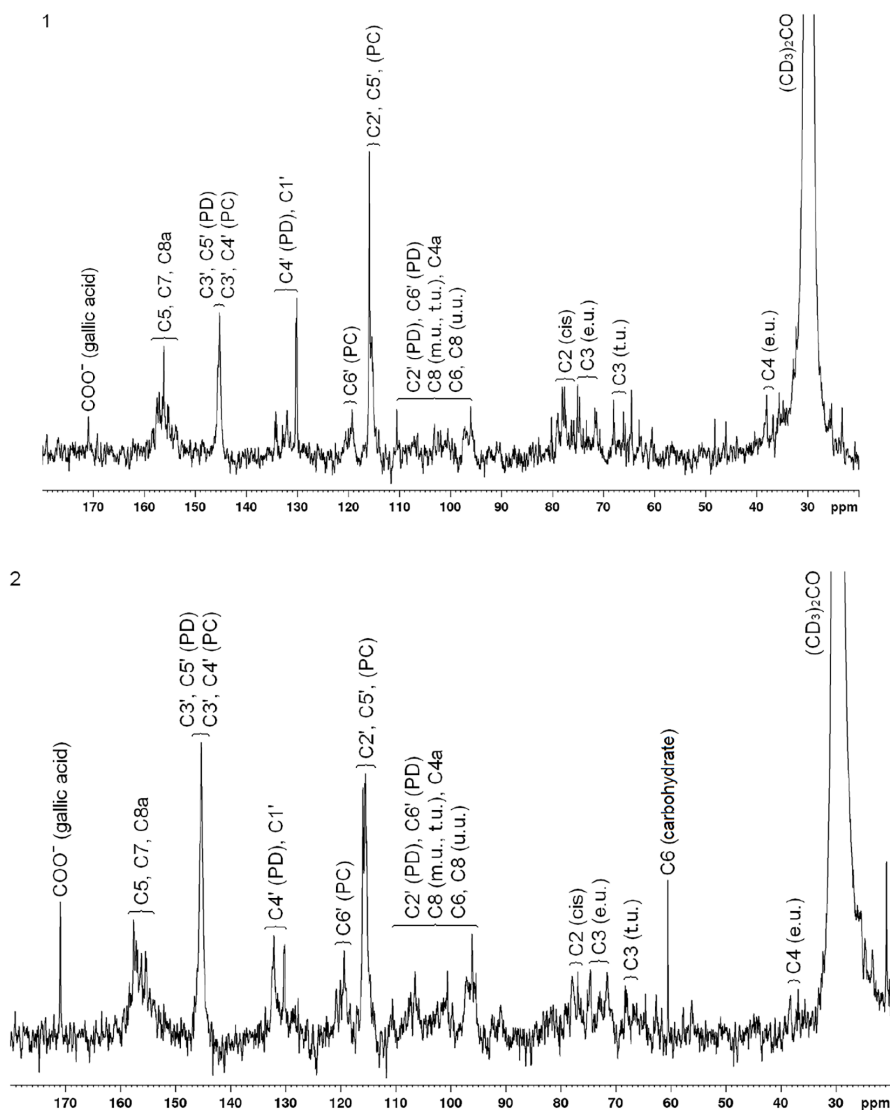


Рис. 4. ^{13}C ЯМР-спектры проантоцианидинов, выделенных из коры лиственницы водой (1) и 15 % водно-этанольным раствором (2) (PC – процианидины, PD – продельфинидины, m.u. – среднее звено, t.u. – концевое звено, e.u. – удлиняющее звено, u.u. – верхнее звено)

Fig. 4. ^{13}C NMR-spectra of proanthocyanidins isolated from larch bark with water (1) and 15 % water-ethanol solution (2) (PC – procyanidins, PD – prodelphinidins, m.u. – middle unit, t.u. – terminal unit, e.u. – extension unit, u.u. – upper unit)

Известно [13], что антоцианидины, содержащие в орто-положениях кольца В гидроксильные группы, способны давать устойчивые комплексы с Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} с углублением окраски, при этом максимум поглощения в видимой области УФ-спектра перемещается батохромно на 16–35 нм [2, 13].

УФ-спектр пеларгонидина имеет максимум поглощения в видимой области $\lambda_{\text{max}} = 529$ нм, цианидина – $\lambda_{\text{max}} = 547$ нм, а дельфинидина – $\lambda_{\text{max}} = 556$ нм. При взаимодействии в растворе этанола с хлоридом алюминия максимумы поглощения смещаются в длинноволновую область

Таблица 2. Спектральные и хроматографические характеристики антоцианидинхлоридов коры лиственницы

Table 2. Spectral and chromatographic characteristics of anthocyanidin chlorides from larch bark

Вещество	Выход, %	$R_f \times 100$	$\lambda_{\max}$, нм		$\Delta\lambda$, нм
			этанол	Этанол + $AlCl_3$	
Пеларгонидинхлорид	4,9	71	529	529	0
Цианидинхлорид	40,6	52	547	569	22
Дельфинидинхлорид	54,5	34	556	581	25

спектра. Для цианидина к 569 нм, дельфинидина к 581 нм, а максимум поглощения пеларгонидина не изменяется. Полученные данные показывают, что основными проантоцианидинами коры лиственницы являются процианидин и продельфинидин. На их долю приходится более 96 % проантоцианидинов, содержащихся в коре лиственницы.

В табл. 2 приведены спектральные и хроматографические характеристики антоцианидинов, полученных при обработке проантоцианидинов коры лиственницы соляной кислотой в этаноле.

Заключение

Изучен состав проантоцианидинов, выделенных из исходной и обессмоленной коры лиственницы сибирской водой и 15%-ным водно-этанольным раствором. Установлено, что присутствие смолистых веществ в коре лиственницы не оказывает существенного влияния на выход и флавоноидный состав проантоцианидинов при её последующей экстракции водой и 15%-ным водно-этанольным раствором. Показано, что при экстракции коры водой выход проантоцианидинов составляет $(0,75 \pm 0,02)$ мас.%, а 15%-ным водно-этанольным раствором – $(0,92 \pm 0,02)$ мас.%. Методами УФ, ИК и ^{13}C ЯМР-спектроскопии установлено, что проантоцианидины коры лиственницы содержат 54,5 % продельфинидина, 40,6 % процианидина, и 4,9 % пропеларгонидина.

Список литературы / References

- [1] Кузьмичева Н.А., Бузук Г.Н., Курлюк О.В. Содержание проантоцианидинов в коре ив в зависимости от проточности увлажнения почвы. Вестник фармации. 2016. Т. 71, № 1. С. 72–75. [Kuzmichova N. A., Buzuk G. N., Kurlyuk O. V. Proanthocyanidins content in willow bark in dependence on the type of soil moistening. *Bulletin of Pharmacy*. 2016. Vol. 71(1), P. 72–75. (in Russ.).]
- [2] Sprygin V.G., Kushnerova N.F. A method for evaluation and standardization of oligomeric proanthocyanidin complexes isolated from various raw plant materials. *Pharm. Chem. J.* 2002. Vol. 36(3), P. 139–143. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1019682311646>
- [3] Chang Q., Zhu M., Zuo Z., Chow M., Ho W. K.K. High-performance liquid chromatographic method for simultaneous determination of Hawthorn active components in rat plasma. *J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl.* 2001. Vol. 760(2), P. 227–235. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(01\)00273-0](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(01)00273-0)

- [4] Kim S.H., Kang K.W., Kim K.W., Kim N.D. Procyanidins in crataegus extract evoke endothelium-dependent vasorelaxation in rat aorta. *Life Sciences*. 2000. Vol. 67(2), P. 121–131. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0024-3205\(00\)00608-1](https://doi.org/10.1016/S0024-3205(00)00608-1)
- [5] Santos-Buelga C., Scalbert A. Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *J. Sci. Food Agric*. 2000. Vol. 80(7), P. 1094–1117. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<1094::AID-JSFA569>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1094::AID-JSFA569>3.0.CO;2-1)
- [6] Haslam E. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action. *J. Nat. Prod*. 1996. Vol. 59(2), P. 205–215. DOI: <https://doi.org/10.1021/np960040+>
- [7] Ossipova S., Ossipov V., Haukioja E., Loponen J., Pihlaja K. Proanthocyanidins of mountain birch leaves: quantification and properties. *Phytochem. Anal.* 2001. Vol. 12(2), P. 128–133. DOI: <https://doi.org/10.1002/pca.568>
- [8] Diouf P.N., Tibirna C.M., García-Pérez M.-E., Royer M., Dubé P., Stevanovic T. Structural elucidation of condensed tannin from *Picea mariana* bark. *JBNB*. 2013. Vol. 4(3A), P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.4236/jbnb.2013.43A001>
- [9] Proanthocyanidins. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.chemfaces.com/natural/Proanthocyanidins-CFN99556.html>
- [10] Proanthocyanidins. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/search/proanthocyanidins?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=proanthocyanidins&type=product>
- [11] Дейнеко И.П., Фаустова Н.М. Элементный и групповой химический состав коры и древесины осины. *Хим. растит. сырья*. 2015. (1), С. 51–62. [Deineko I. P., Faustova N. M. Element and group chemical composition of aspen bark and wood. *Chemistry of plant raw materials*. 2015. (1), P. 51–62. (in Russ.)]. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.201501461>
- [12] Ku C.S., Mun S.P. Characterization of proanthocyanidin in hot water extract isolated from *Pinus radiata* bark. *Wood Sci. Technol.* 2007. Vol. 41(3), P. 235–247. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0103-8>
- [13] Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. Выделение и изучение проантоцианидинов коры кедра *Pinus sibirica*. *Хим. растит. сырья*. 2022. (4), С. 101–107. [Levdanskiy V.A., Levanskiy A.V., Kuznetsov B.N. Isolation and study of proanthocyanidins from bark of cedar *Pinus sibirica*. *Chemistry of plant raw materials*. 2022. (4). P. 101–107. (in Russ.)]. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220411490>
- [14] Levanskiy V.A., Korol'kova I.V., Levanskiy A.V. Kuznetsov B.N. Isolation and study of proanthocyanidins from bark of pine *Pinus sylvestris* L. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2021. Vol. 47(7), P. 1445–1450. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1068162021070098>
- [15] Левданский В.А., Кондрасенко А.А., Левданский А.В., Лутошкин М.А. Выделение и изучение проантоцианидинов коры пихты. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*. 2019. Т. 12(4), С. 604–613. [Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Levanskiy A.V., Lutoshkin M.A. Isolation and study of abies bark proanthocyanidins *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019. Vol. 12(4). P. 604–613. (in Russ.)]. DOI: <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0155>
- [16] Fu C., Yang D., Peh W.Y.E., Lai S., Feng X., Yang H. Structure and antioxidant activities of proanthocyanidins from Elephant apple (*Dillenia indica* Linn.). *J Food Sci*. 2015. Vol. 80(10), P. C2191–C2199. DOI: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13005>

- [17] Takahashi T., Nagatoishi S., Kuroda D., Tsumoto K. Thermodynamic and computational analyses reveal the functional roles of the galloyl group of tea catechins in molecular recognition. *PLoS One*. 2018. Vol. 13(10), P. 0204856. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0204856>
- [18] Plumb G.W., De Pascual-Teresa S., Santos-Buelga C., Cheynier V., Williamson G. Antioxidant properties of catechins and proanthocyanidins: effect of polymerisation, galloylation and glycosylation. *Free Radic. Res.* 1998. Vol. 29(4), P. 351–358. DOI: <https://doi.org/10.1080/10715769800300391>

EDN: FWKPYG

УДК 678.073

Study of the Influence of Sevilen on the Properties of Rubber Based on Divinylstyrene and Chlorobutyl Caoutchoucs

Evgeniy N. Egorov^a,

Sergei I. Sandalov^b and Nikolay I. Kol'tsov^{a*}

^a*Chuvash State University named after I. N. Ulyanov
Cheboksary, Russian Federation*

^b*Cheboksary Production Association named after V. I. Chapaev
Cheboksary, Russian Federation*

Received 24.01.2024, received in revised form 18.07.2025, accepted 26.08.2025

Abstract. The influence of Sevilen 11808–340 on the rheometric parameters of the rubber compound, physical-mechanical and operational properties of rubber used for the manufacture of products used in sea water has been studied. The rubber compound contained: divinylstyrene coutchouc (SKMS-30 ARK or DSSC-628V) and chlorobutyl coutchouc KhBK-139, vulcanizing agent – sulfur; vulcanization accelerators – dibenzothiazol disulphide, diphenylguanidine; vulcanization activators – zinc white, stearic acid; antioxidant – naphtham-2; fillers – carbons black P 514 and P 803, natural chalk, trans-polynorbornene; softeners – rosin, oil-polymer resin “Shinplast”, factis; plasticizers – petroleum bitumen and industrial oil I-12A. Sevilen 11808–340 was introduced into the rubber compound in an amount from 5.0 to 15.0 parts by mass per 100.0 parts by mass of coutchoucs. The rubber compound was prepared on laboratory rollers LB320 160/160 at a roller temperature of 60–70 °C. The vulcanization parameters of the rubber compound were studied using a MDR3000 Basic rheometer from Mon Tech at 150 °C for 40 minutes in accordance with ASTM D2084–79. Standard samples for determining physical and mechanical properties were vulcanized at a temperature of 150 °C for 30 minutes in a vulcanization press type P-V-100–3RT-2-PCD. The main characteristics of the vulcanizates were determined according to the standards in force in the rubber industry. It has been established that rubber containing 5.0 parts by mass of Sevilen 11808–340 has better physical and mechanical properties and resistance to sea water.

Keywords: sevilene 11808–340, divinylstyrene SKMS-30 ARK and DSSC-628V coutchoucs, chlorobutyl coutchouc KhBK-139, rheometric and physical-mechanical properties, sea water.

© 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: koltsovni@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1739-3122 (Egorov); 0000-0002-7239-4622 (Sandalov); 0000-0003-2264-1370 (Kol'tsov)



Исследование влияния сэвилена на свойства резины на основе дивинилстирольного и хлорбутилкаучуков

Е. Н. Егоров^а, С. И. Сандалов^б, Н. И. Кольцов^а

^аЧувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова

Российская Федерация, Чебоксары

^бЧебоксарское производственное объединение им. В. И. Чапаева

Российская Федерация, Чебоксары

Аннотация. Исследовано влияние сэвилена 11808–340 на реометрические показатели резиновой смеси, физико-механические и эксплуатационные свойства резины, применяемой для изготовления изделий, эксплуатируемых в морской воде. Резиновая смесь содержала: дивинилстирольный каучук (СКМС-30 АРК или ДССК-628В) и хлорбутилкаучук ХБК-139, вулканизирующий агент – серу; ускорители вулканизации – 2,2'-дибензтиазолдисульфид, дифенилгуанидин; активаторы вулканизации – белила цинковые, стеариновую кислоту; антиоксидант – нафтам-2; наполнители – технические углероды П 514 и П 803, мел природный, транс-полинонборнен; мягчители – канифоль, нефтеполимерную смолу «Шинпласт», фактис; пластификаторы – битум нефтяной и масло индустриальное И-12А. В резиновую смесь вводился сэвилен 11808–340 в количестве от 5,0 до 15,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуков. Резиновую смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков 60–70 °С. Вулканизационные параметры резиновой смеси исследовались на реометре MDR3000 Basic фирмы «Mon Tech» при 150 °С в течение 40 мин в соответствии с ASTM D2084–79. Стандартные образцы для определения физико-механических показателей вулканизовали при температуре 150 °С в течение 30 мин в вулканизационном прессе типа Р-V-100–3RT-2-PCD. Основные характеристики вулканизатов определяли согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Установлено, что резина, содержащая 5,0 мас.ч. сэвилена 11808–340, обладает лучшими физико-механическими свойствами и устойчивостью к морской воде.

Ключевые слова: сэвилен 11808–340, дивинилстирольные СКМС-30 АРК и ДССК-628 В каучуки, хлорбутилкаучук ХБК-139, реометрические и физико-механические свойства, морская вода.

Цитирование: Егоров Е. Н., Сандалов С. И., Кольцов Н. И. Исследование влияния сэвилена на свойства резины на основе дивинилстирольного и хлорбутилкаучуков. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 426–432. EDN: FWKPYG

В настоящее время актуальным является разработка резин, используемых для изготовления устойчивых в морской воде изделий. Такие резины готовятся на основе дивинилстирольных каучуков и хлорбутилкаучука [1, 2]. Однако изготовленные из них детали не всегда удовлетворяют

эксплуатационным условиям при воздействии морской воды. С другой стороны, известно, что резины, в состав которых входят сэвилены, обладают хорошими физико-механическими показателями, высокой термо- и атмосферостойкостью [3–5]. В [6] установлено, что композиции на основе измельченного вулканизата и сэвилена обладают повышенным модулем упругости и хорошей текучестью и термостабильностью. В работе [7] изучена возможность использования добавок малеинизированного полипропилена и сэвиленов для повышения взаимодействия на границе раздела фаз термопластичных вулканизатов на основе каучуков различной полярности и полипропилена. Показано, что совместное применение добавок улучшает совместимость компонентов системы. В [8] установлено, что сэвилены позволяют легко диспергировать нанопорошки в аморфной каучуковой фазе. Таким образом, наличие полярных винилацетатных звеньев в сэвиленах способствуют их хорошему распределению в каучуках. При этом образуются координационные связи между α -звеньями молекул каучука и полярными группами сополимеров, тем самым повышая прочностные и эксплуатационные свойства резины. В работах [9, 10] исследовано влияние сэвиленов на термо- и маслостойкость резин. Показано, что увеличение содержания сэвиленов до определенных величин приводит к увеличению термостойкости, масло- и влагостойкости вулканизатов с сохранением их упругопрочностных характеристик. В работе [11] исследовано влияние разных марок сэвиленов на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-2645 и установлено, что резина, содержащая сэвилен марки 11808–340, обладает высокой термоагрессивостойкостью. В [12] показано, что этот же сэвилен повышает технологические и эксплуатационные свойства полимерной композиции на основе изопренового каучука и полипропилена. В данной работе исследовано влияние сэвилена 11808–340 на свойства резины на основе дивинилстирольного и хлорбутилкаучука, применяемой для изготовления изделий, эксплуатируемых в морской воде.

Экспериментальная часть

Основой изучаемой резиновой смеси служили дивинилстирольный каучук (СКМС-30 АРК или ДССК-628 В) и хлорбутилкаучук ХБК-139. Резиновая смесь также включала вулканизирующий агент – серу; ускорители вулканизации – 2,2'-дибензтиазолдисульфид, дифенилгуанидин; активаторы вулканизации – белила цинковые, стеариновую кислоту; антиоксидант – нафтам-2; наполнители – технический углерод П 514 и П 803, мел природный, *транс*-полинонборнен; мягчители – канифоль, нефтеполимерную смолу «Шинпласт», фактис; пластификаторы – битум нефтяной и масло индустриальное И-12А. Для улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств в резиновую смесь вводился сэвилен 11808–340, для которого содержание винилацетата и показатель текучести составляют 26–30 % и 28–40 г/10 мин при температуре 125 °С. Содержание сэвилена в различных вариантах резиновой смеси варьировалось от 5,0 до 15,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучуков. Ингредиенты смешивали на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 в течение 25 мин при температуре валков 60–70 °С. Охлаждение резиновой смеси проводили на металлическом столе не менее 24 часов, после измеряли её реометрические показатели на реометре MDR 3000 Basic в соответствии с ASTM D2084–79. Затем резиновую смесь вулканизовали в вулканизационном прессе P-V-100–3RT-2-PCD при 150 °С в течение 30 мин и определяли основные физико-механические характеристики вулканизатов согласно действующим в резиновой промыш-

ленности стандартам: упругопрочностные свойства при растяжении определяли по ГОСТ 270–75; твердость по Шору А – по ГОСТ 263–75; сопротивление раздиру – по ГОСТ 262–79, эластичность по отскоку – по ГОСТ 27110–86; изменение условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и твердости после воздействия морской воды (8 %-й водный раствор морской соли) – по ГОСТ 9.030–74 (метод В); изменение массы после экспозиции в морской воде – по ГОСТ 9.030–74 (метод А).

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены исследованные варианты резиновой смеси.

Первый (базовый) вариант резиновой смеси содержал каучуки СКМС-30 АРК и ХБК-139. Во втором, третьем и четвертом вариантах в резиновую смесь дополнительно вводился сэйилен 11808–340 в количестве 5,0; 10,0 и 15,0 мас.ч. соответственно. В пятом, шестом и седьмом вариантах резиновых смесей проводилась равномассовая замена каучука СКМС-30 АРК на каучук ДССК-628В. В эти варианты также вводился сэйилен 11808–340 в количестве 5,0; 10,0 и 15,0 мас.ч. соответственно.

На рисунке представлены снятые при температуре 150 °С кривые вулканизации для изученных вариантов резиновой смеси.

На основе вулканизационных кривых были определены реометрические показатели для различных вариантов резиновой смеси: максимальные и минимальные крутящие моменты, а также время начала вулканизации и оптимальное время процесса вулканизации (см. табл. 1). Из табл. 1 следует, что по сравнению с базовым вариантом для вариантов резиновой смеси 2, 3, 4, содержащих возрастающее количество сэйилена, наблюдается уменьшение максимального и минимального крутящих моментов, а время начала и оптимальное время вулканизации незначительно возрастают. Равномассовая замена СКМС-30 АРК на ДССК-628В в вариантах резиновой смеси 5, 6, 7, увеличение содержания сэйилена также приводит к уменьшению

Таблица 1. Варианты и реометрические свойства резиновой смеси

Table 1. Variants and rheometric properties of the rubber compound

Каучуки	Варианты						
	1	2	3	4	5	6	7
СКМС-30 АРК, мас.ч.	75,0	75,0	75,0	75,0	-	-	-
ДССК-628В, мас.ч.	-	-	-	-	75,0	75,0	75,0
ХБК-139, мас.ч.	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Сэйилен 11808–340, мас.ч.	-	5,0	10,0	15,0	5,0	10,0	15,0
Реометрические свойства							
$S_{\max}$, дН·м	5,94	5,01	4,53	3,93	6,64	5,80	5,49
$S_{\min}$, дН·м	0,90	0,76	0,71	0,60	1,11	1,09	0,99
t_s , мин	10,63	12,57	14,19	16,57	7,92	9,56	10,13
t_{90} , мин	29,10	29,37	29,77	30,30	26,40	26,75	26,96

Примечание: $S_{\max}$ – максимальный крутящий момент; $S_{\min}$ – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации.

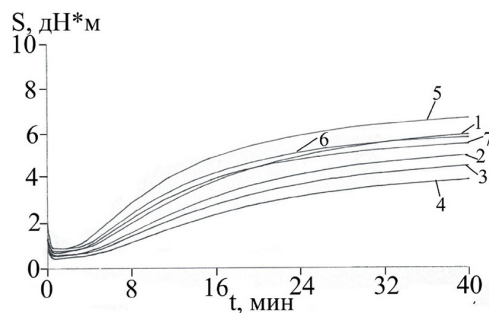


Рисунок. Кривые вулканизации резиновой смеси (номера кривых соответствуют номерам вариантов)

Figure. Rubber compound vulcanization curves (curve numbers correspond to option numbers)

максимального, минимального крутящих моментов и незначительному росту времени начала и оптимального времени вулканизации.

Результаты исследований физико-механических свойств вулканизатов резиновой смеси представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что при замене СКМС-30 АРК на ДССК-628В условная прочность при растяжении вулканизатов возрастает, а относительное удлинение при разрыве уменьшается. Введение сэвилена приводит к незначительному уменьшению условной прочности при растяжении и возрастанию относительного удлинения при разрыве. Из табл. 2 видно, что наименьшее изменение физико-механических свойств после воздействия морской воды при температуре

Таблица 2. Физико-механические свойства вулканизатов

Table 2. Physical and mechanical properties of vulcanizates

Показатели	Варианты резиновой смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
Физико-механические свойства вулканизатов							
f_p , МПа	3,3	3,0	2,8	2,6	5,3	5,0	4,9
ε_p , %	520	530	540	580	440	450	470
H , ед. Шор А	58	58	58	58	55	54	55
B , кН/м	28	29	25	23	27	26	25
S , %	30	30	31	31	19	21	22
Изменения физико-механических свойств вулканизатов после выдержки в морской воде при 23 °С в течение 24 ч							
Δf_p , %	-6,1	-5,3	-5,5	-5,8	-4,7	-5,1	-5,4
$\Delta \varepsilon_p$, %	-5,2	-4,9	-5,1	-5,7	-3,3	-4,2	-4,9
ΔH , ед. Шор А	-1	-1	-2	-2	-1	-1	-1
Изменение массы вулканизатов после выдержки в морской воде при 23 °С в течение 7 суток							
Δm , %	0,50	0,49	0,46	0,43	0,33	0,30	0,29

Примечание: f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку; Δf_p , $\Delta \varepsilon_p$ и Δm – относительные изменения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и массы; ΔH – разность твердостей резины после и до выдержки в морской воде.

23 °С в течение 24 ч характерно для вулканизата пятого варианта резиновой смеси. Экспозиция вулканизатов в морской воде в течение 7 суток при 23 °С показывает незначительное, менее 1 %, возрастание их массы, при этом сэвиленсодержащие вулканизаты характеризуются меньшим изменением массы. Таким образом, по совокупности физико-механических свойств оптимальным является вулканизат на основе каучука ДССК-628В, содержащий 5,0 мас.ч. сэвилена.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что сэвилен 11808–340 оказывает влияние на вулканизационные характеристики резиновой смеси, физико-механические свойства вулканизатов на основе комбинаций дивинилстирольного (СКМС-30 АРК или ДССК-628В) каучука и хлорбутилкаучука ХБК-139. Лучшими физико-механическими и эксплуатационными свойствами обладает вариант резиновой смеси на основе дивинилстирольного каучука ДССК-628В, содержащий 5,0 мас.ч. сэвилена, который рекомендуется для изготовления устойчивых к воздействию морской воды резинотехнических изделий.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Список литературы / References

- [1] Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Исследование эксплуатационных и динамических свойств резины для изделий, работающих в морской воде. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология 2020. Т. 63. Вып. 11, С. 96–102. [Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I. Study of the operational and dynamic properties of rubber for products operating in sea water. *News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology* 2020. Vol. 63(11). P. 96–102. (In Russ.)]
- [2] Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И., Ворончихин В.Д. Исследование динамических свойств стойкой к морской воде резины. Журнал Сибирского федерального университета. Химия 2021. Т. 14(1). С. 38–44. [Egorov E.N., Ushmarin N.F., Sandalov S.I., Kol'tsov N.I., Voronchikhin V.D. Investigation of the dynamic properties of seawater-resistant rubber. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2021, Vol. 14(1), 38–44.]
- [3] Feldman D., Rusu M. Polyvinyl chloride blends with ethylenevinyl acetate copolymers. *European Polymer Journal* 1974. Vol. 10. P. 41–44.
- [4] Миндлин С.С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. Л.: Химия. 1973. 350 с. [Mindlin S.S. Technology for the production of polymers and plastics based on them. Leningrd. Chemistry. 1973. 350 p. (In Russ.)]
- [5] Степанов Г.В., Навроцкий В.А., Гайдадин А.Н., Ермолин А.С. Термопластичные эластомеры на основе сополимера этилена с винилацетатом. Известия Волгоградского государственного технического университета 2015. № 4(159), С. 101–106. [Stepanov G.V., Navrotsky V.A., Gaidadin A.N., Ermolin A.S. Thermoplastic elastomers based on ethylene-vinyl acetate copolymer. *News of Volgograd State Technical University* 2015. No. 4(159). P. 101–106. (In Russ.)]

[6] Кузнецова Н.А., Кострыкина Г.И. Структура и свойства композиций на основе сэвилена и сетчатого эластомерного наполнителя. *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология* 2007. Т. 50. № 4. С. 79–82. [Kuznetsova N. A., Kostrykina G. I. Structure and properties of compositions based on Sevilen and mesh elastomer filler. *News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology* 2007. Vol. 50(4). P. 79–82. (In Russ.)]

[7] Панфилова О.А., Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Сабиров Р.К., Баранец И.В., Каримова А.Р., Шишкина А.А. Совмещающие добавки для повышения взаимодействия на границе раздела фаз в термопластичных вулканизатах на основе каучуков различной полярности и полипропилена. *Каучук и резина* 2017. Т. 76. № 4. С. 224–229. [Panfilova O. A., Wolfson S. I., Okhotina N. A., Sabirov R. K., Baranets I. V., Karimova A. R., Shishkina A. A. Compounding additives to increase interaction at the interface in thermoplastic vulcanizates based on rubbers of different polarities and polypropylene. *Kauchuk i Rezina* 2017. Vol. 76(4). P. 224–229. (In Russ.)]

[8] Jinu J.G., Anil K. B. Influence of Matrix Polarity on the Properties of Ethylene Vinyl Acetate – Carbon Nanofiller Nanocomposites. *Nanoscale Research Letters* 2009. Vol. 4(7). P. 655–664.

[9] Сяйлева М.В., Буканов А.М., Звезденков К.А., Волошин В.Н., Меркулова Т.А. Модификация резин на основе бутадиен-нитрильного каучука сополимером этилена с винилацетатом. *Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: Сб. тр. участников XXI научно-практической конф.* М.: 2016. С. 71–72. [Syaileva M. V., Bukanov A. M., Zvezdenkov K. A., Voloshin V. N., Merkulova T. A. Modification of rubber based on nitrile butadiene rubber with a copolymer of ethylene and vinyl acetate. *Rubber industry: raw materials, materials, technologies: Collection of works of participants of the XXI scientific and practical conf.* Moscow. 2016. P. 71–72. (In Russ.)]

[10] Ушмарин Н.Ф., Пелипенко Д.В., Сандалов С.И., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И. Разработка и исследование свойств нефтенабухающей резины. *Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: Сб. тр. участников XXII научно-практической конф.* М.: 2017. С. 132–133. [Ushmarin N. F., Pelipenko D. V., Sandalov S. I., Egorov E. N., Kol'tsov N. I. Development and study of the properties of oil-swelling rubber. *Rubber industry: raw materials, materials, technologies: Collection of works. participants of the XXII scientific and practical conf.* Moscow. 2017. P. 132–133. (In Russ.)]

[11] Спиридонов И.С., Илларионова М.С., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Влияние сополимеров этилена с винилацетатом на свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология* 2018. Т. 61. Вып. 8, С. 60–65. [Spiridonov I. S., Illarionova M. S., Ushmarin N. F., Sandalov S. I., Kol'tsov N. I. The influence of copolymers of ethylene with vinyl acetate on the properties of rubber based on nitrile butadiene rubber. *News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology* 2018. Vol. 61(8). P. 60–65. (In Russ.)]

[12] Грайф Р.М., Лихтарович Н.И., Боцкарева Л.Н. Резиновая смесь. *Патент 2200742 RU*. Оpubл. 20.03.2003. [Graif R. M., Likhtarovich N. I., Bochkareva L. N. Rubber compound. *Patent 2200742 RU*. Publ. 03.20.2003. (In Russ.)]

EDN: TQLEOE

УДК 66.094.25, 541.128.5

Hydrodeoxygenation of Guaiacol in the Presence of Catalysts Containing Ni and Ru on the Oxidized Carbon Support “Sibunit”

Sergey V. Baryshnikov^a,
Valentin V. Sychev^{a, b}, Yuri A. Trotsky^a,
Andrey M. Skripnikov^{a, b}, Angelina V. Miroshnikova^{a, b*},
Boris N. Kuznetsov^{a, b}, Oksana P. Taran^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, FRC KSC SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation*
^b*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 28.08.2025, received in revised form 29.08.2025, accepted 02.09.2025

Abstract. Guaiacol is a lignin model compound often used to study of the lignin and bio-oil hydrodeoxygenation (HDO) pathways, as well as to determine the efficiency of the catalysts used. In the present work, the guaiacol HDO process was studied in the presence of nickel, ruthenium and bimetallic Ni/Ru catalysts prepared on the basis of the pre-oxidized carbon support “Sibunit”. The hydrodeoxygenation process was carried out at temperatures of 200–250 °C, an initial H₂ pressure of 1.5 MPa in a medium of water, ethanol and dodecane. The bimetallic catalyst containing 10 wt.% Ni and 3 wt.% Ru (3Ru10Ni/C) turned out to be the most active and selective in the conversion of guaiacol into aromatic compounds and cyclic derivatives of alkanes in an aqueous medium. A catalytic study of the guaiacol HDO process in the presence of this bimetallic catalyst was carried out. The influence of the catalyst nature and characteristics on the HDO process routes is discussed.

Keywords: hydrodeoxygenation, guaiacol, ruthenium, nickel, carbon support.

Acknowledgements. The study was carried out within the framework of the state assignment of the ICCT SB RAS (project FWES-2021–0012) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use, FRC KSC SB RAS.

© Siberian Federal University. All rights reserved

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

* Corresponding author E-mail address: miroshnikova35@gmail.com

Citation: Baryshnikov S. V., Sychev V. V., Trotsky Yu. A., Skripnikov A. M., Miroshnikova A. V., Kuznetsov B. N., Taran O. P. Hydrodeoxygenation of Guaiacol in the Presence of Catalysts Containing Ni and Ru on the Oxidized Carbon Support “Sibunit”. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 433–444. EDN: TQLEOE



Гидродеоксигенирование гваякола в присутствии катализаторов, содержащих Ni и Ru на окисленном углеродном носителе «Сибунит»

С. В. Барышников^а, В. В. Сычев^{а, б},
Ю. А. Троцкий^а, А. М. Скрипников^{а, б},
А. В. Мирошникова^{а, б}, Б. Н. Кузнецов^{а, б}, О. П. Таран^{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. Гваякол является соединением, моделирующим лигнин, часто используется для изучения маршрутов гидродеоксигенирования (ГДО) лигнина и бионефти, а также определения эффективности используемых катализаторов. В настоящей работе исследован процесс ГДО гваякола в присутствии никелевого, рутениевого и биметаллического Ni/Ru катализаторов, приготовленных на основе предварительно окисленного углеродного носителя «Сибунит». Процесс гидродеоксигенирования осуществляли при температурах 200–250 °С, начальном давлении H₂ 1,5 МПа в среде воды, этанола и додекана. Биметаллический катализатор, содержащий 10 мас.% Ni и 3 мас.% Ru (3Ru10Ni/C), оказался наиболее активным и селективным в конверсии гваякола в ароматические соединения и циклические производные алканов в среде воды. Проведено каталитическое исследование процесса ГДО гваякола в присутствии этого биметаллического катализатора. Обсуждается влияние природы и характеристик катализаторов на маршруты процесса ГДО.

Ключевые слова: гидродеоксигенация, гваякол, рутений, никель, углеродный носитель.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект FWES-2021–0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Барышников С. В., Сычев В. В., Троцкий Ю. А., Скрипников А. М., Мирошникова А. В., Кузнецов Б. Н., Таран О. П. Гидродеоксигенирование гваякола в присутствии катализаторов, содержащих Ni и Ru на окисленном углеродном носителе «Сибунит». Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 433–444. EDN: TQLEOE

Введение

Лигнин представляет собой природный полимер, являющийся одним из основных структурных компонентов растительной биомассы и состоящий из метоксилированных фенилпропановых единиц [1]. Лигнин имеет значительный потенциал в качестве возобновляемого ресурса для производства ценных химических продуктов с высокой добавочной стоимостью, в том числе ароматических углеводов и их производных [1, 2]. В последнее время активно развиваются исследования по каталитической переработке лигнина в ценные химические продукты. Восстановительное каталитическое гидродеоксигенирование с использованием H_2 является одним из перспективных процессов переработки лигнина в востребованные низкомолекулярные углеводороды, а гетерогенные катализаторы являются наиболее подходящими для его осуществления, с точки зрения концепции «зеленой химии» [2–4]. Использование бифункциональных катализаторов с металлосодержащими и кислотными центрами позволяет интенсифицировать деполимеризацию лигнина и увеличить выходы мономеров [2, 3]. Однако механизм разрыва арил-эфирных связей и степень конкуренции процесса гидрогенолиза с параллельными реакциями, такими как гидрирование и алкилирование, остаются предметом дискуссий и требуют дальнейших исследований. Исследование механизма конверсии лигнина является сложной задачей, поскольку в процессе его превращения одновременно протекает целый ряд последовательных и параллельных химических реакций, что определяет сложный состав продуктов. Поэтому для исследования реакций ГДО лигнина обычно используются индивидуальные соединения, моделирующие различные C–C и C–O связи его макромолекулы. Наиболее часто в процессе ГДО лигнина и его модельных соединений используются катализаторы на основе платиноидов (Pt, Pd, Ru и т.д.) или Ni [4]. Так Ru, нанесенный на активированный уголь, очень активен в реакциях ГДО гваякола, фенола [5], а катализаторы Ru/C и Pt/C, Pd/C активны в гидрировании ароматических соединений с образованием циклоалканов [6–8]. Недостатком катализаторов на основе благородных металлов является их высокая стоимость, однако рутений менее дорог по сравнению с другими платиноидами. Катализаторы на основе Ni, Fe, Co и Cu [9–15] менее активны в реакциях ГДО по сравнению с Ru-содержащими катализаторами, но проявляют высокую селективность, в разрыве C–O связей без гидрирования ароматического кольца. Биметаллические катализаторы являются наиболее перспективными для процессов ГДО, поскольку способны проявлять «синергетический эффект» [16], приводящий к повышению каталитической активности и селективности. В работах [17, 18] показано, что биметаллические катализаторы на основе Pd/Ni более эффективно расщепляют связи C–O в различных модельных соединениях лигнина в условиях ГДО, чем монометаллические катализаторы. Учитывая высокую цену металлического палладия, целесообразна его замена на Ru. В работах [19–21] установлена высокая активность катализаторов Ru-Ni в процессах ГДО лигнина и его модельных соединений. Гваякол, являясь продуктом деполимеризации лигнина, наиболее часто используется как модельное соединение для изучения механизмов ГДО, поскольку содержит фенольную гидроксильную и метоксильную группы, как и многие продукты деполимеризации лигнина [22]. Известно, что в процессе ГДО маршруты гидрогенолиза и гидрирования гваякола конкурируют между собой [23–26]. Гидрогенолиз связи C–ОН является ключевой стадией ГДО фенолов и метоксифенолов, в том числе гваякола [27, 28]. При ГДО обычно реализуются два маршрута: гидрирование ароматического кольца с последующим деоксигенированием спиртов с образованием циклоалканов или прямая деоксигенация путем расщепления связи C–ОН с образованием аренов. Для реализации

первого маршрута благоприятна более низкая температура реакции (из-за уменьшения энергии связи после насыщения ароматических колец) [29] по сравнению со вторым маршрутом.

Ранее нами исследованы каталитические свойства Ru, Ni и Ru-Ni катализаторов на окисленном углеродном носителе «Сибунит» в процессах восстановительной деполимеризации лигнина [27, 30, 31]. Для установления возможных маршрутов превращений лигнина целесообразно изучить свойства этих катализаторов в конверсии модельных соединений лигнина.

В данной работе проведено сравнительное исследование процесса ГДО гваякола на Ni, Ru-содержащих и биметаллическом Ni/Ru катализаторах, приготовленных методом пропитки предварительно окисленного углеродного носителя «Сибунит», с целью установления влияния природы катализаторов и их характеристик на состав продуктов и возможные маршруты реакций.

Экспериментальная часть

Каталитическое гидродеоксигенирование гваякола

Процесс каталитического ГДО гваякола в среде водорода проводили в реакторе автоклавного типа объемом 150 мл (R-201, республика Корея). В реактор загружали катализатор из расчета 25 мас.% от массы гваякола (5 ммоль) и добавляли 30 мл растворителя. Реактор опрессовывали и устанавливали начальное давление водорода в реакторе в диапазоне от 1,5 до 3,0 МПа. Затем реактор нагревали до нужной температуры (200–250 °С). Процесс проводили в течение 3–10 часов при перемешивании реакционной смеси механической мешалкой с магнитным приводом со скоростью 800 об/мин. После окончания процесса реактор охлаждали до комнатной температуры, газообразные продукты собирали в газометр, измеряли их объем и определяли выход метана методом газовой хроматографии. Реакционную смесь количественно выгружали из автоклава, фильтровали через бумажный фильтр для отделения катализатора. Из реакционного субстрата отбирали аликвотную пробу для определения методом ГХ–МС-спектрометрии состава и выхода продуктов ГДО гваякола. Продукты ГДО гваякола анализировали на хроматографе Agilent 7890A, капиллярная колонка HP-5MS (30 м), детектор селективных масс Agilent 7000A Triple Quad. Идентификацию соединений проводили с использованием базы данных прибора NIST MS Search 2.0. Метан определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-5000» (Хроматэк, РФ), колонка Рогакак-Q, пламенно-ионизационный детектор. Конверсию гваякола (X) и селективность (S) по аренам определяли по формулам (1) и (2). Выход аренов ($Y_{ар}$), циклоалканов, их производных и выход метана определяли по формулам (3) и (4).

$$X = \frac{m_{ар} (г) + m_{ц} (г)}{m_{исх} (г)} \times 100 \%, \quad (1)$$

$$S = \frac{m_{ар.i} (г)}{m_{пр} (г)} \times 100 \%, \quad (2)$$

$$Y_{ар} = \frac{m_{ар} (г)}{m_{исх} (г)} \times 100 \%, \quad (3)$$

$$Y_{мет} = \frac{m_{метана} (г)}{m_{исх} (г)} \times 100 \%, \quad (4)$$

где $m_{ар}$ – масса аренов и их производных (г); $m_{ц}$ – циклоалканов и их производных; $m_{исх}$ – масса гваякола, загружаемого в реактор (г), $m_{ар.i}$ – масса арена (г), $m_{пр}$ – масса жидких продуктов ГДО (г).

Приготовление и исследование катализаторов

Окисленные углеродные носители готовили обработкой коммерческого мезопористого углеродного материала (УМ) «Сибунит-4» (S4) кислородом (20 об.% O_2 в N_2) в присутствии паров воды при 450 °C в течение 2 часов [32]. Никель наносили методом пропитки по влагоемкости водным раствором хлорида никеля (II) гексагидрата ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) с последующей сушкой при комнатной температуре в течение 3 ч и при 60 °C в течение 12 ч. Восстановление активного компонента проводили в кварцевом реакторе в токе водорода при 450 °C в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры в атмосфере водорода катализатор пассивировали газовой смесью 1 % O_2 в N_2 [33]. Нанесения рутения производили методом пропитки по влагоемкости водным раствором $Ru(NO)(NO_3)_3$ с последующей сушкой при комнатной температуре. Восстановление активного компонента проводили в токе водорода при 450 °C в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры в атмосфере водорода катализатор пассивировали газовой смесью 1 % O_2 в N_2 [32]. Биметаллический катализатор готовили методом послойного нанесения. Вначале производили нанесение никеля (компонент с более высоким содержанием), а затем рутения.

Исследование катализаторов

Текстурные характеристики образцов носителей и катализаторов определяли по изотермам адсорбции N_2 с использованием прибора ASAP-2020 Plus («Micromeritics», США). Электронные микрофотографии высокого разрешения для катализаторов были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа HT7700 (Hitachi, Япония, 2014).

Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus с приставкой для энергодисперсионного микроанализа, предназначенного для измерений линейных размеров элементов микрорельефа и электронно-зондового рентгено-спектрального качественного и количественного микроанализа состава образца. Информацию о поверхности получали путем облучения образца узко сфокусированным электронным пучком. Наблюдения тонкой структуры поверхности образца проводили за счёт увеличения и отображения на экране информации, полученной в обратно-рассеянных и вторичных электронах.

Гистограммы распределения частиц по размерам были получены в результате статистической (500–800 частиц) обработки микрофотографий. Кислотность катализаторов оценивали по точке нулевого заряда (ТНЗ) способом Зёренсена – де Брюина [34]. Порошковые дифракционные данные получены с использованием $CuK\alpha$ излучения на дифрактометре X'Pert PRO с детектором PIXcel (PANalytical), снабженным графитовым монохроматором. Съемки проводили при комнатной температуре в малоугловом диапазоне от 5 до 80° по шкале 2θ , шагом 0,026°, Δt – 50 с.

Обсуждение результатов

Приготовлена серия катализаторов, содержащих 1, 3 мас.% Ru и/или 10 мас.% Ni, на основе графитоподобного мезопористого УМ серии «Сибунит», предварительно окисленного для формирования поверхностных кислотных групп (табл. 1). Окислительная обработка УМ при 450 °C, так же, как и нанесение рутения, приводит к уменьшению удельной площади поверхности

Таблица 1. Характеристики углеродных носителей и Ni, Ru-содержащих катализаторов на их основе

Table 1. The characteristics of carbon supports and Ni- and Ru-containing catalysts based on them

№	Носитель/ Катализатор	Шифр	Размеры частиц Ni, нм ¹	Средний размер частиц Ru, нм ²	pH _{ТНЗ} ³	Текстурные характеристики ⁴		
						S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	<d _{пор} >, нм
1	Sib-4	Sib	-	-	7,54	375	0,55	5,87
2	Sib-4-ox450 ⁴	S450	-	-	5,33	380	0,53	5,66
3	10 %Ni/Sib-4-ox-450	10NiS450	21,4	-	8,70	315	0,51	5,61
4	1 %Ru/Sib-4-ox-450	1RuS450	-	1,06	6,06	368	0,52	4,80
5	3 %Ru/Sib-4-ox-450	3RuS450	-	1,13	6,89	341	0,50	5,86
6	3 %Ru+10 %Ni/Sib-4-ox-450	3Ru10NiS450	22,1	1,41	8,90	315	0,51	5,61

Примечания: ¹Размер частиц определен по уравнению Шеррера, основываясь на рефлексе Ni (200). ²Размеры частиц получены посредством статистической обработки данных ПЭМ. ³pH_{ТНЗ} – pH точки нулевого заряда. ⁴Текстурные характеристики получены в результате обработки данных низкотемпературной адсорбции азота (S_{ВЕТ} – удельная поверхность по модели БЭТ (м²/г), V_{пор} – суммарный объем пор (см³/г), <d_{пор}> – средний размер пор (нм))

(S_{ВЕТ}), объема пор (V_{пор}) и среднего размер пор (d_{пор}), предположительно, в результате частичного разрыхления графитоподобной структуры УМ Сибунит-4, по мере окисления, и частичного блокирования некоторых пор носителя частицами активного компонента при нанесении (табл. 1). Исследование кислотных свойств носителей показало снижение pH_{ТНЗ} при окислительной обработке УМ, которое можно объяснить повышением концентрации поверхностных кислотных групп [32]. Нанесение рутения приводит к незначительному повышению значений pH_{ТНЗ}, а нанесение никеля – к более заметному увеличению pH_{ТНЗ} (см. табл. 1).

Исследование распределения металлов

по поверхности катализатора методами СЭМ, ПЭМ, РФА

По данным СЭМ, распределение частиц Ni по размерам на поверхности катализатора 3Ru10NiS450 является широким. Средний размер составляет 159 нм, а также имеются отдельные агломераты размером 300–400 нм. Элементное картирование показало также наличие мелкодисперсного Ni и Ru (рис. 1 А). Исследование методом ПЭМ при более высоком разрешении показало наличие на поверхности катализатора частиц никеля размером 20–50 нм, а рутений находится в нанодисперсном состоянии, размер частиц составляет 1–3 нм, агломератов не наблюдается (рис. 1 Б). Для монометаллических катализаторов 1RuS450 и 3RuS450 распределение частиц металлов имеет схожий характер с биметаллическим 3Ru10NiS450, данные микрокопии представлены в работах [27, 30, 31].

На рентгенограммах катализатора 3Ru10NiS450 присутствуют характерные для металлической формы никеля рефлексы (111), (200), (220) на 2θ углах 44, 52, 76, пики оксидных форм отсутствуют (рис. 2). Размер частиц по уравнению Шеррера, основываясь на рефлексе Ni (200), составляет 20.1 нм, что хорошо согласуется с результатами ПЭМ. Отсутствие дифракционных пиков, характерных для Ru и его оксидов, указывает на его высокую дисперсность (рис. 2).

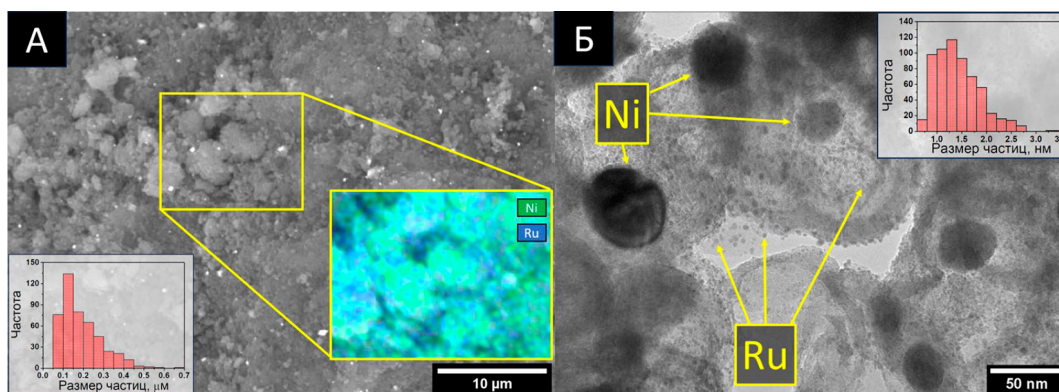


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц никеля А, элементное картирование поверхности 3Ru10NiS450 Б

Fig. 1. SEM image of nickel particles A, elemental mapping of the surface of 3Ru10NiS450 B

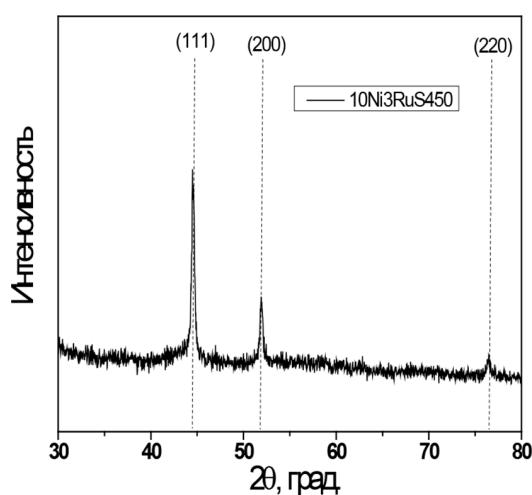


Рис. 2. Рентгенограмма катализатора 3Ru10NiS450

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of catalyst 3Ru10NiS450

Каталитическая ГДО гваякола

Изучено влияние природы растворителя, температуры, продолжительности процесса, начального давления H_2 и природы катализаторов на конверсию гваякола и выход продуктов его ГДО.

В качестве реакционной среды для проведения ГДО гваякола были использованы этанол, додекан и вода. В среде этанола катализаторы показали низкую активность по сравнению с водной средой и додеканом (табл. 2). Так, в присутствии катализатора 3Ru10NiS450 конверсия не превышала 26,0 мас.% (табл. 2). В составе образующихся продуктов практически отсутствовали бензол и циклогексан (суммарно менее 0,5 мас.%). Ранее было показано, что растворители с высокой полярностью и основностью по Льюису (метанол, этанол) заметно снижают активность Ni-катализаторов в гидрогенолизе модельных соединений лигнина [35].

В присутствии катализатора 3Ru10NiS450 конверсия гваякола в додекане была максимальной и достигала 98 мас.% (табл. 2). Однако в этом случае селективность по ароматиче-

Таблица 2. Свойства катализаторов в процессе ГДО гваякола

Table 2. Properties of catalysts in the HDO process of guaiacol

№	Катализатор	X, мас. %	Y _{Ar} , мас. %	S _{Ar} , мас. %	S, мас. %					Y _{CH₄} , мас. % ⁴
					C ₆ H ₆	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₂ O	Др.	
1	S450	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	1RuS450	71,0	5,7	8,0	1,8	6,2	2,5	52,0	37,5	6,6
3	3RuS450	94,5	8,5	9,0	2	7,0	10,0	56,6	24,4	8,9
4	10NiS450	4,8	3,4	70,0	12,0	59,0	0,5	9,5	18,6	0,2
5	10NiS450+3RuS450 ¹	63,5	21,0	28,6	4,4	24,2	6,0	57,2	21,2	-
6	3Ru10NiS450	79,0	50,6	64,0	14,0	50,0	4,0	24,0	8,0	5,3
7	3Ru10NiS450 ²	26,0	15,0	57,6	1,8	55,8	3,8	35,2	3,4	-
8	3Ru10NiS450 ³	98,0	-	-	-	-	58,0	32,2	9,8	-

T – 225 °C, *t* – 3 часа, *P*_{H₂}(начальное) – 1,5 МПа, 5 ммоль гваякола, 0,1 г катализатора, *V* – 30 мл H₂O; ¹ – соотношение катализаторов 50:50, общая сумма 0,1 г; ² – в 30 мл этанола; ³ – в 30 мл додекана; ⁴ – в пересчете на массу гваякола.

ским продуктам оказалась очень низкой. Додекан, как апротонный неполярный растворитель, способствует образованию циклоалканов и их производных [35]. Исходя из полученных результатов, все последующие эксперименты по каталитическому ГДО гваякола проводились в водной среде. Полученные данные обобщены в табл. 2. Методом ГХ–МС осуществлен анализ продуктов процесса, таких как бензол, фенол, циклогексан, циклогексанол, 2-метоксициклогексанол, метилциклогексанол и пр. В присутствии рутениевого катализатора конверсия гваякола достигала 94,5 мас.%. Вследствие высокой активности рутения в гидрировании ароматического кольца основными продуктами ГДО гваякола являются циклогексан и циклогексанол (табл. 2). Никелевый катализатор не проявил высокой активности (конверсия 4,8 мас.%), однако его селективность по ароматическим углеводородам оказалась значительно выше, чем для рутениевого катализатора (табл. 2). В присутствии биметаллического катализатора 3Ru10NiS450 конверсия гваякола достигала 79,0 мас.% а селективность по аренам 65 % (табл. 2).

Этот результат демонстрирует синергетический эффект между Ru и Ni, позволяющий существенно повысить селективность биметаллического катализатора в отношении ароматических продуктов в процессе ГДО гваякола по сравнению с монометаллическими Ru- и Ni-содержащими катализаторами. При использовании механической смеси Ru- и Ni-содержащих катализаторов выход аренов повысился только до 21,0 мас.%, а конверсия до 63,5 мас.% (табл. 2). Увеличение начального давления H₂ от 1,5 до 3,0 МПа приводит к повышению конверсии гваякола от 79,0 до 94,0 мас.% (рис. 3 А), но снижению селективности по ароматическим соединениям до 6,4 % в результате интенсификации реакции гидрирования ароматического кольца. При температуре процесса 200 °C наблюдалось увеличение выхода циклогексанола и его производных, а более высокая температура (225 и 250 °C) благоприятствовала гидрогенолизу гваякола с образованием бензола и фенола (рис. 3 Б). Наиболее высокие значения конверсии гваякола до 90 мас.% и селективности по ароматическим соединениям (до 76,0 мас.%) достигались при 250 °C.

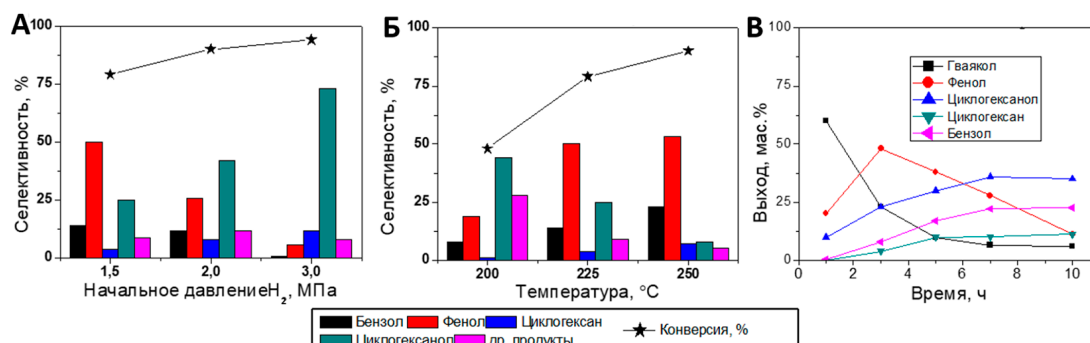


Рис. 3. Процесс ГДО гваякола в присутствии катализатора 3Ru10NiS450. А. Влияние начального давления H₂ (225 °С, 3 ч); Б. Влияние температуры процесса (H₂ 1,5МПа, 3 ч); В. Влияние продолжительности процесса (H₂ 1,5МПа, 3 ч)

Fig. 3. HDO process of guaiacol in the presence of catalyst 3Ru10NiS450. А. Effect of initial H₂ pressure (225 °С, 3 hours); Б. Effect of process temperature (H₂ 1.5 MPa, 3 hours); В. Effect of process duration (H₂ 1.5 MPa, 3 hours)

Маршруты процесса каталитической ГДО гваякола

Методом ГХ–МС была изучена динамика изменения содержания гваякола и продуктов его превращения в присутствии катализатора 3Ru10NiS450 в течение 10 часов (рис. 3 В). Быстрое снижение содержания гваякола в реакционной смеси наблюдается в первые 3 часа процесса ГДО, при одновременно быстром увеличении выхода фенола вплоть до 50 мас.%. Данный факт свидетельствует о том, что первой стадией гидрогенолиза гваякола является отщепление метоксильного заместителя с образованием фенола. Однако образование фенола может происходить по двум маршрутам: 1) деметоксилирование; 2) деметилирование с образованием пирокатехина и его последующий гидрогенолиз до фенола. Для установления вклада каждого из этих маршрутов в образование фенола был проведен анализ на содержание метана газообразных продуктов процесса ГДО (табл. 2). Полученные результаты показали, что выход метана при прочих равных условиях зависел от природы металла и его содержания в катализаторе.

Максимальный выход метана, который можно получить из молекулы гваякола при деметилировании, составляет 12,9 мас.% от навески гваякола. В присутствии катализатора 3RuS450 образуется 8,9 мас.% метана, что составляет около 70 % от теоретически возможного. Высокие значения выхода метана в присутствии рутениевых катализаторов указывают на преобладание второго маршрута образования фенола через стадию образования промежуточного продукта – пирокатехина. Вероятно, скорость гидрогенолиза пирокатехина до фенола заметно выше, чем скорость деметоксилирования гваякола. Так, выход пирокатехина в первые три часа процесса ГДО не превышал 0,2 мас.%, а при большей продолжительности процесса регистрировались лишь его следовые количества. В присутствии катализатора 3Ru10NiS450 выход метана составил 5,3 мас.% (около 40 % от теоретически возможного), следовательно, снизился вклад этого направления в маршруте образования фенола. Резкое уменьшение выхода метана в присутствии Ni-содержащего катализатора (менее 0,2 мас.%) указывает на то, что в этом случае фенол образуется через стадию прямого деметоксилирования гваякола. После достижения максимума через 3 часа процесса ГДО содержание фенола снижалось в последующие 7 часов с 49,0 до 18,0

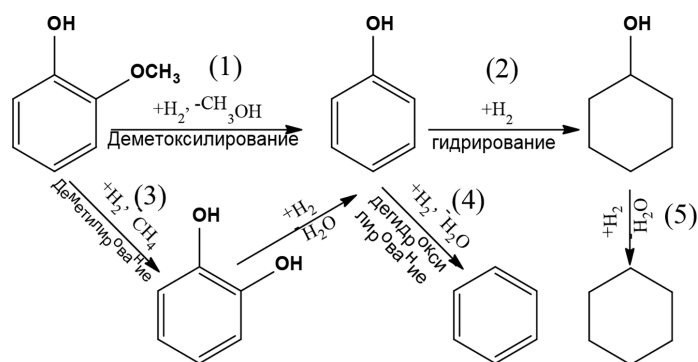


Рис. 4. Маршрут процесса ГДО гваякола в присутствии Ru и/или Ni-содержащих катализаторов

Fig. 4. Reaction pathway of guaiacol HDO process in the presence of Ru and/or Ni-containing catalysts

мас.% вследствие протекания реакции дегидроксилирования и гидрирования ароматического кольца с образованием бензола и циклогексанола соответственно. Кривые накопления других основных продуктов имеют пологий профиль (выход бензола и продуктов гидрирования кольца постепенно увеличивается в ходе процесса). На основании анализа полученных результатов по кинетике накопления основных продуктов ГДО можно предложить маршруты превращений гваякола. В присутствии Ru (рис. 4 А) и NiRu катализаторов, на первом этапе, фенол образуется по двум направлениям как основной продукт (рис. 4, реакции 1 и 3). Далее фенол превращается по двум направлениям: 1) путем дегидроксилирования до бензола (рис. 4, реакция 4; 2) гидрирование до циклогексанола (рис. 4, реакция 2). На третьем этапе циклогексанол гидрируется до циклогексана (рис. 4, реакция 5).

В присутствии Ni-содержащего катализатора фенол преимущественно образуется через стадию прямого деметоксилирования гваякола (рис. 4, реакция 1). Далее фенол превращается по двум направлениям: 1) путем дегидроксилирования до бензола (преобладающее направление, рис. 4, реакция 4); 2) гидрирование до циклогексанола (рис. 4, реакция 2). В присутствии катализатора 10NiS450 третий этап превращения циклогексанола в циклогексан практически отсутствует (рис. 4, реакция 5).

Заключение

Сопоставлены активность и селективность Ru и Ni-содержащих катализаторов на окисленном углеродном носителе «Сибунит» в процессе ГДО гваякола в водной среде. В присутствии катализатора, содержащего 3 мас.% Ru на окисленном Сибуните (3RuS450), достигалась максимальная конверсия гваякола (94,5 мас.%), а основными продуктами реакций ГДО оказались циклогексанол и циклогексан. Никелевый катализатор, содержащий 10 мас.% Ni (10NiS450), проявил низкую активность в гидродеоксигенации гваякола (конверсия 4,8 мас.%), с образованием преимущественно бензола. В присутствии биметаллического катализатора, содержащего 10 мас.% Ni и 3 мас.% Ru на окисленном Сибуните, основным маршрутом превращения гваякола явилось его деметоксилирование с образованием фенола. Этот биметаллический катализатор показал сильный синергетический эффект в процессе ГДО гваякола, выразившийся в резком повышении (более чем в 5 раз) селективности по ароматическим соединениям. На состав про-

дуктов процесса ГДО гваякола заметное влияние оказывают природа растворителя, температура процесса и давление водорода. Использование водной среды, повышение температуры процесса до 225 °С и снижение начального давления водорода до 1,5 МПа способствуют повышению селективности по ароматическим соединениям.

Список литературы / References

- [1] Tejado A. et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, 2007. **98**(8): p. 1655–1663.
- [2] Luo Z. et al. Precise oxygen scission of lignin derived aryl ethers to quantitatively produce aromatic hydrocarbons in water. *Green Chemistry*, 2016. **18**(2): p. 433–441.
- [3] Díaz-Urrutia C. et al. Catalytic aerobic oxidation of lignin-derived bio-oils using oxovanadium and copper complex catalysts and ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016. **423**: p. 414–422.
- [4] Zakzeski J. et al. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*, 2010. **110**(6): p. 3552–3599.
- [5] Chang J. et al. Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported metal catalysts. *ChemCatChem*, 2013. **5**(10): p. 3041–3049.
- [6] Diao X. et al. Catalytic hydrodeoxygenation and C–C coupling of lignin and its derivatives into renewable jet-fuel-range cycloalkanes. *Green Chemistry*, 2024. **26**(23): p. 11406–11426.
- [7] Gundekari S. and Kumar Karmee S. Recent Catalytic Approaches for the Production of Cycloalkane Intermediates from Lignin-Based Aromatic Compounds: A Review. *ChemistrySelect*, 2021. **6**(7): p. 1715–1733.
- [8] Zhao C. and Lercher J. A. Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to cycloalkanes on Pd/C and HZSM-5 catalysts. *ChemCatChem*, 2012. **4**(1): p. 64–68.
- [9] YU Y.-x. et al. In-situ hydrogenation of lignin depolymerization model compounds to cyclohexanol. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013. **41**(4): p. 443–447.
- [10] Tang W.-w. et al. Hydrodeoxygenation of anisole over Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2016. **29**(5): p. 617–622.
- [11] Chen X. et al. Lignin valorizations with Ni catalysts for renewable chemicals and fuels productions. *Catalysts*, 2019. **9**(6): p. 488.
- [12] Moon J.-S. and Lee Y.-K. Support Effects of Ni₂P Catalysts on the Hydrodeoxygenation of Guaiacol: In Situ XAFS Studies. *Topics in Catalysis*, 2015. **58**(4): p. 211–218.
- [13] He J. et al. Mechanisms of selective cleavage of C–O bonds in di-aryl ethers in aqueous phase. *Journal of Catalysis*, 2014. **309**: p. 280–290.
- [14] Boscagli C. et al. Mild hydrotreatment of the light fraction of fast-pyrolysis oil produced from straw over nickel-based catalysts. *Biomass and Bioenergy*, 2015. **83**: p. 525–538.
- [15] Zhai Y. et al. Depolymerization of lignin via a non-precious Ni–Fe alloy catalyst supported on activated carbon. *Green Chemistry*, 2017. **19**(8): p. 1895–1903.
- [16] Cai S. et al. Highly active and selective catalysis of bimetallic Rh₃Ni₁ nanoparticles in the hydrogenation of nitroarenes. *Acs Catalysis*, 2013. **3**(4): p. 608–612.
- [17] Zhang J.-w. et al. Facile and selective hydrogenolysis of β -O-4 linkages in lignin catalyzed by Pd–Ni bimetallic nanoparticles supported on ZrO₂. *Green Chemistry*, 2016. **18**(23): p. 6229–6235.

- [18] Mauriello F. et al. Catalytic transfer hydrogenolysis of lignin-derived aromatic ethers promoted by bimetallic Pd/Ni systems. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018. **6**(7): p. 9269–9276.
- [19] Li R. et al. Hydrodeoxygenation of phenolic compounds and raw lignin-oil over bimetallic RuNi catalyst: An experimental and modeling study focusing on adsorption properties. *Fuel*, 2020. **281**: p. 118758.
- [20] Wang H. et al. One-Pot Process for Hydrodeoxygenation of Lignin to Alkanes Using Ru-Based Bimetallic and Bifunctional Catalysts Supported on Zeolite Y. *ChemSusChem*, 2017. **10**(8): p. 1846–1856.
- [21] Wu J. et al. Study on Selective Preparation of Phenolic Products from Lignin over Ru–Ni Bimetallic Catalysts Supported on Modified HY Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022. **61**(8): p. 3206–3217.
- [22] Zhang X. et al. Production of hydrocarbons via hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds. *Progress in Chemistry*, 2014. **26**(12): p. 1997.
- [23] Hellinger M. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 2015. **490**: p. 181–192.
- [24] Bykova M. et al. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol. *Catalysis Today*, 2014. **220**: p. 21–31.
- [25] Peters J.E., Carpenter J.R. and Dayton D.C. Anisole and guaiacol hydrodeoxygenation reaction pathways over selected catalysts. *Energy & Fuels*, 2015. **29**(2): p. 909–916.
- [26] Wang W. et al. Highly selective catalytic conversion of phenols to aromatic hydrocarbons on CoS₂/MoS₂ synthesized using a two step hydrothermal method. *RSC advances*, 2016. **6**(37): p. 31265–31271.
- [27] Kazachenko A.S. et al. Reductive Catalytic Fractionation of Flax Shive over Ru/C Catalysts. *Catalysts*, 2021. **11**(1): p. 42.
- [28] Chang J. et al. Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Carbon-Supported Metal Catalysts. *ChemCatChem*, 2013. **5**(10): p. 3041–3049.
- [29] Bredenberg J.-s., Huuska M. and Toropainen P. Hydrogenolysis of differently substituted methoxyphenols. *Journal of catalysis*, 1989. **120**(2): p. 401–408.
- [30] Taran O.P. et al. Reductive Catalytic Fractionation of Spruce Wood over Ru/C Bifunctional Catalyst in the Medium of Ethanol and Molecular Hydrogen. *Catalysts*, 2022. **12**(11): p. 1384.
- [31] Miroshnikova A.V. et al. Reductive Fractionation of Flax Shives in Ethanol Medium over RuNi Bimetallic Catalysts. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023. **24**(14): p. 11337.
- [32] Taran O.P. et al. Sibunit-based catalytic materials for the deep oxidation of organic ecotoxicants in aqueous solutions. III: Wet air oxidation of phenol over oxidized carbon and Ru/C catalysts. *Catalysis in Industry*, 2013. **5**(2): p. 164–174.
- [33] Śrębowata A. et al. Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane and dichlorodifluoromethane over Ni/C catalysts: The effect of catalyst carbiding. *Applied Catalysis A: General*, 2007. **319**: p. 181–192.
- [34] Tewari P.H. and Campbell A.B. Temperature dependence of point of zero charge of cobalt and nickel oxides and hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1976. **55**(3): p. 531–539.
- [35] Wang X. and Rinaldi R. Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with Raney nickel and their implications for the conversion of lignin. *ChemSusChem*, 2012. **5**(8): p. 1455–1466.

EDN: DUGLBK

УДК 546.682+542.6

Extractants for the Extraction of Gallium from Zinc Sulfate Solutions

Isaak Yu. Fleitlikh and Natalya A. Grigorieva*

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 23.01.2025, received in revised form 04.08.2025, accepted 27.08.2025

Abstract. The problem of gallium extraction from zinc sulfate solutions can be solved by extraction. In this work, gallium extraction with the following cation-exchange extractants was studied: di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-oxyquinoline (Kelex 100), 5-nitro-7-(–4-ethyl-1-methyloctyl)-8-oxyquinoline (Kelex-NO₂), poly(2-ethylhexyl)phosphonitrile acid (P2EHPNA). It was shown that these reagents are arranged in the following order according to their extraction capacity: P2EHPNA > Kelex-NO₂ > Kelex-100 > D2EHPA. The compositions of the compounds to be extracted are proposed. Gallium stripping from all extractants except P2EHPNA can be carried out with sulfuric acid solutions. Gallium stripping from P2EHPNA is carried out with oxalic acid solutions. Systems with P2EHPNA are of the greatest interest for gallium extraction.

Keywords: gallium, zinc sulfate solutions, extraction, cation-exchange extractants, poly(2-ethylhexyl) phosphonitrile acid, stripping.

Acknowledgements. This research was funded within the state assignment to the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (Project No. FWES-2021–0014) and conducted using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre SB RAS.

Citation: Fleitlikh I. Yu., Grigorieva N. A. Extractants for the Extraction of Gallium from Zinc Sulfate Solutions. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 445–454. EDN: DUGLBK



Экстрагенты для извлечения галлия из сернокислых цинковых растворов

И. Ю. Флейтлих, Н. А. Григорьева

*Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук –
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Проблему выделения галлия из сернокислых цинковых растворов можно решить с помощью экстракции. В работе изучена экстракция галлия следующими катионообменными экстрагентами: ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК), 7-(4-этил-1-метилоктил)-8-оксихинолин (Kelex 100), 5-нитро-7-(4-этил-1-метилоктил)-8-оксихинолин (Kelex-NO₂), поли(2-этилгексил)фосфонитрильная кислота (П2ЭГФНК). Показано, что по экстракционной способности эти реагенты располагаются в следующий ряд: П2ЭГФНК > Kelex-NO₂ > Kelex-100 > Д2ЭГФК. Предложены составы экстрагируемых соединений. Резэкстракция галлия из всех экстрагентов, кроме П2ЭГФНК, может быть осуществлена растворами серной кислоты. Резэкстракция галлия из П2ЭГФНК проводится растворами щавелевой кислоты. Наибольший интерес для извлечения галлия представляют системы с П2ЭГФНК.

Ключевые слова: галлий, сернокислые цинковые растворы, экстракция, катионообменные экстрагенты, поли (2-этилгексил) фосфонитрильная кислота, резэкстракция.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021–0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Флейтлих И. Ю., Григорьева Н. А. Экстрагенты для извлечения галлия из сернокислых цинковых растворов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 445–454. EDN: DUGLBK

Введение

Соединения галлия обладают отличными полупроводниковыми свойствами и широко используются в производстве мобильной связи, полупроводников, светодиодов, сплавов и медицинских устройств. В настоящее время галлий большей частью извлекается из растворов производства алюминия [1]. В качестве перспективной сырьевой базы галлия возможно его попутное извлечение при переработке цинкового сырья [2]. При гидрометаллургическом способе переработки цинковых полупродуктов их, как правило, растворяют в серной кислоте, с дальнейшим выделением галлия из растворов методами сорбции или экстракции. Учитывая сложный состав полученных растворов по элементам (Zn, In, Ga, Fe и др.), предпочтительнее использование такого высокоселективного метода, как жидкостная экстракция.

Надо отметить, что круг коммерчески доступных экстрагентов весьма ограничен, при этом далеко не все из них можно применять для выделения галлия. Например, использование монокарбоновых кислот типа Versatic 10 вряд ли целесообразно, учитывая их невысокую селективность и, главное, высокое значение pH для эффективного извлечения галлия (pH около 4) [3].

Более высокой экстракционной способностью обладают алкилфосфорные кислоты, в частности ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) [4–7]. В [4] изучен химизм экстракции галлия Д2ЭГФК в керосине из сернокислых растворов, где показано, что экстрагируемый комплекс галлия отвечает составу $\text{GaR}_3 \cdot 3\text{HR}$, а оптимальный диапазон pH для экстракции Ga(III) составляет 1,6–2 при концентрации органического реагента, равной 0,5–0,6 моль/л.

Индий и галлий при переработке растворов цинкового производства с использованием Д2ЭГФК могут быть разделены как на стадии экстракции, так и при их реэкстракции. Нисихама и др. показали возможность совместной экстракции галлия и индия с их последующим разделением в процессе реэкстракции [5]. Г. Л. Пашковым и др. также показана возможность совместного извлечения индия и галлия с их последующим разделением на стадии реэкстракции [6].

Наиболее приемлемой можно считать схему с отдельным извлечением индия и галлия. При этом проводится предварительная экстракция индия с его отделением от галлия, а на второй стадии экстрагируют уже галлий из индиевого рафината. Реэкстракция индия проводится растворами серной кислоты в смеси с хлоридом натрия, а галлия – серной кислотой. Для улучшения реэкстракции галлия в органическую фазу вводят небольшое количество триалкиламина (ТАА) [6].

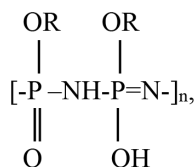
Интересные результаты получены в [7], где показана возможность селективного разделения In, Ge и Ga. На первом этапе извлекается индий раствором Д2ЭГФК в керосине (25–50 г/л H_2SO_4), далее последовательно Ge и Ga извлекаются синергетической смесью Д2ЭГФК и реагента YW100 (к сожалению, формула этого реагента не раскрывается). Ge экстрагируется при pH = 0,3, а Ga при pH = 1,38. Содержание цинка до 52 г/л никак не влияет на извлечение Ge и Ga. Извлечение галлия составило около 98 %.

Естественно, кроме Д2ЭГФК рассматривались и другие фосфорорганические кислоты для извлечения галлия. В [8] для этого использовали изододецилфосфетановую (ИДДФК) и диизооктифосфиновую (ДИОФК) кислоты. Реэкстракция галлия в этих системах протекает более полно и легко в сравнении с Д2ЭГФК, однако экстракция галлия заметно хуже. Ряд экстрагируемости Ga имеет вид $\text{ДИОФК} < \text{ИДДФК} < \text{Д2ЭГФК}$. В целом эти экстрагенты не имеют каких-либо заметных преимуществ по сравнению с Д2ЭГФК, к тому же они достаточно дороги и менее доступны.

Кроме фосфорорганических кислот в качестве экстрагентов изучались реагенты аминного типа. В [9] изучена экстракция ионов Ga(III) из сульфатных сред техническими первичными алифатическими аминами. Установлен состав экстрагируемого комплекса, отвечающий формуле $[(\text{RNH})_2\text{SO}_4]\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$. К сожалению, эти экстрагенты извлекают галлий в крайне ограниченном интервале pH (1, 5–3,0).

Из этого небольшого обзора видно, что выбор экстрагентов для извлечения галлия крайне ограничен, поэтому поиск новых эффективных экстрагентов достаточно актуален. В настоящей работе будут рассмотрены экстрагенты, наряду с Д2ЭГФК, которые до этого не исследовались для извлечения галлия из сернокислых растворов.

В работе впервые изучено извлечение галлия 7-(–4-этил-1-метилоктил)-8-оксихинолином (НР, торговая марка Kelex 100) из сернокислых цинковых растворов. Ранее этот экстрагент прекрасно себя проявил при извлечении Ga из щелочных алюминатных растворов Байера [10]. Кроме того, была проверена экстракция Ga и с нитрованным продуктом Kelex 100, который тоже представляет несомненный интерес для извлечения этого элемента. В качестве экстрагента исследовалась также поли(2-этилгексил)фосфонитрильная кислота (П2ЭГФНК), содержащая фрагменты



где $n = 2-4$; R – алкильный радикал.

В работах [11, 12] была показана высокая эффективность этих кислот при экстракционном извлечении радиоактивных элементов и индия. Ранее экстракция галлия экстрагентами этого класса не изучалась.

Дополнительную информацию о других экстрагентах для галлия можно найти в [2].

Экспериментальная часть

Реагенты

В качестве экстрагента использовалась ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК, НР) производства ООО «Волгоградпромпроект» (Россия), очищенная по методике [13], с содержанием основного вещества 98 %. Использовалась также техническая ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, содержащая 68 % основного вещества (ТУ 2435–028–82006400–200800).

В промышленных условиях для отмывки технического экстрагента от примеси М2ЭГФК можно рекомендовать обработку экстрагента с определённой концентрацией Д2ЭГФК стехиометрическим количеством 0,1–0,2М раствора NaOH в расчёте на содержание М2ЭГФК. После чего органическая фаза контактируется с раствором серной кислоты (1,5–2,0 моль/л) для перевода экстрагента в Н-форму.

При этом содержание основного вещества (Д2ЭГФК) составит 95–96 %.

В качестве экстрагента использовали 7-(–4-этил-1-метилоктил)-8-оксихинолин (НР, торговая марка Kelex 100 с содержанием основного вещества 90 %, предоставленный компанией Schering/Sherex (в настоящее время выпускается Henkel Corporation, USA под названием Lix 26), а также 5-нитро-7-(–4-этил-1-метилоктил)-8-оксихинолин, синтезированный в ИХХТ СО РАН из Kelex 100.

В работе использовали поли(2-этилгексил)фосфонитрильную кислоту (П2ЭГФНК, НХ) (ТУ 95.104.86) с содержанием основного вещества 90 %. Перед экстракцией органическую фазу обрабатывали 10 % раствором Na_2CO_3 , далее водой и 1,5 молярным раствором серной кислоты при О: В=1:1. Обработка проводилась для удаления некоторых примесей, в частности, от моногрупп П2ЭГФНК [14].

В качестве растворителя применяли керосин ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, ТУ 38.401–58–8–90) и толуол (ГОСТ 5789–78). Соли, кислоты и щёлочи использовались квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.».

Методика эксперимента

Методика экстракционного эксперимента мало чем отличалась от методики, описанной в [15]. Опыты проводили при температуре 22–25 °С. Время контакта фаз при экстракции составляло 1 ч. Если оно изменялось, в тексте об этом сообщалось. Отношение объёмов фаз (О: В) равнялось 1.

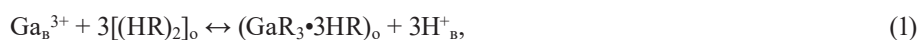
Концентрации галлия и примесей металлов определялись на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900 Technologies. Содержание галлия и некоторых других металлов, в частности цинка, в органических фазах определялось по разнице между исходным содержанием металла в водном растворе и рафинате. Относительная погрешность определения галлия составила <1 %. Значения pH определяли на pH-метре со стеклянным электродом, использовали pH-метры: Аквилон pH-410 и ELWRO 5170.

Для обработки кривых (определение тангенсов углов наклона различных зависимостей) использовали метод наименьших квадратов. Точность полученных значений охарактеризована доверительным интервалом с 95 % вероятностью.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 (кривая 1) представлена зависимость коэффициента распределения галлия в логарифмических координатах (D_{Ga}) от pH равновесной водной фазы при экстракции галлия из сернокислых цинковых растворов. Видно, что эффективное извлечение галлия имеет место при $\text{pH} > 1,7$. Это согласуется с данными [4]. В оптимальных условиях для извлечения галлия ($\text{pH} = 1,7\text{--}1,8$) извлечение цинка составит около 10 %.

Экстракция галлия димерными молекулами HR (Д2ЭГФК) в керосине [11] может быть описана уравнением (1):



где индексы (в) и (о) относятся к водной и органической фазам соответственно.

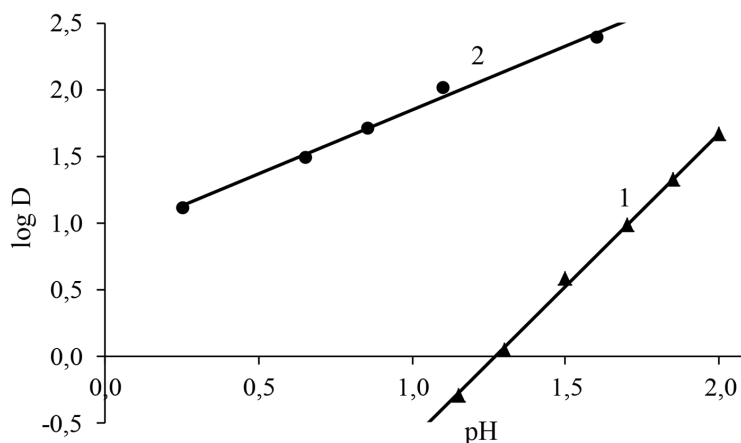


Рис. 1. Экстракция галлия из сернокислых цинковых растворов фосфорорганическими кислотами. Водная фаза, г/л: Ga – 0,75; Zn – 80. Органическая фаза: 1–0,41 М Д2ЭГФК в керосине; 2–0,41 М Д2ЭГФК + 0,1 М М2ЭГФК в керосине

Fig. 1. Extraction of gallium from zinc sulfate solutions with organophosphorus acids. Aqueous phase, g/l: Ga – 0,75; Zn – 80. Organic phase: 1–0,41 M D2ЭГФК in kerosene; 2–0,41 M D2ЭГФК + 0,1 M M2ЭГФК in kerosene

Откуда видно, что с увеличением pH экстракция катионообменными экстрагентами должна увеличиваться.

Необходимо отметить, что техническая Д2ЭГФК содержит в своём составе примесь – моно(2-этилгексил)фосфорную кислоту (М2ЭГФК). Эта кислота извлекает галлий гораздо лучше, чем Д2ЭГФК [16]. Как видно из рис. 1 (кривая 2), достаточно даже сравнительно небольшого количества М2ЭГФК в смеси с Д2ЭГФК, чтобы экстракция Ga заметно увеличилась. Это крайне нежелательно, так как при этом существенно ухудшается реэкстракция галлия, но главное – из-за высокой растворимости М2ЭГФК в водной фазе она будет теряться в экстракционных циклах, что будет приводить к непостоянству и к ухудшению экстракции галлия. Поэтому перед экстракцией галлия экстрагент, по возможности, должен быть очищен от М2ЭГФК.

На рис. 2 (кривая 1) приведены данные по экстракции галлия экстрагентом Kelex 100 в толуоле.

Очевидно, что этот экстрагент извлекает галлий из раствора достаточно эффективно, и при $\text{pH} > 1,4$ извлечение Ga составляет более 91 %. Из сравнения экстракционной способности Kelex 100 и Д2ЭГФК можно сделать вывод, что Kelex более сильный экстрагент, чем Д2ЭГФК. Так, pH полуэкстракции ($\text{pH}_{1/2}$) у алкил-8-оксихинолина составляет 1,1, тогда как у Д2ЭГФК 1,3. При этом соэкстракция цинка не превышает 0,58 %.

Реэкстракция Ga из Kelex достаточно просто осуществляется 1,0 молярным раствором серной кислоты.

На этом же рисунке (кривая 2) приведены результаты по экстракции Ga 0,4 М раствором нитрованного Kelex (5-нитро-7-(–4-этил-1-метилоктил-)–8-оксихинолин) в толуоле. Введение электроноакцепторной нитрогруппы в молекулу Kelex 100 приводит к усилению кислотных свойств экстрагента (pK_a 8-оксихинолин $\text{pK}_a = 10,4$, тогда как у 5-нитрозо-8-оксихинолина $\text{pK}_a = 7,59$ [17]). В итоге значительно улучшается экстракция Ga, кривая 2 смещается в более кислую область, pH полуэкстракции ($\text{pH}_{1/2}$) у Kelex 100 составляет 1,1, тогда как у нитрованного продукта – 0,33.

Судя по наклону зависимостей $\log D$ – pH, близкому к 3 ($3,3 \pm 0,2$ для Kelex 100 и $2,8 \pm 0,2$ для нитрованного Kelex), состав экстрагируемого соединения, как и в [10], отвечает формуле GaR_3 .

К сожалению, системы с Kelex имеют существенный недостаток, экстракция Ga сильно замедленна, для достижения равно-

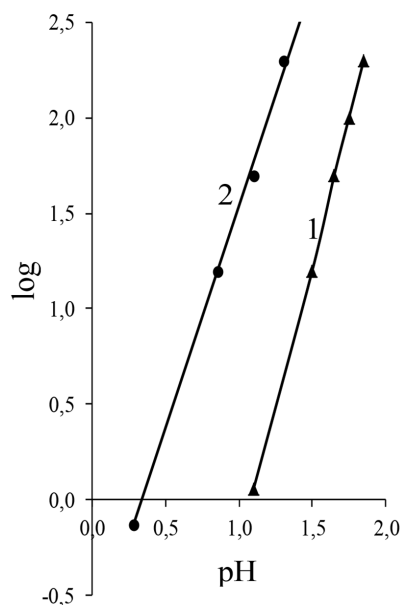
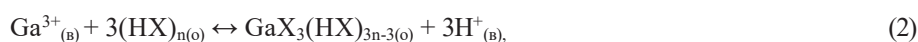


Рис. 2. Экстракция галлия из сернокислых цинковых растворов с Kelex в толуоле. Водная фаза, г/л: 1 – Ga-0,74, Zn-80; 2- Ga-0,687, Zn-80. Органическая фаза: 1–0,4 М Kelex 100; 2–0,4 М Kelex 100-NO₂

Fig. 2. Extraction of gallium from zinc sulfate solutions with Kelex in toluene. Aqueous phase, g/l: 1 – Ga-0,74, Zn-80; 2- Ga-0,687, Zn-80. Organic phase: 1–0,4 М Kelex 100; 2–0,4 М Kelex 100-NO₂

весия необходимо не менее 60 минут. По-видимому, проведение экстракции Ga в системах с Kelex возможно при повышенной температуре или в присутствии каких-либо кинетических добавок.

Особый интерес вызывает экстракция галлия с поли(2-этилгексил)фосфонитрильной кислотой (П2ЭГФНК). Из рис. 3 видно, что экстракционная способность П2ЭГФНК намного выше по сравнению с Д2ЭГФК ($pH_{1/2}$ у П2ЭГФНК составляет $-0,15$, тогда как у Д2ЭГФК $1,3$). По-видимому, значительное повышение экстракционной способности объясняется линейной структурой полимеров, облегчающей полидентатную координацию, и отсутствием циклической димеризации, характерной для Д2ЭГФК [11]. С возрастанием кислотности водного раствора D галлия падают, что говорит о катионообменном характере процесса. Угол наклона зависимости $\lg D - pH$ для П2ЭГФНК близок к 3 ($2,8 \pm 0,2$). По аналогии с экстракцией других трёхзарядных элементов [11] реакция экстракции галлия с П2ЭГФНК может быть описана уравнением (2):



где HX – мономерная группа экстрагента.

Экстракция Ga с П2ЭГФНК достаточно быстрая, равновесие устанавливается за 3–5 минут. Из рис. 3 также можно сделать вывод, что реэкстракция галлия минеральными кислотами крайне затруднена, однако достаточно просто может быть осуществлена растворами щавелевой кислоты (табл. 1).

На рис. 4 представлены зависимости степени извлечения галлия ($\varepsilon, \%$) в органическую фазу с различными экстрагентами.

Таким образом, наилучшая экстракция имеет место в системе с П2ЭГФНК. В общем случае реализуется следующий порядок экстракции: П2ЭГФНК > Kelex-NO₂ > Kelex 100 > Д2ЭГФК.

В данной работе не рассматривается поведение примесей, но нужно отметить, что основной проблемой при извлечении галлия из растворов цинкового производства является его отделение от железа. Перевод Fe (III) в Fe (II) решает ряд проблем, т.к. Fe (II) экстрагируется системами на основе Д2ЭГФК и другими катионообменниками плохо.

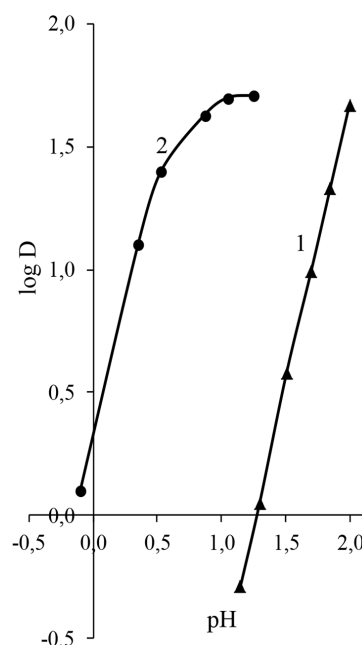


Рис. 3. Экстракция галлия из сернокислых цинковых растворов Д2ЭГФК и П2ЭГФНК в керосине. Водная фаза, г/л: Ga – 0,32; Zn – 80. Органическая фаза: 1–0,41 М (N) Д2ЭГФК; 2–0,2 N П2ЭГФНК

Fig. 3. Extraction of gallium from zinc sulfate solutions of D2EHPA and P2EHPNA in kerosene. Aqueous phase, g/l: Ga – 0,32; Zn – 80. Organic phase: 1–0,41 M (N) D2EHPA; 2–0,2 N P2EHPNA

Таблица 1. Реэкстракция галлия растворами щавелевой кислоты из П2ЭГФНК Органическая фаза: 0,2 N П2ЭГФНК в керосине, содержащая 2,78 г/л Ga Водная фаза: растворы щавелевой кислоты переменной концентрации

Table 1. Gallium stripping with oxalic acid solutions from P2EHPNA Organic phase: 0.2 N P2EHPNA in kerosene containing 2,78 g/l Ga Aqueous phase: oxalic acid solutions of variable concentration

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \%$	$C_{\text{Ga(в)}}, \text{ г/л}$	$C_{\text{Ga(о)}}, \text{ г/л}$	степень реэкстракции, %
1,0	1,98	0,8	71,2
2,0	2,63	0,15	94,6
3,0	2,78	0,01	99,7

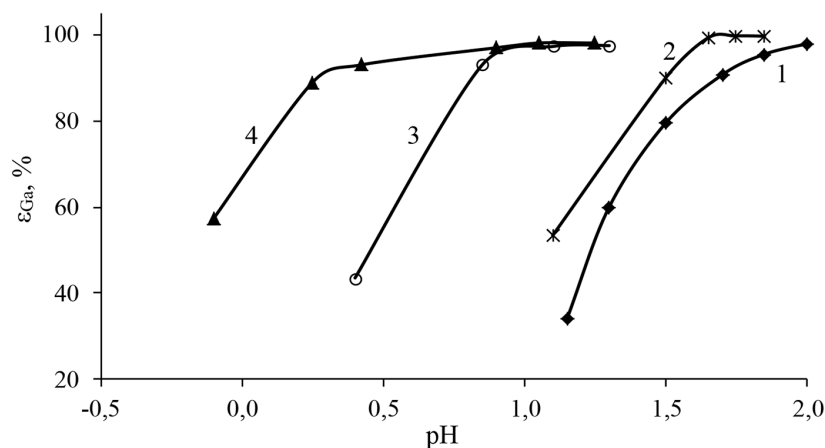


Рис. 4. Извлечение галлия из сернокислых цинковых растворов в различных экстракционных системах. Водная фаза, г/л: Ga- 0,32–0,75; Zn = 80. Органическая фаза: 1–0,41 M Д2ЭГФК в керосине; 2–0,4 M Kelex 100 в толуоле; 3–0,4 M Kelex-NO₂ в толуоле; 4–0,2 N П2ЭГФНК в керосине

Fig. 4. Extraction of gallium from zinc sulfate solutions in various extraction systems. Aqueous phase, g/l: Ga- 0,32–0,75; Zn = 80. Organic phase: 1–0,41 M D2EHPA in kerosene; 2–0,4 M Kelex 100 in toluene; 3–0,4 M Kelex-NO₂ in toluene; 4–0,2 N P2EHPNA in kerosene

Заключение

В работе показана возможность извлечения галлия из сернокислых растворов цинкового производства. Галлий из растворов может быть извлечён с помощью экстракции катионообменными экстрагентами, в том числе ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК), поли(2-этилгексил)фосфонитрильной кислотой (П2ЭГФНК) и др.

Наибольший интерес для извлечения галлия представляет П2ЭГФНК, в которой наряду с эффективной экстракцией имеет место его эффективная реэкстракция растворами щавелевой кислоты.

Список литературы / References

[1] Резник А.М., Пономарёва В.И., Силаев Ю.Н., Абишева З.С., Букин В.И. Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия. «Наука», Алма-Ата. 1985, 184 с.

[Reznik A. M., Ponomareva V. I., Silaev Yu. N., Abisheva Z. S., Bukin V. I. Extraction and sorption processes in the chemical technology of gallium. «*Nauka*», Alma-Ata. 1985, 184 p (In Russ.)].

[2] Семенов А. А., Ухов С. А., Лизунов А. В., Сафиулина А. М., Иванец Д. В., Тананаев И. Г. О возможности попутного извлечения галлия при извлечении индия из растворов цинкового производства. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2023. Выпуск 4 (120), С. 67–82. [Semenov A. A., Ukhov S. A., Lizunov A. V., Safiulina A. M., Ivanets D. V., Tananaev I. G. On the possibility of concomitant extraction of gallium during indium extraction from zinc production solutions. *Issues of Atomic Science and Technology. Series: Materials Science and New Materials*. 2023. Vol. 4(120), P. 67–82 (In Russ.)].

[3] Sankum Nusen S., Chairuangri T., Zhu Z., Cheng Y. Recovery of indium and gallium from synthetic leach solution of zinc refinery residues using synergistic solvent extraction with LIX 63 and Versatic 10 acid. *Hydrometallurgy*. 2016, Vol. 160, P. 137–146.

[4] Гейдаров А. А., Тагиева Л. Т., Теймурова Э. А., Гулиева А. А., Алышанлы Г. И. Жидкостная экстракция галлия (III) из сернокислых растворов ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой в керосине. *Проблемы химии*, 2019, № 2, (17). С. 332–338 [Heydarov A. A., Tagieva L. T., Teymurova E. A., Gulieva A. A., Alyshanly G. I. Liquid extraction of gallium (III) from sulfuric acid solutions with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene. *Problems of Chemistry*, 2019, No. 2, (17), P. 332–338 (In Russ.)].

[5] Nishihama S, Hirai T, Komasaawa I. Separation and recovery of gallium and indium simulated zinc refinery residue by liquid-liquid extraction. *J. Industial & Engineering Chemistry Research*, 1999, Vol. 38(3), P. 1032–1039.

[6] Пашков Г. Л., Флейтлих И. Ю., Холькин А. И., Сергеев В. В. Извлечение редких металлов из техногенного сырья с применением экстракционных процессов. *Цветные металлы*, 2004. № 3. С. 21–24. [Pashkov G. L., Fleitlich I. Yu., Kholkin A. I., Sergeev V. V. Extraction of rare metals from technogenic raw materials using extraction processes. *Non-ferrous metals*, 2004. Vol. 3, P. 21–24 (In Russ.)].

[7] Tiang R., Zou J., Zhou L. New technology for indium, germanium and gallium recovery in an electrolytic zinc plant. 1984, Inter. Conf. Kunming, London, P. 615–625.

[8] Бусыгина Н. С., Травкин В. Ф., Глубоков Ю. М. Закономерности экстракции индия и галлия из кислых сульфатных растворов фосфорорганическими кислотами. *Современные наукоемкие технологии*, 2005. № 3. С. 34–35. [Busygina N. S., Travkin V. F., Glubokov Yu. M. Regularities of extraction of indium and gallium from acidic sulfate solutions by organophosphorus acids. *Modern science-intensive technologies*, 2005. Vol. 3. P. 34–35 (In Russ.)].

[9] Гейдаров А. А. Экстракционное выделение галлия (III) из кислых сульфатных растворов первичными аминами. *Журнал прикладной химии*, 2008, Т. 81, № 12. С. 1971–1974. [Geidarov A. A. Extraction of gallium (III) from acidic sulfate solutions with primary amines. *Journal of Applied Chemistry*, 2008, Vol. 81, No. 12. P. 1971–1974 (In Russ.)].

[10] Leveque A., Helgorsky I. The recovery of gallium from Bayer process aluminate solution by liquid-liquid extraction. In. Proc. International Solvent Extraction Conf. Toronto. 1977, Monreal, 1979, P. 439–442.

[11] Розен А. М., Волк В. И., Захаркин Б. С., Карташёва Н. А., Николотова З. И. Экстрагенты для глубокого извлечения ТПЭ из отходов радиохимических процессов. *Радиохимия*, 1999, Т. 41.

№ 3. С. 205–211 [Rosen A. M., Volk V. I., Zakharkin B. S., Kartasheva N. A., Nikolotova Z. I. Extractants for deep extraction of TPE from waste of radiochemical processes. *Radiochemistry*, 1999, Vol. 41. No. 3. P. 205–211 (In Russ.)].

[12] Флейтлих И.Ю., Григорьева Н. А. Экстракция индия из сернокислых растворов в системах с поли(2-этилгексил)фосфонитрильной кислотой. *Цветные металлы*, 2021, № 11, С. 42–49 [Fleitlikh I. Yu., Grigorieva N. A. Extraction of indium from sulfuric acid solutions in systems with poly(2-ethylhexyl)phosphonitrile acid. *Non-ferrous metals*, 2021, No. 11, P. 42–49 (In Russ.)].

[13] Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Попов В.М. ИК-спектры и строение ди-2-этилгексилфосфатов щелочных и щелочноземельных металлов. *Координационная химия*, 1984, Т. 10, № 12. С. 1619–1627 [Stoyanov E. S., Mikhailov V. A., Popov V. M. IR-spectra and structure of di-2-ethylhexylphosphates of alkali and alkaline earth metals. *Coordination Chemistry*, 1984, Vol. 10, No. 12. P. 1619–1627 (In Russ.)].

[14] Петрова В.А., Палант А. А. Влияние температуры на экстракцию скандия фосфорорганическими экстрагентами из сернокислых растворов. *ЖНХ*, 1995, Т. 40, № 7. С. 1225–1228 [Petrova V. A., Palant A. A. Effect of temperature on scandium extraction by organophosphorus extractants from sulfuric acid solutions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1995, Vol. 40, No. 7. P. 1225–1228 (In Russ.)].

[15] Григорьева Н.А., Флейтлих И. Ю., Загребин С. А., Козлов К. М. Экстракционное выделение индия из сернокислых растворов цинкового производства. *Цветные металлы*, 2024, № 2, С. 40–45 [Grigorieva N. A., Fleitlikh I. Yu., Zagrebin S. A., Kozlov K. M. Extraction of indium from sulfuric acid solutions of zinc production. *Non-ferrous metals*, 2024, No. 2, P. 40–45 (In Russ.)].

[16] Левин И.С., Балакирева Н.А., Ворсина И.А. Экстракция галлия алкилфосфорными кислотами. *ЖНХ*, 1968, Т. XIII, Вып. 3, С. 857–863 [Levin I. S., Balakireva N. A., Vorsina I. A. Extraction of gallium with alkylphosphoric acids. *Journal of Inorganic Chemistry*, 1968, Vol. XIII, No. 3, P. 857–863 (In Russ.)].

[17] Стары И. Экстракция хелатов. *Издательство «Мир»*, Москва, 1966, 392 с. [Sary I. Extraction of chelates. *Publishing House «Mir»*, Moscow, 1966, 392 p. (In Russ.)].

EDN: EYRHQX

УДК 547.992.3

The Impact of Radiation Stress on Lignins from Rowan Wood *Sorbus aucuparia*

Anatoly P. Karmanov^{a*},
Lyubov M. Shaposhnikova^a, Natalia G. Rachkova^a,
Lyudmila S. Kocheva^b, Olga Yu. Derkacheva^c,
Vladimir P. Lyutoev^b and Vladimir A. Belyy^d

^a*Institute of Biology Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^b*Institute of Geology Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^c*St. Petersburg State Technological University of Plant Polymers
Russian Federation, St. Petersburg*

^d*Institute of Chemistry Komi SC UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

Received 17.01.2025, received in revised form 20.08.2025, accepted 28.08.2025

Abstract. A comparative study of lignins isolated from woody plants of *Sorbus aucuparia*, which grew for three decades on the territory of the former radium mining enterprise, was carried out. It was found that radiation stress led to a decrease in the degree of lignification of mountain ash wood. Using methods of chemical analysis, NMR, IR and EPR spectroscopy, the peculiarities of the chemical structure of stress lignins were revealed. The quantitative ratios of guaiacyl, syringyl, and p-coumarin structural units, as well as the number of carboxyl groups and phenolic hydroxyls, have been established. The paramagnetic properties of lignins were investigated, and the concentration of stable radicals was determined, which varied in different samples in the range of $2.4\text{--}5.1 \times 10^{17}$ spins/g. As a result of the study, it was concluded that radiation stress did not significantly affect the monomeric composition of lignins. However, an increase in the concentration of phenoxyl radicals was detected, which correlated with an increase in the number of phenolic hydroxyl groups. Information on the chemical structure and properties of stress lignins is necessary to predict the long-term effects of chronic radiation exposure on plants, as well as for their rational use in scenarios of environmental changes in territories.

Keywords: stress-lignin, radiation stress, chemical structure, paramagnetic properties.

© 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: apk0948@yandex.ru

Acknowledgements. The work was performed within the framework of the state assignment of the Institute of Biology No. 125020501526-3 (chemical analysis) and the Institute of Geology (physico-chemical analysis) FITC Komi Scientific Research Center of the Russian Academy of Sciences using the equipment of the CCP “Geoscience”.

Citation: Karmanov A. P., Shaposhnikova L. M., Rachkova N. G., Kocheva L. S., Derkacheva O. Yu., Lyutov V. P., Belyy V. A. The Impact of Radiation Stress on Lignins from Rowan Wood *Sorbus aucuparia*. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 455–465. EDN: EYRHQX



Влияние экзогенного стресса на структурные особенности лигнина рябины *Sorbus aucuparia*

А. П. Карманов^а, Л. М. Шапошникова^а,
Н. Г. Рачкова^а, Л. С. Кочева^б,
О. Ю. Деркачева^в, В. П. Лютов^б, В. А. Белый^г

^аИнститут биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар

^бИнститут геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар

^вВысшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
Российская Федерация, Санкт-Петербург

^гИнститут химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
Российская Федерация, Сыктывкар

Аннотация. Проведено сравнительное исследование лигнинов, выделенных из древесных растений *Sorbus aucuparia*, произраставших в течение трех десятилетий на территории, загрязненной отходами бывшего предприятия по добыче радия. Установлено, что радиационный стресс привел к уменьшению степени лигнификации древесины рябины. С помощью методов химического анализа, 2D-ЯМР-, ИК- и ЭПР-спектроскопии были выявлены особенности химической структуры стресс-лигнинов. Установлены количественные соотношения гваяцильных, сингильных и *n*-кумаровых структурных единиц, а также число карбоксильных групп и фенольных гидроксильных групп. Исследованы парамагнитные свойства лигнинов, и определена концентрация стабильных радикалов, варьирующая в различных образцах в интервале $2,4\text{--}5,1 \times 10^{17}$ спин/г. Сделано заключение, что радиационный стресс не оказал существенного влияния на мономерный состав лигнинов. Однако было выявлено увеличение концентрации феноксильных радикалов, что коррелировало с ростом числа фенольных гидроксильных групп. Информация о химической структуре и свойствах стресс-лигнинов необходима для прогноза отдалённых последствий хронического радиационного воздействия на растения, а также для рационального их использования в сценариях изменения экологии территорий.

Ключевые слова: стресс-лигнин, радиационный стресс, химическая структура, парамагнитные свойства.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии № 125020501526-3 (химический анализ) и Института геологии (физико-химический анализ) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Геонаука».

Цитирование: Карманов А.П., Шапошникова Л.М., Рачкова Н.Г., Кочева Л.С., Деркачева О.Ю., Лютоев В.П., Белый В. А. Влияние экзогенного стресса на структурные особенности лигнина рябины *Sorbus aucuparia*. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 455–465. EDN: EYRHQX

Введение

Растения сталкиваются с многочисленными стрессами различной природы в своей естественной среде обитания. Радиоактивное воздействие относится к числу абиотических факторов стресса, которые оказывают влияние на рост, репродуктивные свойства, сопротивляемость и структурную организацию растений на молекулярном, клеточном и физиологическом уровнях [1]. Систематические исследования по проблеме влияния радиации на химическую структуру природных лигнинов только начинаются [2]. Безусловно, эта проблема имеет большое научно-практическое значение, поскольку лигнины играют ключевую роль в жизни растений, выполняя разнообразные защитные функции. Лигнин играет значимую роль не только в процессе роста и развития растений в нормальных условиях, но и в их адаптивных реакциях на различные абиотические стрессы [3]. В связи с этим лигнин, синтезированный в ответ на негативные воздействия, называется стресс-лигнином (stress lignin), или защитным лигнином (defense lignin), в отличие от типичного лигнина развития (developmental lignin) [4]. Не исключено, что информация о структуре и свойствах лигнинов различных древесных пород, произрастающих в неблагоприятных условиях, может быть полезна для специалистов, которые занимаются вопросами обеспечения древесного сырья для целлюлозно-бумажной промышленности. Вместе с тем эти данные имеют и большое теоретическое значение. Как известно, в процессе биосинтеза лигнина на этапе роста макромолекулы генетический контроль не осуществляется, в отличие от синтеза всех других растительных полимеров. Согласно [5], образование макромолекулы лигнина происходит в соответствии с закономерностями детерминированного хаоса в динамическом режиме странного аттрактора. Учитывая, что биосинтез *in vivo* протекает в открытой системе, участие радиационного фактора, как дополнительного управляющего параметра, может приводить к некоторому изменению течения хода дегидрополимеризации монолигнолов и, соответственно, к изменению набора микроструктурных элементов и химической структуры макромолекулы в целом. Таким образом, исследование структуры радиационных стресс-лигнинов могут принести новые данные, полезные для дальнейшей проработки теоретической концепции биосинтеза лигнина. Данная статья посвящена изучению особенностей химической структуры и спектральных свойств стресс-лигнина в древостоях рябины *Sorbus aucuparia*, которые произрастали на территориях с повышенным уровнем естественной радиации на протяжении всех этапов своего развития.

Экспериментальная часть

Растительный материал представлял собой стволую часть древостоев рябины *Sorbus aucuparia*, которые произрастали на участках с нормальным (№ 1) и повышенным радиоактивным фоном (участки № 2 – № 5) на территории, загрязненной более 60 лет назад отвалами бывшего промышленного предприятия по добыче радия, расположенной на границе средней и северной тайги (63° с.ш., 53° в.д., Ухтинский район, Республика Коми). Климат умеренно-континентальный со среднегодовой температурой –2 °С. Ранее нами было показано, что удельная активность ^{226}Ra в отвалах многократно превышает фоновые значения [6], что обуславливает повышенный радиационный фон на участках. Территория исследования была представлена смешанным лесом с преобладанием ели, сосны, березы, осины, ольхи, в подлеске преобладала рябина. Для исследования были выбраны деревья высотой 4–5 м и диаметром стволовой части в пределах 4,1–5,1 см. Возраст рябины определяли подсчетом годовичных колец на спилах из нижней части ствола [7]. Полученный возраст указан в табл. 1. Диаметр стволовой части (без коры) измеряли штангенциркулем как среднее из двух перпендикулярных измерений. Содержание лигнина в образцах древесины определяли классическим методом Комарова. Препараты диоксанлигнина из древесины (SB-1, SB-2, SB-3, SB-4 и SB-5) выделяли методом Пеппера, как в работе [2].

Функциональный анализ. Определение функциональных групп: фенольных $\text{OH}_\text{ф}$ и карбоксильных COOH , проводили по стандартным методикам, которые применяются в химии лигнинов [8].

FTIR-spectra. Инфракрасные спектры были получены на Фурье-спектрометре Люмекс ФТ-02 в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с инструментальным разрешением 2 cm^{-1} и количеством накоплений 256. Образцы для съемки спектров представляли собой таблетки, состоящие из 300 мг KBr и ~1 мг исследуемого образца. ИК-спектры нормировались на интегральное поглощение в области 1840–770 cm^{-1} . Для определения положения пиков использовался исходный спектр поглощения диоксанлигнинов рябины и спектр второй производной. Вторые производные ИК-спектров были получены с помощью алгоритма Савицкого-Голея, который позволял одновременно сглаживать экспериментальные спектры по 17 точкам.

2D ЯМР-спектры лигнинов регистрировали на спектрометре Bruker Avance II 300. Навеску образца массой ~0,1 г растворяли в 0,6 cm^3 $\text{DMSO}-d_6$. Спектры высокого разрешения (HSQC) были получены с применением стандартных методик компании Bruker и при следующих настройках: TD:4096/512, NS:18, AQ=0.6824436/0.0199497 сек, D1=2 с, CNST2=145 Гц. Спектры были сопоставлены с остаточными сигналами DMSO (2.49 ppm для спектров ^1H и 39,5 ppm для спектров ^{13}C). Обработка и анализ данных были выполнены с использованием Topspin 2.1.

ЭПР-спектры получены на радиоспектрометре X-диапазона (9,4 ГГц) RadioPAN SE/X-2547 при комнатной температуре образца. Калибровка g-фактора произведена по эталонному образцу $\text{LiF} \cdot \text{Li}^0$ ($g=2,002288$), для оценки концентрации парамагнитных центров использован сертифицированный образец ДФПГ ($g=2,0036$) с количеством спинов $1,96 \times 10^{17}$. Фиттинг спектров производился с помощью программы Origin 5.0.

Результаты и обсуждение

Как было указано выше, лигнин играет ключевую роль в адаптивных реакциях растений на различные абиотические стрессы. Не является исключением и радиоактивный стресс, который оказывает серьезное влияние на жизнедеятельность растений. В табл. 1 представлены по-

казатели радиоактивного фона, в условиях которого произрастали исследуемые растительные объекты – древостой рябины – на всех этапах своего развития, включая зародышевый, вегетативный и период зрелости. Возраст древостоев составлял в среднем 30 лет. На контрольном участке территории № 1 уровень радиации составлял $0,14 \pm 0,005$ мкЗв/ч.

Нормальным радиационным фоном считается уровень в интервале от 0,05 до 0,2 мкЗв/ч, поэтому можно считать, что растение на этом участке не испытывало дополнительной радиационной нагрузки и, соответственно, лигнин (образец SB-1), извлеченный из ксилемы этого растения, можно было считать типичным или «нормальным». Все остальные исследованные образцы являются, по сути, стресс-лигнинами. В ходе исследований была проведена оценка степени лигнификации ксилемы древостоев *Sorbus aucuparia*. На рис. 1 представлены данные о содержании лигнина Комарова в исследуемых образцах, которые свидетельствуют о достоверном снижении (t-test, $p < 0.01$) степени лигнификации растительной ткани из зоны с радиоактивным загрязнением относительно контроля.

Такую реакцию растений на радиоактивный стресс можно считать несколько неожиданной, поскольку экзогенные стрессы чаще приводят к усилению процессов лигнификации. Тем не менее существуют примеры, демонстрирующие, что реакция растений может быть самой разной, обусловленной их ботаническим видом и типом стресса. Так, медный стресс приводил к усилению лигнификации корней гороха, а в корнях циннии, напротив, происходило снижение содержания лигнина Класона [9]. По результатам исследований [10] светотеневой стресс также вызывал снижение степени лигнификации стеблей пшеницы *Triticum*. Значительный интерес представляет информация о химической структуре стресс-лигнинов. В табл. 1 представлены данные о функциональном составе исследуемых лигнинов. Следует обратить внимание на заметное увеличение фенольных ОН-групп в образцах стресс-лигнинов при возрастании радиационного фона. Эти показатели коррелируют между собой с коэффициентом корреляции $R = 0,78$, что указывает на тесную связь между ними. Кроме того, необходимо указать на наличие очень тесной обратной пропорциональной корреляции уровня радиационного фона с количеством карбоксильных групп ($R = -0,91$).

Ниже будут приведены результаты исследования рябиновых лигнинов методами ИК- и ЭПР-спектроскопии. На рис. 2А представлены ИК-спектры (ИКС) исследуемых образцов рябины после нормировки на интегральное поглощение в области $1840\text{--}770\text{ см}^{-1}$. Как и следовало

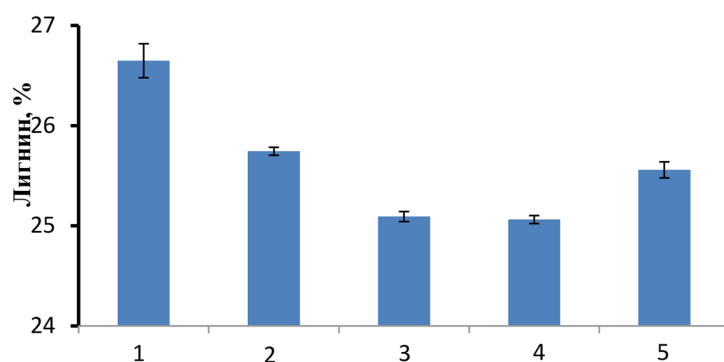


Рис. 1. Содержание лигнина в образцах древесины *Sorbus aucuparia* (t-test, $p < 0.01$)

Fig. 1. Komarov lignin content in the *Sorbus aucuparia* wood samples. (t-test, $p < 0.01$)

Таблица 1. Возраст древостоев рябины, уровень радиационного фона на участках их произрастания и количество функциональных групп в исследуемых образцах лигнина

Table 1. The age of rowan plants, radiation background level in plant growing areas and the number of functional groups in the studied lignin samples

Образец	Возраст древостоев, лет	Радиационный фон, мкЗв/ч	Количество функциональных групп, %		
			S	COOH	ОН _ф
SB-1	30	0,14	2,74±0,07	2,57±0,06	1,77±0,08
SB-2	37	0,60	3,51±0,08	2,14±0,07	2,70±0,06
SB-3	27	1,80	2,95±0,06	1,33±0,06	2,45±0,09
SB-4	23	2,40	3,59±0,07	1,03±0,05	3,20±0,07
SB-5	31	4,18	3,50±0,08	0,90±0,04	3,16±0,10

ожидать, спектры весьма похожи и отличаются лишь интенсивностью некоторых полос, что подтверждается также анализом спектров второй производной (рис. 2Б).

Детальный анализ ИКС позволяет выявить некоторые структурные особенности сравниваемых лигнинов. В ИК-спектрах всех образцов присутствует интенсивное поглощение, обусловленное валентными колебаниями ОН-групп лигнина и адсорбированной воды с максимумом полосы около 3430 и плечом при 3240 см⁻¹. Образцы SB-1, SB-2, SB-3 имеют близкие значения интенсивностей этих полос. Остальные образцы можно объединить в другую группу, как имеющую менее интенсивную полосу при 3240 см⁻¹. В области частот 3100–2700 см⁻¹ (область валентных колебаний СН-связей в СН-, СН₂- и СН₃-группах) наблюдаются 10 полос средней интенсивности и близкими частотами. Эти полосы связаны с колебанием СН-групп ароматических колец при 3120 и 3080 см⁻¹, ОСН₃-группы при 3000, 2940 и 2840 см⁻¹, а также колебанием СН₂-группы при 2920 и 2850 см⁻¹. На рис. 2Б представлены спектры второй производной в области валентных колебаний СН-групп.

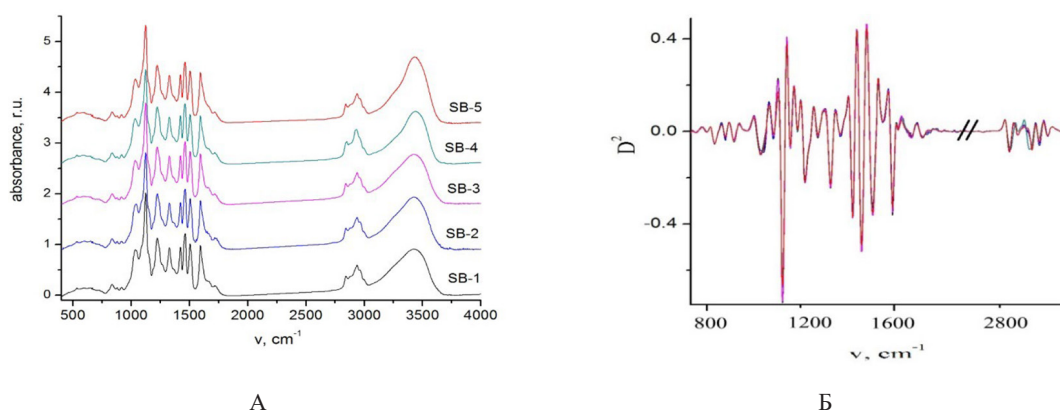


Рис. 2. ИК-спектры исследуемых лигнинов в среднем ИК-диапазоне (А) и спектры второй производной в области частот 800–3100 см⁻¹ (Б)

Fig. 2. IR spectra of the studied lignins in the middle IR range (A) and spectra of the second derivative of the lignins in the frequency range of 800–3100 cm⁻¹ (B)

Как известно, спектры вторых производных позволяют наблюдать самые незначительные нюансы в соотношении интенсивностей полос. В данном случае заметные различия в спектрах стресс-лигнинов наблюдаются в интенсивностях полос при 2920 и 2850 см^{-1} , которые обусловлены симметричными и асимметричными колебаниями CH_2 -группы. Анализ показывает, что образец SB-4 характеризуется заметно более высоким содержанием $\text{C}_7\text{H}_2\text{OH}$. В ИКС в области частот 1800–400 см^{-1} регистрируется набор полос, относящихся к плоскостным валентным и деформационным колебаниям ароматического кольца, деформационным колебаниям С–Н и О–Н связей в алифатических цепочках лигнинов. Основные различия заключаются в изменении интенсивностей полос, что можно видеть и по исходным спектрам, и по вторым производным. Эти, хотя и небольшие, различия говорят о варьировании количества определенных групп и фрагментов. Расчеты интегральных интенсивностей полос показали, что значения интегралов наиболее интенсивных полос в спектрах исследуемых лигнинов изменяются в пределах $\pm 10\%$. Например, для полосы при 1600 см^{-1} наблюдаются колебания по интенсивности в диапазоне 6 %. Для других полос колебания интенсивностей немного больше: 1505 см^{-1} (9 %), 1330 см^{-1} (10 %), 1125 см^{-1} (16 %). Интегральные интенсивности слабых полос варьируются значительно заметнее: например, полосы при 1270 см^{-1} (59 %), 920 см^{-1} (25 %), 880 см^{-1} (39 %) и 1720 см^{-1} (62 %). Эти наблюдения подтверждают факт влияния радиационного стресса на химическую структуру лигнинных полимеров.

Как известно [11–14], ИК-спектроскопию можно использовать и для оценки количества сиригильных (S), гваяцильных (G) и, соответственно, *n*-гидроксифенильных (H) ароматических единиц. Одним из маркеров наличия S-структур является полоса при 1125 см^{-1} . Согласно данным [12, 13], она связана с плоскостными деформационными колебаниями ароматических колец и связи О–С метоксильной группы ($\text{C}_{\text{ar}}\text{O}-\text{CH}_3$). Учитывая интенсивность этой полосы, а также полосы при 1330 см^{-1} (плоскостное деформационное колебание сиригильного кольца и изменение связи $\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$ метоксильной группы), можно с уверенностью утверждать, что в исследуемых лигнинах доминируют сиригильные структурные единицы [13]. Гваяцильные структуры в рябиновых лигнинах, хотя и в небольших количествах, тоже присутствуют, о чем свидетельствует наличие полос при 880 и 1270 см^{-1} (плоскостное колебание гваяцильного кольца и колебание связи $\text{C}_{\text{ar}}\text{O}$ [14]). Для количественной оценки содержания сиригильных и гваяцильных единиц были рассчитаны интегралы полос 1330 и 1270 см^{-1} . Для расчета G-структур по данным ИКС используют корреляционную зависимость: *относительная интенсивность полосы колебаний гваяцильного кольца при 1270 см^{-1} (I_{1270}) – количество G-единиц*. Для калибровки использованы четыре диоксанлигнина, среди которых были один хвойный (*Picea abies*) и три лиственных: эвкалиптовый (*Eucalyptus globulus*), березовый (*Betula pendula*) и акациевый (*Acacia mangium*) с известным содержанием S- и G-единиц [12]. Показатель I_{1270} рассчитывался путем деления интенсивности этой полосы на сумму интенсивностей двух полос при 1270 и 1330 см^{-1} . Взаимосвязь между содержанием G-единиц в лигнине и относительной интенсивностью полосы при 1270 см^{-1} описывается линейным уравнением $[G] = 85,1 \times I_{1270} + 10,0$, причем коэффициент корреляции R равен 0,98. Как показали расчеты, содержание G-единиц по данным ИКС хорошо согласуется с результатами, полученными нами методом ЯМР-спектроскопии (табл. 2).

Для оценки содержания сиригильных единиц в исследуемых препаратах лигнина была использована калибровка – линейная зависимость относительной интенсивности полосы ко-

Таблица 2. Количество S, G и H единиц по данным ЯМР*- и ИК**-спектроскопии

Table 2. The number of S, G, and H units according to NMR* and IR** spectroscopy data

Образец	S*	S**	G*	G**	H*	H**
Sb-1	81,6	79,0	17,2	18,5	1,2	2,5
Sb-2	81,5	81,8	16,6	15,6	1,9	2,6
Sb-3	81,3	81,2	17	16,3	1,7	2,5
Sb-4	84,3	83,3	13,7	14,0	2,0	2,7
Sb-5	81,4	82,6	16,3	14,8	2,3	2,6

лебаний сиригильного кольца при 1330 см^{-1} и содержание S-единиц в указанных выше хвойного и лиственных лигнинах. Калибровочная прямая имеет вид: $[S] = 83,1 \times I_{1330} + 4,3$. Из табл. 2 видно, что наблюдается корреляция между данными о содержании сиригильных структур, полученными методами ЯМР-13C и ИК-спектроскопии. Результаты исследований, приведенных выше, убедительно демонстрируют эффективность метода ИК-спектроскопии для определения композиционного состава лигнинов. Об этом свидетельствует практически одинаковый состав, установленный как методом ЯМР, так и методом ИКС. Можно также отметить, что композиционный состав стресс-лигнинов мало отличается или почти не отличается от состава лигнина (SB-1), выделенного из древостоя, произраставшего на контрольном участке. По-видимому, радиационный стресс в данном случае не оказал существенного влияния на композиционный состав лигнинных полимеров.

Лигнины, как известно, обладают парамагнитными свойствами, что отличает их от всех других биополимеров растительного происхождения [2]. Благодаря этому мы можем использовать метод ЭПР-спектроскопии для получения полезной информации о химической структуре макромолекул лигнинов. Одним из главных достоинств этого метода является его высокая чувствительность, что обеспечивает высокую точность в определении концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). Согласно ранним литературным источникам, наличие ПМЦ в лигнинах связано с присутствием в макромолекуле специфических группировок хиноидного типа. Однако в настоящее время принято считать, что парамагнетизм лигнинов, независимо от их типа и происхождения, обусловлен наличием неспаренных π -электронов, стабилизированных в полимерной матрице, состоящей из структурных элементов с фенольными гидроксильными группами. Это означает, что лигнины, как полимерные соединения, должны содержать стабильные макрорадикалы феноксильного типа, количество которых должно коррелировать с количеством фенольных ОН-групп. Это вполне обоснованная точка зрения, учитывая, что в основе механизма биосинтеза лигнина лежит реакция дегидрополимеризации монолигнолов как последовательного процесса возникновения и рекомбинации феноксильных радикалов различной структуры и размера [2].

В обзорных спектрах (не представлены) исследуемых рябиновых лигнинов нами были обнаружены слабовыраженные линии с g-фактором около 4,0, а также широкая полоса с очень низкой интенсивностью и g-фактором примерно 2,1. На эту полосу накладывается наиболее интенсивный сигнал – ЭПР-спектр феноксильных радикалов (рис. 3. Приложение), значение g-факторов находится в узком диапазоне от 2,0042 до 2,0044. Ширина линии, измеренная по точкам экстре-

мумов (ΔB_{pp}), составляет от 0,76 до 0,84 мТ (табл. 3). Все ЭПР-спектры имеют асимметричную форму, при этом их высокополевые крылья несколько расширены. Такая форма спектров объясняется обменным сужением линии в ароматических цепях макромолекул, которое происходит в условиях конкуренции с уширением, вызванным неразрешённой сверхтонкой структурой от протонов. Кроме того, на форму влияют распределённый характер g-факторов и дипольное взаимодействие спинов. Ещё одной причиной асимметрии является ориентационное уширение спектра, вызванное анизотропией g-фактора парамагнитных центров. Анализ формы линии спектра показал, что она хорошо описывается суперпозицией одного лоренциана и двух гауссианов с различными параметрами (рис. 3. Приложение). Лоренцева составляющая представляет собой обменно-суженный сигнал, обусловленный делокализацией неспаренного электрона на фрагментах с сопряженными двойными связями. Гауссовы формы линий объясняются неразрешённой суперсверхтонкой структурой органических радикалов и присутствием протонов.

Как видно из табл. 3, концентрация радикалов N в образцах SB-1 и SB-2 примерно в два раза ниже, чем в образцах SB-4 и SB-5. В образце SB-3 было определено среднее значение $N = 3,5 \times 10^{17}$ спин/г. Распределение парциальных вкладов компонентов L, G1 и G2 в целом соответствует различиям в концентрациях спинов в образцах. Образцы с низкой концентрацией ПМЦ (SB-1 и SB-2) имеют в составе ЭПР линии гауссов компонент G2 низкой интенсивности с высоким значением g-фактора. В образцах с высокой концентрацией ПМЦ на долю данного компонента приходится около 30 % общей концентрации спинов, а его g-фактор имеет меньшие значения 2,005–2,006. В образце со средней концентрацией N (SB-3) на долю G2 приходится почти 50 % суммарной концентрации ПМЦ.

Вариации значений g-факторов компонентов, и в меньшей степени вариации их ширины, указывают на определенные структурные различия радикалов, которые отражаются в результатах оценки количества функциональных групп, а также анализа ИК-спектров.

Таблица 3. Параметры линии свободных радикалов образцов лигнинов

Table 3. Free radical line parameters of lignin samples

Параметр ЭПР-спектра	SB-1	SB-2	SB-3	SB-4	SB-5
g_{cp}	2,0043	2,0043	2,0042	2,0044	2,0043
ΔB_{pp} , мТ	0,78	0,76	0,81	0,81	0,84
N, 10^{17} спин/г	2,4	2,3	3,5	5,2	5,1
Деконволюция спектров ЭПР					
Лоренциан (L), g_L	2,0043	2,0047	2,0045	2,0047	2,0050
ΔB^L_{pp} , мТ	0,42	0,51	0,55	0,51	0,55
Area%	19	33	38	32	54
Гауссиан (G1), g_{G1}	2,0041	2,0041	2,0030	2,0034	2,0027
ΔB^{G1}_{pp} , мТ	0,91	0,87	0,75	0,83	0,63
Area%	70	62	18	37	11
Гауссиан (G2), g_{G2}	2,0077	2,0087	2,0047	2,0057	2,0053
ΔB^{G2}_{pp} , мТ	1,28	0,76	0,97	0,96	0,90
Area%	11	5	45	30	35

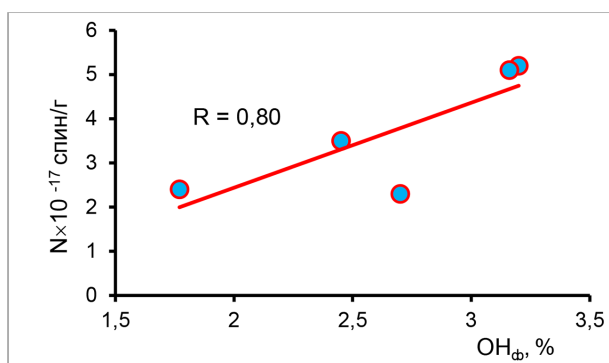


Рис. 4. Зависимость числа свободных радикалов N от количества фенольных гидроксидов

Fig. 4. Dependence of the number of free radicals N on the number of phenolic hydroxyls

Результаты, полученные с помощью ЭПР-спектроскопии, свидетельствует о том, что стресс-лигнины отличаются от лигнина SB-1 более высокой концентрацией ПМЦ. Вполне реалистично, что этот результат обусловлен радиоактивным стрессом, который испытывали древостои, произраставшие на радиационно-загрязненных территориях. Мы полагаем, что речь идет о феноксильных радикалах, что подтверждается наличием тесной положительной корреляции концентрации спинов N с количеством таких функциональных групп, как фенольные гидроксиды (рис. 4).

Взаимосвязь между указанными характеристиками выражается уравнением $y = 1,92x - 1,41$, где x – $\text{OH}_\text{ф}$, y – N, а коэффициент линейной корреляции R равен 0,80. Это указывает на то, что в стресс-лигнинах произошло накопление феноксильных радикалов.

Заключение

Проведено сравнительное исследование лигнинов, выделенных из древесных растений *Sorbus aucuparia*, произраставших на радиоактивно загрязненной территории. Показано, что радиационный фактор оказывает определенное влияние на степень лигнификации древесины и химическую структуру лигнинов. Установлено, что в условиях повышенного радиационного фона происходит увеличение количества фенольных гидроксидов и уменьшение числа карбоксильных групп. В то же время повышенный радиационный фон не оказал существенного влияния на соотношение структурных единиц S: G: H в стресс-лигнинах. Радиационное воздействие привело к росту концентрации свободных радикалов, что согласуется с увеличением количества фенольных гидроксидов и общими представлениями о влиянии различных видов стресса на жизнедеятельность растительных организмов.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

- [1] Khan P., Tong L., Khan S.U., Zhang C., Wang W. Lignin: a defensive shield halting the environmental stresses-a review. *Applied Ecology and Environmental Research* 2022, Vol. 20(3). https://doi.org/10.15666/aer/2003_19912015
- [2] Karmanov A.P., Shaposhnikova L.M., Kocheva L.S., Rachkova N.G., Belyy V.A., Lutoev V. Structural features of stress lignin of aspen (*Populus tremula* L.) growing under increased background radiation. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 2023, Vol. 50, 102677. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2023.102677>
- [3] Jalal A., Wang Y., Cai C., Ayaz A., Alabbosh K. F., Khan K. A., Zhu D. The Architecture of Adaptive Lignin Biosynthesis Navigating Environmental Stresses in Plants. *Journal of Agronomy and Crop Science* 2025, Vol. 211(1), e70012.
- [4] Yadav S., Chattopadhyay D. Lignin: the building block of defense responses to stress in plants. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2023, Vol. 42(10), 6652–6666.
- [5] Karmanov A.P., Monakov Y.B. Lignin. Structural organisation and fractal properties. *Russian chemical reviews* 2003, Vol. 72(8), P. 715–734.
- [6] Shaposhnikova L. M., Rachkova N.G. The Role of Bryophytes in the Migration of Uranium, Radium-226, and Non-Radioactive Alkaline-Earth Elements in the Taiga Aquatic and Terrestrial Ecosystems. *Geochemistry International* 2022, Vol. 60, 298–310. <https://doi.org/10.1134/S0016702922030077>
- [7] Румянцев Д. Е., Черакшев А. В. Методические подходы для определения возраста деревьев. *Принципы экологии* 2020, № 4, С. 104–117. [Rumyancev D. E., Cherakshev A. V. Metodicheskie podhody dlya opredeleniya vozrasta derev'ev. *Principy ekologii* 2020, № 4, P. 104–117 (In Russ.)]
- [8] Zakis G. F. Functional Analysis of Lignins and their Derivatives, Zinatne, Riga, 1987.
- [9] Tugbaeva A., Ermoshin A., Wuriyangan H., Maleva M., Borisova G., Kiseleva I. Copper stress enhances the lignification of axial organs in *Zinnia elegans*. *Horticulturae* 2022 Vol. 8(6), P. 558. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8060558>
- [10] Luo Y., Chang Y., Li, C., Wang Y., Cui H., Jin M. & Li Y. Shading decreases lodging resistance of wheat under different planting densities by altering lignin monomer composition of stems. *Frontiers in Plant Science* 2022, Vol. 13, 1056193. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1056193>
- [11] Карманов А. П., Деркачева О. Ю. Применение ИК-Фурье-спектроскопии для исследования лигнинов травянистых растений. *Химия растительного сырья* 2012, Vol. 1, С. 61–70. [Karmanov A. P., Derkacheva O. Yu. *Primenenie IK-Fur'e –spektroskopii dlya issledovaniya ligninov travyanistyykh rastenij. Khimiya rastitel'nogo syr'ya* 2012, Vol. 1, P. 61–70. (In Russ.)].
- [12] Derkacheva O. Yu. Estimation of aromatic structure contents in hardwood lignins from IR absorption spectra. *J. App. Spectr.* 2013, vol 80, p. 670–676. DOI: 10.1007/s10812–013–9825–1
- [13] Karmanov A.P., Derkacheva O. Yu., Kocheva L.S., Kanarsky A.V., Semenov E.I., Demin V.A., Bogdanovich N.I. Sorption properties and chemical structure of lignins of some woody and herbaceous plants. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2023, 16(4), 595–607.
- [14] Karmanov A. P., Ishankhodzhaeva M.M., Derkacheva O. Yu. Experimental and quantum chemical study of biosynthetic lignin models – dehydropolymers *Russian Chemical Bulletin* 2017, Vol. 66, p. 643–647. DOI: 10.1007/s11172–017–1785–9

EDN: KDQCWY

УДК 541.138: 546.742

Electrochemical Transformations of Nickel(II) Complexes with Pincer 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Ligand

Dmitry V. Zimonin^{a, b*},
Ivan A. Ostapenko^a, Nikolay D. Kuzin^a,
Sergey A. Voronov^{a, b}, Victor V. Verpekin^a,
Oleg S. Chudin^a, Galina V. Burmakina^a

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 11.08.2025, received in revised form 22.08.2025, accepted 29.08.2025

Abstract. The redox properties of 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl nickel(II) pincer complexes (^{Ph}POCOP^{Ph})NiX [X = I (**1**), OC(O)CH₃ (**2**), OC(O)CF₃ (**3**)] bearing terminal iodide, acetate and trifluoroacetate ligands were studied by electrochemical methods in acetonitrile. The redox behavior of complexes **1–3** was found to depend on both the nature of the terminal ligand and the electrode material. Complex **1** undergoes oxidation in two consecutive single – electron steps, **2–3** are oxidized in a single one-electron step, corresponding to a change in the oxidation of the metal centers Ni^{II}/Ni^{IV} and Ni^{II}/Ni^{III}, respectively. The reduction of the complexes proceeds via different mechanisms: **1** follows an ECECE, whereas **2–3** follow an EECE (E – electrochemical, C – chemical step). Schemes of their redox transformations are proposed.

Keywords: electrochemistry, pincer complexes, nickel, reduction, glass carbon electrode, acetonitrile.

Acknowledgements. This work was conducted within the framework of the budget project 0287–2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Citation: Zimonin D. V., Ostapenko I. A., Kuzin N. D., Voronov S. A., Verpekin V. V., Chudin O. S., Burmakina G. V. Electrochemical Transformations of Nickel(II) Complexes with Pincer 1,3-bis((diphenyl)phosphinoxy)phenyl Ligand. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 466–475. EDN: KDQCWY



© 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: zimonind89@mail.ru

Электрохимические превращения комплексов никеля(II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом

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

Аннотация. Электрохимическими методами изучены редокс-свойства пинцерных 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильных комплексов никеля(II) с терминальными иодидным, ацетатным и трифторацетатным лигандами ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{OCOP}^{\text{Ph}})\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{I}$ (**1**), $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ (**2**), $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ (**3**)] в ацетонитриле. Установлено, что редокс-превращения **1–3** зависят от природы терминального лиганда X и материала рабочего электрода (Pt, Cu, р.к.э.). Комплекс **1** окисляется в две последовательные одноэлектронные стадии с изменением степени окисления металлоцентра $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ и $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$, **2–3** – в одну одноэлектронную с переходом $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$. Восстановление комплексов также протекает по разным механизмам: **1** – по ECCE, **2–3** – по ECE (E – электрохимическая, C – химическая стадия). Предложены схемы их редокс-превращений.

Ключевые слова: электрохимия, никель, пинцерные комплексы, платиновый, стеклоуглеродный, ртутный капельный электроды, ацетонитрил.

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

Цитирование: Зимонин Д. В., Остапенко И. А., Кузин Н. Д., Воронов С. А., Верпекин В. В., Чудин О. С., Бурмакина Г. В. Электрохимические превращения комплексов никеля(II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 466–475. EDN: KDQCSWY

Введение

Развитие химии пинцерных комплексов переходных металлов обусловлено перспективами их использования в качестве прекурсоров для создания функциональных материалов [1] и катализаторов в различных процессах: превращений органических веществ, электрокаталитического восстановления протонов до водорода, реакций восстановления CO_2 и др. [2–6]. Тридентантная координация пинцерных лигандов с атомом металла увеличивает термодинамическую устойчивость и стерическую жесткость металлокомплексных систем [7], а также позволяет стабилизировать необычные и неустойчивые степени окисления ме-

таллического центра при образовании хелатных металлоциклов [8]. Модификация различных стерических и электронных параметров пинцерного лиганда в таких системах позволяет точно регулировать свойства металлического центра без значительного изменения природы связывания металл-лиганд. Например, свойства комплексов можно варьировать, изменяя тип донорных атомов, или природу заместителей в координирующих группах или вводя новые группы в ароматическое кольцо, ковалентно связанное с металлом [9]. Одними из таких пинцеров являются бис(фосфинит)фенильные ($^R\text{POCOP}$ или $\text{C}_6\text{H}_4\text{-[OPR}_2\text{]}_2$, где R – алкильный или арильный заместитель) лиганды, интерес к которым обусловлен термической и аэробной стабильностью [10], легкостью синтеза и модификации [11–13]. Химия этих комплексов связана в основном с окислительно-восстановительными процессами. В качестве металлоцентра комплекса в последнее время все большее внимание привлекают неблагородные металлы из-за их доступности по сравнению с благородными. Поэтому изучение редокс-превращений пинцерных комплексов никеля(II) с различными пинцерными и вспомогательными лигандами электрохимическими методами является актуальным. Этим исследованиям посвящено достаточно много работ, в том числе и комплексам с ($^R\text{POCOP}^R$) лигандом [5, 6, 8, 14–27], структуры которых приведены на рис. 1.

Следует отметить, что преимущественно изучено электрохимическое окисление комплексов в основном на графитовом или стеклоуглеродном электродах в CH_2Cl_2 [5, 8, 14–27]. Установлено влияние природы вспомогательных лигандов и заместителей в ароматическом кольце пинцерного лиганда на процесс их окисления и стабильность. Показано, что большинство комплексов окисляются в одну одноэлектронную необратимую [5, 16, 20, 21, 25–27], для ряда комплексов квазиобратимую [15, 16] или обратимую [13, 14, 18, 24] стадию, соответствующую изменению степени окисления центрального атома металла $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$. Окисление пинцерных комплексов никеля(II), содержащих терминальные галогенидные лиганды (рис. 1), протекает

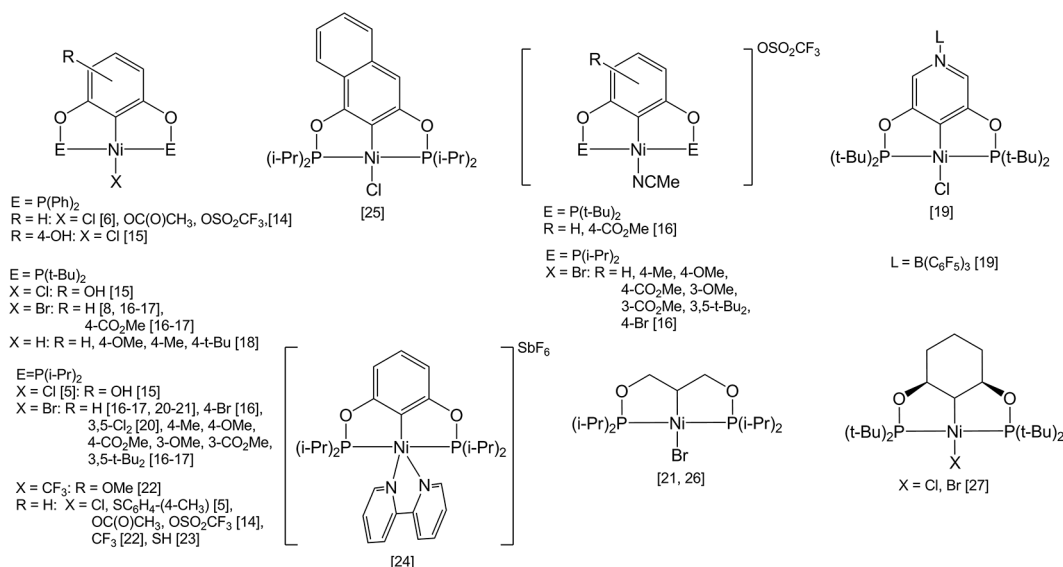


Рис. 1. Пинцерные никелевые комплексы ($^R\text{POCOP}^R$) – типа

Fig. 1. Pincer nickel complexes ($^R\text{POCOP}^R$) – type

в две одноэлектронные стадии с последовательным изменением степени окисления металлоцентра $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ и $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$ [21, 26]. В значительно меньшей степени изучено электровосстановление комплексов. Показано, что для комплексов $(^{\text{R}}\text{POCOP}^{\text{R}})\text{NiX}$ ($\text{R} = i\text{-Pr}$, $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ [5]; $\text{R} = \text{Ph}$, $t\text{-Bu}$, $\text{X} = \text{Cl}$ [6]), на стеклоуглеродном электроде в ацетонитриле наблюдается одна одноэлектронная стадия восстановления, соответствующая переходу $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$.

Для 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильных комплексов никеля(II) изучено только окисление $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, OSO_2CF_3] [14] и восстановление $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{NiCl}$ [6]. В настоящей работе представлены результаты исследования реакций как окисления, так и восстановления пинцерных 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильных комплексов никеля(II) с терминальными иодидным, ацетатным и трифторацетатным лигандами $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{I}$, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$] в ацетонитриле на трех различных электродах, позволяющих более подробно изучать редокс-превращения соединений. Установлено влияние природы терминального лиганда X и материала рабочего электрода на электрохимические превращения комплексов.

Экспериментальная часть

Комплекс $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{NiI}$ (**1**) синтезирован по реакции $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{NiI}_2$ с 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)бензолом [14, 28]. Комплексы $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ (**2**), $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ (**3**)] получены взаимодействием **1** с ацетатом или трифторацетатом серебра [14].

Электрохимические измерения свежеприготовленных растворов комплексов в ацетонитриле (MeCN [$\text{Me} = \text{CH}_3$], осч) проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М тетраэтиламмоний тетрафторборат (Et_4NBF_4 [$\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$]). Полярограммы и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве рабочих электродов¹ использовали ртутный капельный электрод (р.к.э.) с принудительным отрывом капли ($m = 3.6$ мг/с, $\tau = 0.23$ с) и стационарные: платиновый (Pt) ($d = 1$ мм) или стеклоуглеродный (СУ) ($d = 5$ мм) электроды, в тефлоновых корпусах ($d = 10$ мм). Электродом сравнения служил полуэлемент $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN , соединенный с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Луггина. В качестве вспомогательного электрода применяли платиновую спираль, помещенную в стеклянную трубку с пористым фильтром. Число электронов, участвующих в каждой редокс-стадии, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой волны обратимого одноэлектронного редокс-перехода ферроцен-ферроцений.

Результаты и обсуждение

Методами циклической вольтамперометрии на Pt и СУ электродах, полярографии на р.к.э. в ацетонитриле изучены редокс-свойства комплексов $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{I}$ (**1**), $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ (**2**), $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ (**3**)] и их прекурсоров. Полученные электрохимические характери-

¹ Использование различных рабочих электродов позволяет исследовать процессы окисления и восстановления соединений в более широкой области потенциалов. Так, рабочая область измерения потенциалов в ацетонитриле (относительно $\text{Ag}/0.1$ М AgNO_3 в MeCN) на р.к.э. находится в пределах от 0.30 до -3.20 В, на Pt и СУ электродах – от 2.0 до -2.20 В и от 2.0 до -2.90 В соответственно.

Таблица 1. Электрохимические характеристики соединений **1–3**, $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{H}$, KI и CF_3COOH (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , 2 mM, $\nu = 25$ мВ/с, отн. Ag/ 0.1 M AgNO_3 в MeCN)

Table 1. Electrochemical characteristics of the compounds **1–3**, $(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{H}$, KI and CF_3COOH (MeCN, 0.1 M Et_4NBF_4 , 2 mM, scan rate 25 mVs^{-1} , vs Ag/0.1 M AgNO_3 in MeCN)

Соединение	$E_{1/2}$, В (n) ^a				
	Pt		СУ		Р.к.э.
	Окисл.	Восст.	Окисл.	Восст.	Восст.
$(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}^{\text{II}}^{\text{б}}$ (1)	0.35(1) 1.05 ^в (1)	-1.94(1)	0.45 ^в (1) 1.10 ^в (1)	-1.98(1) -2.49(<1)	-2.05(1) -2.50(<1) -2.89(1)
$(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)^{\text{б}}$ (2)	0.38(1)	–	0.47(1)	-2.13(1)	-2.15(1) -2.35(1) -2.91(1)
$(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)^{\text{б}}$ (3)	0.60(1)	-1.63(1)	0.63(1)	-1.68 ^в (1) -2.13(1) -2.50(<1)	-1.83(1) -2.30(1) -2.88(1)
$(^{\text{Ph}}\text{POCOP}^{\text{Ph}})\text{H}^{\text{б}}$	0.97(<1)	–	1.02(<1)	-2.51(1)	-2.84(1)
KI ^г	0.13(2) 0.30(1)	-1.85(2)	0.27(2) 0.77(1)	-2.49(1) -2.88(1)	–
CF_3COOH	–	–	–	-1.95(2) -2.44(1)	-1.99(2) -2.47(1) -2.99(<1)

Примечание: (a) – n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны); (б)¹ – ацетонитрил/ бензол (4:1); (в) – квазиобратимая стадия; (г) – реагирует с ртутью.

Notes: (a) – n – the number of electrons transferred in a particular electrochemical stage (the sign «<» indicates that the wave height is smaller than the height of the one-electron wave); (б) – MeCN/ C_6H_6 (4:1); (в) – quasi-reversible stage; (г) – Reaction with Hg

стики соединений приведены в табл. 1, пример ЦВА комплексов **1–3** – на рис 2(I), их полярограмм – на рис. 2(II).

Установлено, что комплексы никеля (II) **1–3** способны как окисляться, так и восстанавливаться в изученных условиях. Редокс-свойства **1–3** зависят от природы терминального лиганда X и материала рабочего электрода (Pt, СУ, р.к.э.) (табл. 1, рис. 2).

Окисление комплекса **1** с терминальным иодидным лигандом на Pt и СУ электродах протекает в две последовательные квазиобратимые ($I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}} = 0.62$ и 0.60, рис. 2I, пики A_2' , A_2 и A_3' , A_3 соответственно) одноэлектронные стадии, комплексов **2, 3** с ацетатным или трифторацетатным лигандом – в одну необратимую одноэлектронную стадию (табл. 1, рис. 2 (I)).

В работах [14–17] подробно изучено электрохимическое окисление пинцерных РОСОР комплексов никеля с терминальными хлоридным и бромидным лигандами. Показано, что эти комплексы окисляются в одну одноэлектронную стадию, соответствующую изменению степени окисления центрального атома металла $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$, комплексы [21, 26] – в две одноэлектронные стадии, соответствующие переходам $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{III}}$ и $\text{Ni}^{\text{III}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$.

¹ Низкая растворимость комплексов **1, 2** в ацетонитриле обусловила необходимость добавления бензола для их полного растворения. Ранее установлено, что бензол не оказывает влияния на электрохимические характеристики комплексов.

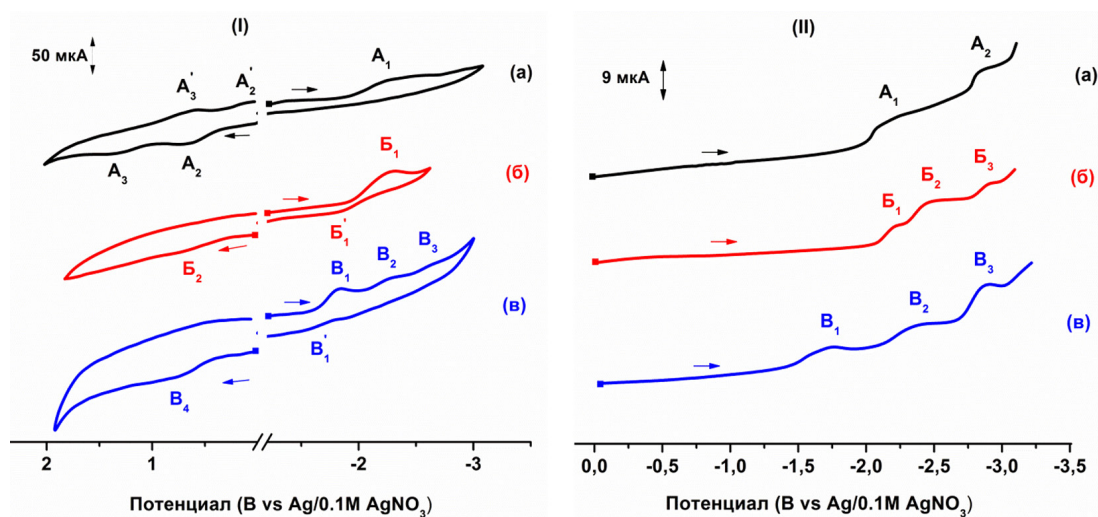
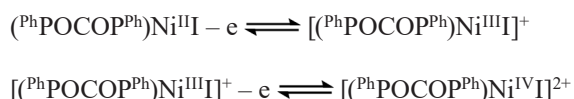


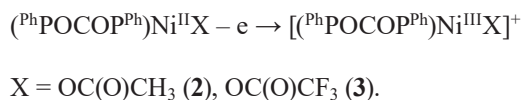
Рис. 2. Циклические вольтамперограммы (I) и полярограммы (II): $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}}\text{NiX})$ [$X = \text{I}$ (а), $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ (б) $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ (в)] (MeCN или MeCN/ C_6H_6 (4:1), 0.1 M Et_4NBF_4 , $C = 2$ mM, $v = 25$ мВ/с)

Fig. 2. Cyclic voltammograms (I) and polarograms (II) of $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}}\text{NiX})$ [$X = \text{I}$ (а), $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ (б) $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ (в)] (MeCN or MeCN/ C_6H_6 (4:1), 0.1 M Et_4NBF_4 , $C = 2$ mM, scan rate 25 mVs $^{-1}$).

На основании полученных результатов и литературных данных предложены схемы окисления на Pt и СУ электродах комплекса **1**:



и комплексов **2**, **3**:

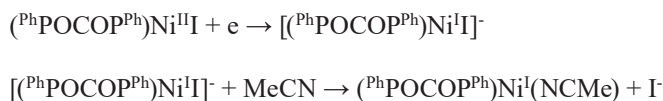


Значения потенциалов окисления комплексов **1–3** смещаются в анодную область в следующем порядке: $X = \text{I} < \text{OC}(\text{O})\text{CH}_3 \ll \text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$, что коррелирует с электродонорной способностью лигандов. Так, иодид является хорошим σ , π -донорным лигандом, а трифторацетат благодаря электроотрицательности фтора является слабым σ -донором, что приводит к увеличению электрофильности металлического центра и увеличению энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) комплекса.

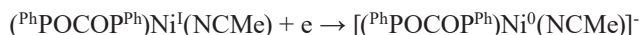
Восстановление комплексов **1–3** в зависимости от природы терминального лиганда X и материала рабочего электрода (Pt, СУ и р.к.э.) также протекает по разным механизмам (табл. 1, рис. 2 (I), (II)). Комплекс **1** восстанавливается на СУ электроде с необратимым присоединением одного электрона на первой стадии.

В работах [5, 6] для родственных галогенидных (Cl, Br) комплексов установлено, что процесс их восстановления протекает с необратимым присоединением электрона, соответствует переходу $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{I}}$ и приводит к элиминированию терминального галогенидного лиганда с об-

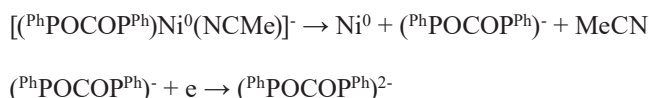
разованием ацетонитрильного комплекса. Таким образом, можно предположить, что необратимое одноэлектронное восстановление комплекса **1** приводит к образованию неустойчивого аниона-радикала, превращающегося в ацетонитрильный комплекс никеля(I):



Образуемый ацетонитрильный комплекс никеля(I) $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NCMe})$ присоединяет электрон на второй электрохимической стадии с изменением степени окисления центрального атома металла $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$:



На р.к.э. наблюдается третья одноэлектронная стадия восстановления комплекса **1**, значение $E_{1/2}$ которой близко к потенциалу восстановления $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{H}$ (табл. 1, рис. 3), но немного смещено в катодную область. При этом на ртутной капле после двухэлектронного восстановления комплекса **1** образуется металлическая чернь. Следовательно, ацетонитрильный комплекс никеля(0) неустойчив и распадается с образованием металлического никеля и аниона пинцерного фрагмента, восстанавливающегося при более отрицательных значениях потенциала, чем $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{H}$:



В отличие от комплекса **1**, одноэлектронное восстановление **2–3** на СУ электроде протекает квазиобратимо ($I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 0.43$ и 0.30 , рис. 2 I, пики B_1 , B_1' и B_1 , B_1' соответственно), что свидетельствует об образовании относительно устойчивого анион-радикала на первой стадии:

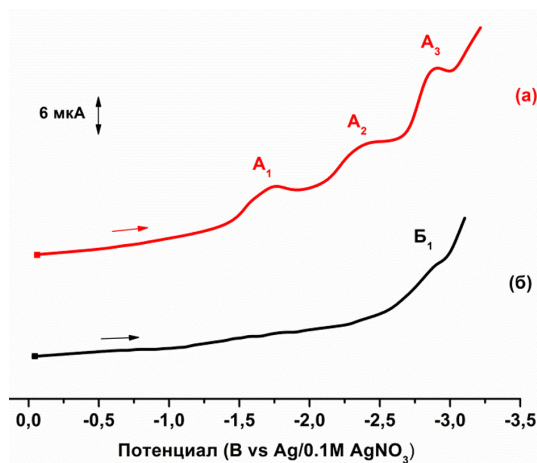
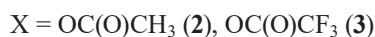
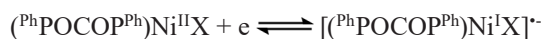
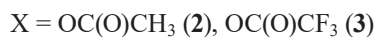
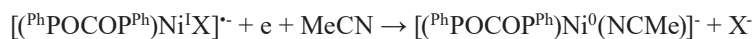


Рис. 3. Полярограммы: $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)$ (а) и $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{H}$ (б) (MeCN , $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$, $C = 2 \text{ mM}$, $v = 25 \text{ mV/s}$)

Fig. 3. Polarograms of $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}(\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3)$ (a) and $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{H}$ (б) (MeCN , $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$, $C = 2 \text{ mM}$, scan rate 25 mVs^{-1}).



Дальнейшее восстановление анион-радикала $[(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}^{\text{I}}\text{X}]^{\cdot-}$ на второй стадии происходит с изменением степени окисления центрального атома $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^0$, элиминированием ацетатного лиганда и образованием ацетонитрильного комплекса никеля(0):



Следовательно, элиминирование терминального лиганда в комплексах **2** и **3**, в отличие от **1**, происходит в результате последовательного присоединения двух электронов. Образующийся в результате двухэлектронного восстановления **2**, **3** ацетонитрильный комплекс никеля(0) $[(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{Ni}^0(\text{NCMe})]$ распадается до металлического никеля и пинцерного аниона, восстанавливающегося на третьей электрохимической стадии по схеме, описанной для комплекса **1**.

Таким образом, восстановление комплекса **1** протекает по ECECE, **2–3** – по EECЕ механизму (E – электрохимическая, C – химическая стадия).

Заключение

Методами циклической вольтамперометрии на Pt и СУ электродах, полярографии на р.к.э. в ацетонитриле изучены редокс-свойства комплексов никеля(II) с пинцерным 1,3-бис((дифенил)фосфинокси)фенильным лигандом $(\text{PhPOCOP}^{\text{Ph}})\text{NiX}$ [$\text{X} = \text{I}$ (**1**), $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$ (**2**), $\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ (**3**)]. Установлено, что редокс-превращения **1–3** существенно зависят от природы терминального лиганда X и материала электрода. Комплекс **1** окисляется в две, **2–3** – в одну одноэлектронную стадию с образованием соединений никеля(IV) и никеля(III) соответственно. Восстановление комплекса **1** протекает по ECECE, **2–3** – по EECЕ механизму (E – электрохимическая, C – химическая стадия). Предложены схемы их редокс-превращений.

Список литературы / References

- [1] van Koten G., Gossage R. A. *The privileged pincer-metal platform: coordination chemistry & applications*. Bazel: Cham: Springer International Publishing, 2016. 374 p.
- [2] van Koten G., Milstein D. *Organometallic pincer chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. 356 p.
- [3] Werkmeister S., Neumann J., Junge K., Beller M. Pincer-Type Complexes for Catalytic (De)Hydrogenation and Transfer (De)Hydrogenation Reactions: Recent Progress. *Chem. Eur. J.* 2015. 21(35). 12226–12250.
- [4] Lawrence M. A. W., Thompson C., Lorraine S. C. Pincer complexes in photo- and electrocatalytic hydrogen evolution (HER) and carbon dioxide reduction reactions (CO_2RR). *Inorganica Chimica Acta* 2024. 560. 121829.
- [5] Kaur-Ghumaan S., Hasche P., Spannenberg A., Beweries T. Nickel(II) $\text{PE}^{\text{I}}\text{CE}^2\text{P}$ pincer complexes (E = O, S) for electrocatalytic proton reduction. *Dalton Transactions* 2019. 48(43). 16322–16329.

- [6] Luca O.R., Blakemore D., Konezny S.J., Praetorius J.M., Schmeier T.J., Hunsinger G.B., Batista V.S., Brudvig G.W., Hazari N. Organometallic Ni Pincer Complexes for the Electrocatalytic Production of Hydrogen. *Inorganic Chemistry* 2012. 51(16). 8704–8709.
- [7] van Koten G. Tuning the reactivity of metals held in a rigid ligand environment. *Pure Appl. Chem* 1989. 61(10). 1681–1694.
- [8] Das P.K., Chakraborty P., Chalap S.S., Goncalves T.P., Yao C., Li H., Lai Z., Emwas A.-H., Huang K.-W. Mechanistic elucidation of the role of metal oxidation states in nickel mediated electrocatalytic coupling of benzyl halides. *Green Synthesis and Catalysis* 2020. 1(2).143–149.
- [9] Yam V.W.-W. Molecular design of transition metal alkynyl complexes as building blocks for luminescent metal-based materials: structural and photophysical aspects. *Acc. Chem. Res.* 2002. 35(7). 555–563.
- [10] Cao B., Ding Y., Fang F., Chang J., Zhang J., Li S., Chen X. The stability of group 10 metal POCOP pincer complexes: decomposition/reconstruction pathways of the pincer backbone. *Dalton Trans* 2019. 48(36). 13760–13768.
- [11] Solano-Prado M.A., Estudiante-Negrete F., Morales-Morales D. Group 10 phosphinite POCOP pincer complexes derived from 4-n-dodecylresorcinol: An alternative way to produce non-symmetric pincer compounds. *Polyhedron* 2010. 29(1). 592–600.
- [12] Morales-Morales D. Recent applications of phosphinite POCOP pincer complexes towards organic transformations. *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 2008. 5(2). 141–152.
- [13] Vabre B., Lindeperg F., Zargarian D. Direct, one-pot synthesis of POCOP-type pincer complexes from metallic nickel. *Green Chem.* 2013. 15(11). 3188.
- [14] Salah A.B., Zargarian D. The impact of P-substituents on the structures, spectroscopic properties, and reactivities of POCOP-type pincer complexes of nickel(II). *Dalton Trans* 2011. 40(35). 8977–8985.
- [15] Hernandez-Garcia F., Sanchez-Mora A.T., Serrano-Garcia J.S., Amaya-Florez A., Ortiz-Frade L.A., Alvarez-Romero G.A., Cruz-Navarro J.A., Morales-Morales D. Para-Hydroxy Ni(II)-POCOP Pincer Complexes as Modifiers on Carbon Paste Electrodes and Their Application in Methanol Electro-Oxidation in Alkaline Media. *Processes* 2024. 12(7). 1466.
- [16] Lapointe S., Vabre B., Zargarian D. POCOP-Type Pincer Complexes of Nickel: Synthesis, Characterization, and Ligand Exchange Reactivities of New Cationic Acetonitrile Adducts. *Organometallics* 2015. 34(14). 3520–3531.
- [17] Vabre B., Spasyuk D.M., Zargarian D. Impact of Backbone Substituents on POCOP-Ni Pincer Complexes: A Structural, Spectroscopic, and Electrochemical Study. *Organometallics* 2012. 31(24). 8561–8570.
- [18] Ramakrishnan S., Chakraborty S., Brennessel W.W., Chidsey C.E.D., Jones W.D. Rapid oxidative hydrogen evolution from a family of square-planar nickel hydride complexes. *Chemical Science* 2016. 7(1). 117–127.
- [19] Swisher N.A., Grubbs R.H. Synthesis and Characterization of 3,5-Bis(di-tert-butylphosphinito)pyridine Pincer Complexes. *Organometallics* 2020. 39(13). 2479–2485.
- [20] Castnognay A., Spasyuk D.M., Madern N., Beauchamp A.L., Zargarian D. Regioselective hydroamination of acrylonitrile catalyzed by cationic pincer complexes of nickel(II). *Organometallics* 2009. 28(7). 2134–2141.

- [21] Castonguay A., Beauchamp A.L., Zargarian D. Preparation and Reactivities of PCP-Type Pincer Complexes of Nickel. Impact of Different Ligand Skeletons and Phosphine Substituents. *Organometallics* 2008. 27(21). 5723–5732.
- [22] Vabre B., Petiot P., Declercq R., Zargarian D. Fluoro and Trifluoromethyl Derivatives of POCOP-Type Pincer Complexes of Nickel: Preparation and Reactivities in S_N2 Fluorination and Direct Benzylation of Unactivated Arenes. *ChemistrySelect* 2014. 33(19). 5173–5184.
- [23] Fang F., Chang J., Kang J., Zhang J., Li S., Chen X. A Structure Comparison of Ni(II) Complexes Supported by PNCNP and POCOP Pincer Ligands. *Organometallics* 2020. 5(17). 5013–5365.
- [24] Rahmi N., Zargarian D. Cationic tetra- and pentacoordinate complexes of nickel based on POCN- and POCOP-type pincer ligands: synthesis, characterization, and ligand exchange studies. *New J. Chem.* 2021. 45. 15063–15073.
- [25] Espinosa-Jalapa N.A., Hernandez-Ortega S., Goff X.-F.L., Morales-Morales D., Djukic J.-P., Lagadec R. L. Coordination of 12-electron organometallic fragments to the arene ring of nonsymmetric group 10 POCOP pincer complexes. *Organometallics* 2013. 32(9). 2661–2673.
- [26] Pandarus V., Zargarian D. New pincer-type diphosphinito (POCOP) complexes of Ni^{II} and Ni^{III}. *Chem. Commun.* 2007. 978–980.
- [27] Jonasson K.J., Wendt O.F. Synthesis and characterization of a family of POCOP pincer complexes with Nickel: Reactivity Towards CO₂ and Phenylacetylene. *Chemistry – A European Journal* 2014. 20(37). 11894–11902.
- [28] Pandarus V., Zargarian D. New pincer-type diphosphinito (POCOP) complexes of nickel. *Organometallics* 2007. 26. 4321–4334.

EDN: MPPKRM

УДК 546.05+662.513.1+691.54

Production and Properties of Geopolymer Binders Based on High-Calcium Fly Ash

Olga M. Sharonova^{*a},

Vladimir V. Yumashev^a and Sergei S. Dobrosmyslov^{b, c}

*^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

^cFederal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 05.02.2025, received in revised form 25.08.2025, accepted 29.08.2025

Abstract. Of the industrial by-products, fly ash (FA) from coal combustion is of the greatest interest as a component of geopolymer binders. Using FA to reduce the proportion of cement or replace it completely contributes to savings in the production of building materials and improves the environmental situation. Specimens of geopolymer binders (GB) obtained on the basis of two industrial fractions of high-calcium fly ash of similar chemical composition, differing in dispersion and phase composition, were studied. The factors influencing the thickening time of the geopolymer mortar and the strength of the samples with a curing time of 28–90 days were determined. It was found that the value of the compressive strength (20–27 MPa) is 3 times higher for the fraction with a smaller particle size and a high content of Ca-silicate glass. It was determined that in the composition of the geopolymer binder, a large fraction with a high content of the CaO phase allows obtaining samples with a strength 2.7–2.9 times higher than that of cement technology due to interaction with the silicate component of the reagent.

Keywords: geopolymer binder, high-calcium fly ash, phase composition, thickening time, strength, thermal analysis.

Acknowledgements. The work was carried out as part of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, a separate division of the Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of

© 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: shar@icct.ru

the Russian Academy of Sciences” (project FWES-2021–0013), using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use.

Citation: Sharonova O. M., Yumashev V. V., Dobrosmyslov S. S. Production and Properties of Geopolymer Binders Based on High-Calcium Fly Ash. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 476–487. EDN: MPPKRM



Получение и свойства геополимерных вяжущих материалов на основе высококальциевых летучих зол

О. М. Шаронова^а, В. В. Юмашев^а, С. С. Добросмыслов^{б, в}

^а*Институт химии и химической технологии СО РАН–
обособленное подразделение*

*ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

^б*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

^в*Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр СО РАН»
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Из побочных продуктов промышленности летучие золы (ЛЗ) от сжигания углей вызывают наибольший интерес в качестве компонента геополимерных вяжущих материалов. Использование ЛЗ для сокращения доли цемента или полной его замены способствует экономии в производстве строительных материалов и улучшению экологической ситуации. Исследованы образцы геополимерных вяжущих материалов (ГВ), полученные на основе двух промышленных фракций высококальциевой летучей золы близкого химического состава, отличающихся дисперсностью и фазовым составом. Определены факторы влияния на время загустевания геополимерного раствора и на прочность образцов при времени твердения 7–90 суток. Установлено, что величина прочности на сжатие (13–27 МПа) в 3 раза выше для фракции с меньшим размером частиц и высоким содержанием Са-силикатного стекла. Определено, что в составе геополимерного вяжущего крупная фракция с высоким содержанием фазы СаО позволяет получать образцы с прочностью в 2.7–2.9 раза выше по сравнению с цементной технологией за счет взаимодействия с силикатным компонентом реагента.

Ключевые слова: геополимерное вяжущее, высококальциевая летучая зола, фазовый состав, время загустевания, прочность, термический анализ.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН–обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (проект FWES-2021–0013) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Шаронова О. М., Юмашев В. В., Добросмыслов С. С. Получение и свойства геополимерных вяжущих материалов на основе высококальциевых летучих зол. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 476–487. EDN: MPPKRM

Введение

Геополимерные вяжущие материалы все больше рассматриваются в качестве альтернативы портландцементу (ПЦ), поскольку их производство позволяет снизить выбросы CO_2 и энергопотребление по сравнению с производством ПЦ клинкера, а также расширить области применения за счет ряда технических преимуществ, таких как высокая термостойкость, кислотостойкость, водонепроницаемость, быстрое загустевание по сравнению с ПЦ [1–3]. К преимуществам геополимерной технологии относится также использование вместо природных компонентов техногенного сырья, среди которого наиболее востребованы летучая зола (ЛЗ) от сжигания углей и доменный шлак (ДШ) [4–7]. Сокращение доли цемента за счет замены его на ЛЗ способствует экономии в производстве строительных материалов и улучшению экологической ситуации, в том числе вокруг угольных ТЭЦ за счет снижения накопления ЛЗ в золоотвалах [8].

В геополимерах на основе алюмосиликатной ЛЗ класса F с содержанием CaO 1.8 % образование прочной структуры при активировании в щелочной среде наблюдалось только при нагреве выше 55 °С, прочность возрастала с увеличением температуры до 115 °С и концентрации NaOH в растворе до 14 % [5]. Повышению реакционной способности алюмосиликатных ЛЗ в отношении щелочного активатора (смесь NaOH и силиката натрия) при комнатной температуре способствовало применение механической активации, что позволило увеличить прочность на сжатие в 2–3 раза [4, 6].

Для улучшения технологических параметров разрабатываются геополимерные вяжущие на основе летучей золы и доменного шлака [7, 9]. Установлено, что в композициях тонкодисперсной ЛЗ (содержание CaO 12.8 %) с доменным шлаком (CaO 38.8 %) химическая активность ДШ значительно выше, чем у ЛЗ. Авторы [7] связывают это с более высокой скоростью растворения шлака в щелочной среде из-за высокого содержания кальция по сравнению с ЛЗ. Геополимер на основе ДШ имеет короткое время схватывания и низкую растекаемость, а добавление ЛЗ значительно улучшает эти свойства, что можно объяснить сферической формой частиц и относительно меньшей активностью ЛЗ по сравнению с ДШ. В работе [9] изучали влияние добавки ДШ (CaO 39.2 %) к ЛЗ с содержанием CaO 18.5 %. Установили, что увеличение содержания ДШ от 10 до 50 % приводит к снижению растекаемости, увеличению вязкости и уменьшению времени твердения геополимерного раствора, при этом прочность на сжатие повышалась в 2 раза.

С точки зрения большей активности Са-силикатного стекла в щелочной среде интерес представляют высококальциевые ЛЗ, как основа для геополимеров. На данный момент они изучены в меньшей степени. Например, для геополимеров на основе высококальциевой ЛЗ (содержание CaO 25.5 %) установлено, что повышение концентрации растворов NaOH от 8 до 18 М приводит

к увеличению времени твердения от 130 до 270 мин, а прочности на сжатие от 43 до 56 МПа на седьмые сутки [10]. Высокой прочности способствовала термическая обработка образцов при 40°C в течение первых суток. Авторами [11] выполнено исследование геополимеров на основе ЛЗ с содержанием СаО 28.8 % по влиянию на их свойства таких ключевых факторов, как концентрация активатора в растворе, модуль $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ активатора ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$), массовое соотношение воды и летучей золы (В/ЛЗ), температура отверждения. По мере увеличения модуля время схватывания и твердения ускорялось, но прочность геополимера уменьшалась. По мере увеличения концентрации активатора время твердения смесей с модулем 1.0 и 1.5 увеличивалось, но сокращалось для смесей с модулем 2.0, для которых была выше прочность. Повышенная температура отверждения (50°C) способствовала улучшению прочности геополимеров.

Таким образом, традиционно геополимерные вяжущие требуют оптимизации состава композиций, высокой концентрации щелочного активатора, термического отверждения. Как отмечается в обзоре [3] широкому внедрению геополимерной технологии будет способствовать разработка более простых по составу геополимерных систем и без использования термического отверждения. Целью данной работы было определить факторы влияния на время загустевания и прочность образцов геополимерных вяжущих (ГВ), полученных при комнатной температуре, на основе высококальциевых ЛЗ двух фракций близкого химического состава, отличающихся дисперсностью и фазовым составом. Для достижения целей работы были поставлены следующие задачи: (1) при комнатной температуре получить образцы геополимерных вяжущих на основе двух фракций высококальциевой ЛЗ, отличающихся дисперсностью и фазовым составом; (2) определить факторы влияния на время загустевания геополимерных растворов и на прочность отвержденных геополимерных образцов; (3) определить термическое поведение геополимерных образцов на основе разных фракций методом СТА.

1. Материалы и методы

Исходные фракции высококальциевых ЛЗ

Для получения геополимерных вяжущих были взяты фракции высококальциевых ЛЗ, полученные от пылевидного сжигания бурого угля марки Б2, отобранные с 1 и 4 полей электрофильтров (*Fr1* и *Fr4*, табл. 1) установки золоулавливания Красноярской ТЭЦ-2. Для получения щелочно-силикатного реагента (SH+SS) использованы 5М раствор гидроксида натрия (компонент SH), приготовленный из реактива «Натрия гидроокись, NaOH, ч.д.а.» и раствор силиката натрия «Стекло натриевое жидкое» по ГОСТ 13078–2021 с плотностью 1.47 г/см³ (компонент SS). Поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 5581F (BASF Construction Solutions, Германия) использовали в качестве диспергирующей добавки.

Подготовка объединенных проб фракций ЛЗ и проб для испытаний выполнена согласно ГОСТ 23148–98. Для фракций ЛЗ определено распределение по размерам частиц с помощью лазерного анализатора ANALYSETTE22 MicroTec (Fritsch, Германия), химический макрокомпонентный состав, который включает химические элементы в оксидной форме с концентрацией более 0.2 мас.%, а их сумма составляет ≥ 99 мас.% – методами химического анализа по ГОСТ 5382–91, фазовый состав – методом порошкового рентгенофазового анализа с применением подхода Ритвельда и минимизации производной разности. Детальное описание этих методов и данные для фракций приведены ранее [12].

Таблица 1. Химический и фазовый состав (мас.%) фракций *Fr1* и *Fr4* [12]Table 1. Chemical and phase composition (wt.%) of fractions *Fr1* and *Fr4* [12]

Компоненты химического состава										
Фракция	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	п.п.п.
<i>Fr1</i>	46.15	20.89	4.53	12.65	9.92	3.60	0.75	0.20	0.25	0.60
<i>Fr4</i>	39.69	24.60	7.30	14.29	8.24	2.29	0.71	0.20	0.25	1.96
Компоненты фазового состава										
Фракция	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₂ Fe _x Al _y O ₅	CaO	MgO	α – SiO ₂	CaCO ₃	CaSO ₄	Ca(OH) ₂	Феррошпинель	Аморфная фаза
<i>Fr1</i>	12.7	18.7	23.5	9.3	6.2	-	7.4	-	3.2	19.0
<i>Fr4</i>	9.9	16.9	4.2	5.7	5.3	4.9	6.5	2.1	2.4	42.1

Фракции *Fr1* и *Fr4* имеют достаточно близкий химический состав (табл. 1), в котором преобладающим компонентом является CaO (40–46 %), в меньшей мере содержится (по убыванию) SiO₂, Fe₂O₃, MgO, Al₂O₃ и SO₃, которые в сумме составляют 97.7 и 96.4 % соответственно. Значимые отличия фазового состава *Fr1* состоят в более высоком содержании фазы CaO (23.5 %) и более низком содержании аморфной фазы (19 %) по сравнению с *Fr4*–4.2 и 42.1 % соответственно. Из электронно-микроскопических снимков, приведенных на рис. 1 следует, что фракции состоят преимущественно из микросфер разной морфологии. При этом фракция *Fr1* имеет существенно больший размер микросфер – величина d_{90} составляет 39 мкм, величина d_{50} –12 мкм в отличие от *Fr4*, для которой эти величины равны 10 и 4 мкм соответственно.

Образцы геополимерных вяжущих и методы их исследования

В табл. 2 приведены составы и время загустевания исследуемых образцов геополимерных вяжущих. Испытания времени загустевания были проведены на приборе Вика по ГОСТ 310.3–

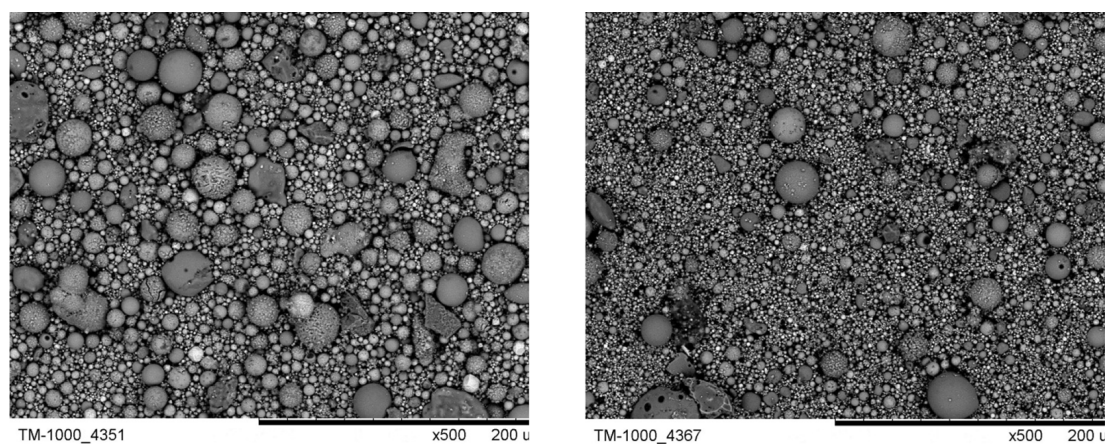


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки исходных фракций высококальциевых летучих зол: слева – *Fr1*; справа – *Fr4*

Fig. 1. Electron micrographs of the initial fractions of high-calcium fly ash: left – *Fr1*; right – *Fr4*

Таблица 2. Образцы геополимерных вяжущих (GB). Обозначения: SH – 5М раствор NaOH; SS – силикат натрия (Na-жидкое стекло); Na₂O – суммарный Na₂O, % к ЛЗ; модуль в реагенте M=SiO₂/Na₂O; B – вода; B_{сум} – суммарная вода; MF – суперпластификатор Melflux 5581F; t_к – время конца загустевания

Table 2. Samples of geopolymer binders (GB). Designations: SH – 5M NaOH solution; SS – sodium silicate (Na-liquid glass); Na₂O – total Na₂O, % to FA; modulus in reagent M=SiO₂/Na₂O; B – water; B_{total} – total water; MF – Melflux 5581F superplasticizer; t_к – end of thickening time

Обра-зец	Фракция ЛЗ	Реагент	Na ₂ O, %	M	B/ЛЗ	B _{сум} /ЛЗ	Добавка	t _к , мин
GB1	Fr1	SH+SS	5	1.2	0.33	0.62	-	50
GB2	Fr4	SH+SS	5	1.2	0.33	0.62	-	60
GB3	Fr1	SH+SS	5	1.2	0.33	0.62	MF	120
GB4	Fr4	SH+SS	5	1.2	0.33	0.62	MF	120
GB5	Fr4	SH+SS	5	1.2	0.33	0.54	MF	70
GB6	Fr4	SH	13	0	0	0.83	-	80
GB7	Fr4	SS	11	2.6	0	0.60	-	5
GB8	Fr4	SS	2.2	2.6	0.53	0.65	-	50
GB9	Fr4	SH+SS	6	0.5	0.33	0.64	-	70

76. Измерения проводились с использованием иглы, для которой периодически определялась глубина погружения в загустевающий геополимерный раствор.

Для определения прочности изготавливались образцы-кубики размером 20x20x20 мм в форме 6ФК-20, предназначенной для изготовления лабораторных образцов и соответствующей ГОСТ 22685–89. Отвержденные образцы хранились над слоем воды в эксикаторе при комнатной температуре в течение 1–90 суток. Испытания прочности образцов выполнены с помощью настольной двухколонной испытательной машины Instron 3360 (Instron, США) со скоростью движения траверса 5 мм/мин.

Синхронный термический анализ (СТА) отвержденных образцов после сушки в течение 2 часов при 60°C выполнен на приборе Jupiter STA 449C («Netzsch», Германия) с масс-спектральным анализатором Aeolos QMS403C («Netzsch», Германия) в Pt-Rh тиглях с крышкой с использованием навески 20.0±0.1 мг. Регистрация изменения массы (ТГ, ДТГ), теплового потока (ДСК) и состава газообразных продуктов (по молекулярным ионам Ar⁺, CO₂⁺, H₂O⁺) проводилась при подъеме температуры со скоростью 10 °C/мин в диапазоне температур 40–1000 °C с подачей газовой смеси 20 %O₂+80 %Ar (общий поток – 50 см³ НТД/мин). Коэффициент чувствительности сенсора ДСК-ТГ определялся из теплоемкости стандартного сапфирового диска, относительная ошибка определения ΔH не превышала 4 %.

3. Результаты и обсуждение

Для образцов геополимерных вяжущих на основе двух фракций высококальциевых ЛЗ (табл. 2) были определены время конца загустевания геополимерного раствора, прочность на сжатие при твердении 7, 28 и 90 суток, термическое поведение при нагреве от 40 до 1000°C.

Время загустевания

Время конца загустевания (t_k) при комнатной температуре для образца *GB1* составляет около 50 мин и довольно близко образцу *GB2* (60 мин), а следовательно, дисперсность фракций слабо влияет на этот показатель в данных условиях (табл. 2). При добавке к этим составам 0.12 % суперпластификатора Melflux 5581F (MF) время загустевания увеличилось примерно в 2 раза, как для образца *GB3* (120 мин), так и для образца *GB4* (120 мин). При уменьшении отношения В/ЛЗ от 0.33 до 0.25 ($B_{\text{сум}}$ от 0.62 до 0.54) и той же концентрации MF величина t_k снизилась до 70 мин в образце *GB5*, что не уступает образцам *GB1* и *GB2*, но имеет потенциал повышения прочности.

При отсутствии воды и замене в реагенте компонента SS на SH в образце *GB6* время загустевания составило 80 мин (табл. 2). Напротив, при замене SH на SS в образце *GB7* время загустевания уменьшилось до 5 мин, откуда следует, что SS сильнее остальных компонентов влияет на время загустевания. Увеличению t_k до 50 мин (образец *GB8*) способствовало разбавление компонента SS водой в 5 раз. Влияние снижения модуля $M=SiO_2/Na_2O$ в реагенте от 1.2 до 0.5 привело к увеличению времени загустевания до 70 мин в образце *GB9* по сравнению с 60 мин в образце *GB2*. Из полученных результатов (табл. 2) следует, что регулирование времени загустевания возможно путем изменения соотношений В/ЛЗ, $M=SiO_2/Na_2O$ в реагенте и добавкой суперпластификатора (MF).

Прочность на сжатие

Значительные различия наблюдаются в прочности отвержденных образцов, полученных на основе фракций *Fr1* и *Fr4*. Например, прочность на сжатие образца *GB2* на основе *Fr4* составляет 13, 20 и 27 МПа, что примерно в 3 раза больше по сравнению с образцом *GB1* на основе *Fr1*, при сроках твердения 7, 28 и 90 суток соответственно (рис. 2). Добавка MF, способствующая практически одинаковому увеличению времени загустевания, привела к снижению прочности по сравнению с образцами без MF примерно в 1.4 раза для образца *GB3* на основе *Fr1*, и в 1.5–1.6 раза – для образца *GB4* на основе *Fr4* (рис. 2), прочность которого остается значительно выше (в ~2.8 раза) относительно образца *GB3*. Положительное влияние суперпластификатора (СП) на время загустевания, особенно в случае более дисперсной *Fr4*, позволяет увеличить долю золы в композиции, снизить отношение В/ЛЗ до 0.25 (*GB5*, рис. 2), сохраняя консистенцию смеси, близкой образцу *GB2* без MF, при этом прочность повышается на 20 и на 78 % относительно образца *GB4* с MF и В/ЛЗ=0.33.

При проведенных ранее исследованиях этих фракций в качестве компонента тампонажных цементов, при отношении В/ЛЗ=0.5 без СП, прочность образцов на основе *Fr1* и *Fr4* различалась в ~8 раз и составляла на 28 сутки 2.4 и 19 МПа соответственно [13, 14]. Одним из факторов снижения прочности является меньшая дисперсность *Fr1*, для которой величина d_{90} составляет 39 мкм, в отличие от 10 мкм для *Fr4*. О сильном влиянии дисперсности фракций высококальциевых ЛЗ при достаточно близком химическом и фазовом составе было установлено (ранее) авторами [15]. Кроме различий в размере частиц, фракция *Fr1* отличается от *Fr4* содержанием таких компонентов фазового состава, как фазы CaO–23.5 и 4.2 %, MgO–9.3 и 5.7 %, стеклофаза–19 и 42 %, в меньшей мере, $Ca_3Al_2O_6$ –12.7 и 9.9 %, $CaSO_4$ –7.4 и 6.5 % соответственно (табл. 1). При гидратации высококальциевой ЛЗ происходит образование гидроксидов $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ по реакциям (1) и (2), занимающих в 2 раза больший объем, чем исходные оксиды,

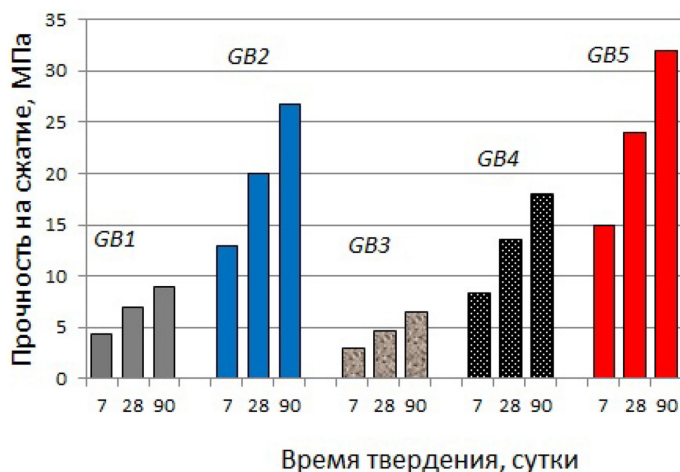
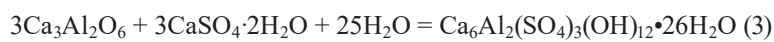
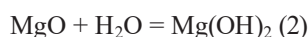
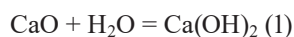


Рис. 2. Прочность на сжатие образцов на основе *Fr1* (GB1 и GB3) и на основе *Fr4* (GB2, GB4 и GB5)

Fig. 2. Compressive strength of *Fr1*-based (GB1 and GB3) and *Fr4*-based (GB2, GB4 and GB5) specimens

а также образование сульфоалюминатов кальция типа этtringита $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ из алюминатов и сульфата кальция по реакции (3) с объемом продуктов в 2.2 раза больше исходных веществ [16, 17].



Такие фазовые превращения способствуют большему снижению плотности отвержденного материала в случае более высокого содержания фаз CaO , MgO , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и CaSO_4 в исходной фракции, особенно фазы CaO , различия в которой составляют более чем в 5 раз (табл. 1). Это подтверждается данными по плотности отвержденных образцов—на основе *Fr1* ее величина существенно меньше $1.24\text{--}1.26 \text{ г/см}^3$, в то время как на основе *Fr 4* плотность составляет $1.71\text{--}1.75 \text{ г/см}^3$ при твердении от 28 до 90 суток. Как следствие, образцы на основе *Fr1* имеют прочность в 8 раз ниже, чем образцы на основе *Fr4* [13, 14].

Сравнение геополимерных образцов на основе фракций *Fr1* и *Fr4* показало, что отличия в плотности и прочности не являются столь радикальными, величина плотности составляет $1.62\text{--}1.66 \text{ г/см}^3$ и $1.71\text{--}1.74 \text{ г/см}^3$ соответственно, при сроках твердения 28–90 суток. По прочности образцы на основе *Fr4* близки характеристикам образцов ($19\text{--}27 \text{ МПа}$ при 28–90 сутках [13]), полученных по традиционной цементной технологии. В то же время образцы на основе *Fr1* имеют более высокую плотность и, как следствие, более высокую прочность ($7\text{--}9 \text{ МПа}$), которая в 2.7–2.9 раза больше относительно образцов, полученных по цементной технологии [13]. Исходя из высокого содержания свободного CaO , за счет его более активного растворения в щелочной среде и взаимодействия с силикатным компонентом реагента, образуется дополнительное количество гидратов Са-силикатов и Na, Са-силикатов, усиливающих прочность и улучшающих свойства вяжущего материала.

Данные метода СТА

Из данных рис. 3 для исходных фракций *Fr1* и *Fr4* видно, что до 350 °С практически не наблюдается существенных изменений в их состоянии. В интервале температур 350–450 °С происходит выделение воды за счет разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с точкой экстремума около 420 °С, несколько более высокое в случае *Fr4*. При температурах 600–680 °С наблюдается потеря массы за счет разложения карбонатов кальция с выделением CO_2 , что сопровождается эндотермическим эффектом с точкой экстремума около 670 °С. Экзотермический эффект при температурах 850–950 °С без потери массы может быть обусловлен кристаллизацией стеклофазы с образованием фазы волластонита, который наблюдался в интервале температур 847–938 °С для ЛЗ в работе [18], в интервале 832–936 °С в работе [19]. Площадь пика увеличивается с 17.2 до 24.1 мкВ/мг и может быть связана с увеличением доли стеклофазы (рентгеноаморфного остатка) от 19 до 42 мас.% от *Fr1* до *Fr4* (табл. 1).

Исследования методом СТА отвержденных образцов позволяют оценить общую степень гидратации, определить основные температурные интервалы дегидратации, эндо- и экзотермические эффекты фазовых превращений. Из данных СТА геополимерных образцов *GB1* и *GB2* при 28 сутках твердения (рис. 3, табл. 3) следует, что удаление большей части воды происходит в интервале 60–350 °С с главной точкой экстремума при ~150 °С и менее выразительными при ~270 °С и ~330 °С, что обусловлено дегидратацией продуктов, образовавшихся в процессе гидратации и геополимеризации, создающих прочностную матрицу. Величина вклада десорбции воды возрастает от 7.6 до 10.2 % для образцов *GB1* и *GB2*, что коррелирует с величиной прочности, которая увеличивается от 7 до 20 Мпа соответственно.

При температурах до 200 °С дегидратации подвергаются слабоокристаллизованные гидраты кальцийсиликатов (C-S-H), кальцийалюмосиликатов (C-A-S-H), кальций натрий-алюмосиликатов (C-(N-)A-S-H) и этtringит $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [20–22]. В интервале 200–400 °С происходит дегидратация более упорядоченных структур гидроси-

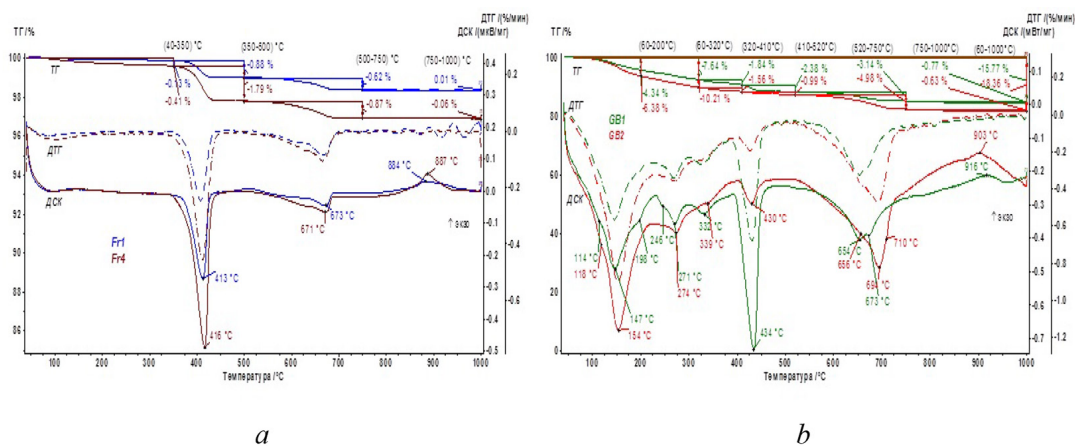


Рис. 3. Данные ТГ, ДТГ и ДСК: *a* – для исходных фракций *Fr1* и *Fr4*; *b* – для образцов *GB1* и *GB2* при 28 сутках твердения

Fig. 3. TG, DTG and DSC data: *a* – for initial fractions *Fr1* and *Fr4*; *b* – for specimens *GB1* and *GB2* after 28 days of hardening

Таблица 3. Потеря массы образцов (мас.%) геополимерных вяжущих по данным ТГ

Table 3. Loss of mass (wt.%) of geopolymer binders according to TG data

Образец	Интервалы температур						
	60–200 °C	200–350 °C	350–410 °C	410–520 °C	520–750 °C	750–1000 °C	60–1000 °C
<i>GB1</i>	4.3	3.3	1.8	2.4	3.1	0.8	15.8
<i>GB2</i>	6.4	3.8	1.6	1.0	5.0	0.6	18.4

ликатов, продуктов дегидратации и разложения этtringита, а также фаз AFm, в первую очередь типа гидратов моно-карбоалюмината $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и полу-карбоалюмината $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [20, 22].

В интервале 400–520 °C с экстремумом при ~435 °C потери массы обусловлены разложением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [20, 21, 23], которого, в противоположность исходным фракциям, значительно меньше в образце *GB2* по сравнению с *GB1*. Это свидетельствует об активном превращении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в другие продукты, такие как гидросиликаты, карбоалюминаты, карбонаты кальция. Подтверждением этому являются значительно более высокие потери массы не только от дегидратации продуктов при температурах от 60 до 350 °C, но и от разложения карбонатов CaCO_3 в интервале 520–750 °C [20, 22, 23] в образце *GB2* по сравнению с образцом *GB1* (табл. 3, рис. 3).

Заключение

1. Исследованы образцы геополимерных вяжущих, полученные при комнатной температуре на основе двух фракций высококальцевой ЛЗ и щелочно-силикатного реагента. Фракции ЛЗ имеют достаточно близкий химический состав и существенно отличаются дисперсностью и фазовым составом.

2. Определены факторы влияния на время загустевания геополимерного раствора и на прочность образцов при времени твердения 7–90 суток. Регулирование времени загустевания достигается путем изменения соотношений В/ЛЗ, $M=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ в реагенте и добавкой суперпластификатора. Установлено, что величина прочности на сжатие (13–27 МПа) в 3 раза выше для фракции с меньшим размером частиц и с более высоким содержанием Са-силикатного стекла. Для крупной фракции с низким содержанием стеклофазы и высоким содержанием фазы СаО определено, что геополимерное вяжущее на ее основе имеет прочность в 2.7–2.9 раза выше по сравнению с цементной технологией за счет взаимодействия с силикатным компонентом реагента.

3. Сравнительный анализ методом СТА геополимерных образцов на основе двух фракций ЛЗ при 28 сутках твердения показал, что основной вклад десорбции воды от продуктов гидратации и геополимеризации обоих образцов происходит в интервале 60–350 °C и составляет 7.6 и 10.2 %, что коррелирует с их прочностью—7 и 20 МПа соответственно. Образцы на основе крупной фракции отличаются более высоким содержанием непрореагировавшего $\text{Ca}(\text{OH})_2$, для превращения которого в гидраты силикатов кальция рекомендуется использовать большее количество силикатного компонента в реагенте.

Список литературы / References

- [1] Zaetang Y., Wongs A., Sata V., Chindaprasirt P. Use of coal ash as geopolymer binder and coarse aggregate in pervious concrete. *Constr. Build. Mater.* 2015. Vol. 96, P. 289–295.
- [2] Singh N.B., Middendorf B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. *Constr. Build. Mater.s* 2020. Vol. 237, P. 117455/
- [3] Gollakota A.R.K., Volli V., ShuCh-M. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. *Science of the Total Environment* 2019. Vol. 672, P. 951–989.
- [4] Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Chislov M.V., Zvereva I.A. Geopolymers based on mechanically activated fly ash blended with dolomite. *Minerals* 2021. V. 11. № 7.
- [5] Atis C.D., Görür E.B., Karahan O., Bilim C., Ilkentapar S., Luga E. Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration. *Constr. Build. Mater.* 2015. Vol. 96, P. 673–678.
- [6] Temuujin J., Williams R.P., Van-Riessen A. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. *J Mater. Process Tech.* 2009. Vol. 209, P. 5276.
- [7] Zhou S., Ma C., Long G., Xie Y. A novel non-Portland cementitious material: Mechanical properties, durability and characterization. *Constr. Build. Mater.s* 2020. Vol. 238, P. 117671.
- [8] Feduik R.S., Smoliakov A.K., Timokhin R.A., Batarshin V.O., Yevdokimova Yu.G. Using thermal power plants waste for building materials. *IOP Publishing IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2017. Vol. 87, 092010.
- [9] Song W., Zhu Z., Pu S., Wan Y., Xu X., Song S., Zhang J., Yao K., Hu L. Multi-technical characterization and correlations between properties of standard cured alkali-activated high-calcium FA binders with GGBS as additive. *Constr. Build. Mater.* 2020. Vol. 241, P. 117996.
- [10] Hanjitsuwan S., Hunpratub S., PrasitThongbai P., SantiMaensiri S., VanchaiSata V., Prinya Chindaprasirt P. Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste. *Cem. Conc. Compo.* 2014. Vol. 45, P. 9–14.
- [11] Yifeng Ling Y., KejinWangK., XuhaoWangX., SudongHua S. Effects of mix design parameters on heat of geopolymerization, set time, and compressive strength of high calcium fly ash geopolymer. *Constr. Build. Mater.* 2019. Vol. 228, P. 116763.
- [12] Sharonova O.M., Dubrovin D.F., Dobrosmyslov S.S., Anshits A.G. The Effect of Dispersed High-Calcium Coal Ash on the Properties of Composite Cements. *Chemistry for Sustainable Development* 2022. Vol. 30(5), P. 559–566.
- [13] Дубровин Д.Ф., Шаронова О.М., Добросмыслов С.С., Аншиц А.Г. Влияние замещения цемента высококальциевыми летучими золами на свойства тампонажного раствора. *Экология и промышленность России* 2023. Т. 27, № 6, С. 43–49. [Dubrovin D.F., Sharonova O.M., Dobrosmyslov S.S., Anshits A.G. Effect of Replacing Cement with High-calcium Fly Ash on the Properties of Cementing Slurry. *Ecology and Industry of Russia* 2023. Vol. 27(6), P. 43–49. (In Russ.)]
- [14] Dubrovin D.F., Sharonova O.M., Dobrosmyslov S.S., Anshits A.G. Panarin I.I. Influence of different fractions of high-calcium fly ash on the density and strength of well Portland cement. *Case Studies in Construction Materials* 2023. Vol.19, e02556.
- [15] Sharonova O.M., Solovyov L.A., Anshits A.G. Factors for increasing strength of composite materials based on fine high-calcium fly ash. *Chimica Techno Acta* 2022. Vol. 9 (4), No 20229407.

- [16] Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. М.: Высш. школа, 1980. 472 с. [Butt Yu.M., Sychev M. M., Timashev V. V. Chemical Technology of Binding Materials, Moscow: Vysshaya Shkola, 1980. 472 p. (In Russ.)]
- [17] Patnaik P., Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, 2003, 1086 p.
- [18] Giergiecny Z. Effect of some additives on the reactions in fly ash–Ca(OH)₂ system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2004. Vol. 76, P. 747–754.
- [19] Kaminskas R., Kubiliūtė R. The Effect of Coal Ash on Synthesis and Properties of Tricalcium Silicate. *Materials science* 2010. Vol.16, P. 236–241.
- [20] Deschner F., Winnefeld F., Lothenbach B., Seufert S., Schwesig P., Dittrich S., Goetz-Neunhoeffer F., Neubauer J. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cem. Concr. Res.* 2012. Vol. 42, P. 1389–1400.
- [21] Shaikh F., Supit S. Compressive strength and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concretes containing ultrafine fly ash (UFFA). *Constr. Build. Mater.* 2015. Vol. 82, P. 192–205.
- [22] Park S., Lothenbach B., Jang J.G., Kim H.-K., Lee N. Thermodynamic modeling and experimental study of carbonation of alkali-activated slag cements. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2023. Vol. 11, P. 4049–4063.
- [23] Sharonova O.M., Kirilets V.M., Yumashev V.V., Solovyov L.A., Anshits A.G. Phase composition of high strength binding materials based on fine microspherical high-calcium fly ash. *Constr. Build. Mater.* 2019. Vol. 216, P. 525–530.

EDN: RGVVBQ

УДК 661 .183 .2:620 .181

Thermocatalytic Transformation of Fir Bark into a Porous Magnetic Composite and Pyrolysis Bio-Oil

Svetlana I. Tsyganova^{a*},
Andrey M. Skripnikov^{a, b}, Ol'ga Yu. Fetisova^{a, b},
Elena N. Mazurova^a and Oxana P. Taran^{a, b}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
FRC "Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS"*

Krasnoyarsk, Russian Federation

^b*Siberian Federal University*

Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 29.08.2025, received in revised form 03.09.2025, accepted 03.09.2025

Abstract. The possibility of obtaining porous materials with magnetic properties and pyrolysis bio-oil in the process of thermocatalytic transformation of fir bark sawdust is shown. It is established that ZnCl_2 and NiCl_2 promote multistage destruction of fir bark biomass in the process of thermochemical transformation. The solid product obtained from a mixture of fir bark sawdust and zinc chloride contains a crystalline phase of ZnO and has a specific surface area of up to $1160 \text{ m}^2/\text{g}$, and the solid product obtained from a mixture of fir bark sawdust and nickel chloride has magnetic properties and is classified as a soft magnetic material. It was found that the modifiers significantly affect the composition of the bio-oil. The bio-oil obtained from the original bark contains a wide range of organic compounds, the main ones being phenols, methoxyphenols, carboxylic acids and their homologues. Pyrolysis of the modified bark leads to enrichment of liquid products with carboxylic acids and esters of carboxylic acids. It is assumed that an increase in the selectivity of individual compounds in the pyrolysis liquid with the simultaneous formation of a highly porous composite from the modified fir bark is associated with the thermocatalytic effect of the modifiers.

Keywords: fir bark, pyrolysis, ZnCl_2 , NiCl_2 , magnetic properties, composite, bio-oil.

Acknowledgements. The work was carried out as part of the State Assignment of the Institute of Chemical Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, project 0287–2021–0012.

© 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: tsyganova1963@gmail.com

Citation: Tsyganova S. I., Skripnikov A. M., Fetisova O. Yu., Mazurova E. N., Taran O. P. Thermocatalytic Transformation of Fir Bark into a Porous Magnetic Composite and Pyrolysis Bio-Oil. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(3), 488–499. EDN: RGVVBQ



Термокаталитическая переработка коры пихты с получением пористого магнитного композита и пиролизной бионефти

С. И. Цыганова^а, А. М. Скрипников^{а, б},
О. Ю. Фетисова^{а, б}, Е. Н. Мазурова^а, О. П. Таран^{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. Показана возможность получения пористых материалов с магнитными свойствами и пиролизной бионефти в процессе термокаталитического превращения опилок коры пихты. Установлено, что добавки ZnCl_2 и NiCl_2 способствуют многостадийной деструкции биомассы коры пихты в процессе термохимического превращения. Твердый продукт, полученный из смеси опилок коры пихты и хлорида цинка, содержит кристаллическую фазу ZnO и имеет удельную поверхность до $1160 \text{ м}^2/\text{г}$, а твердый продукт, полученный из смеси опилок коры пихты и хлорида никеля, обладает магнитными свойствами и относится к магнитомягким материалам. Модификаторы существенно влияют на состав бионефти. Бионефть, полученная из исходной коры, содержит широкий спектр органических соединений, основными из которых являются фенолы, метоксифенолы, карбоновые кислоты и их гомологи. Пиролиз модифицированной коры приводит к обогащению жидких продуктов карбоновыми кислотами и эфирами карбоновых кислот. Предполагается, что повышение содержания отдельных соединений в пиролизной жидкости с одновременным образованием высокопористого композита из модифицированной коры пихты связано с термокаталитическим эффектом модификаторов.

Ключевые слова: кора пихты, пиролиз, ZnCl_2 , NiCl_2 , магнитные свойства, композит, бионефть.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХТ СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, проект 0287–2021–0012.

Цитирование: Цыганова С. И., Скрипников А. М., Фетисова О. Ю., Мазурова Е. Н., Таран О. П. Термокаталитическая переработка коры пихты с получением пористого магнитного композита и пиролизной бионефти. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(3). С. 488–499. EDN: RGVVBQ

Кора древесины является побочным маловостребованным продуктом лесопереработки. Объемы накопления коры в короотвалах в Российской Федерации ежегодно достигают около 30 млн м³ [1], создавая существенную экологическую опасность и весомый экономический ущерб [2]. В то же время кора содержит ценные органические соединения [3], характеризуется полезными физико-химическими свойствами и может выступать экологичным, доступным сырьем для получения востребованных продуктов со специальными свойствами.

Одним из наиболее универсальных и перспективных методов, используемых в современных технологиях переработки растительной биомассы, является процесс пиролиза [4, 5]. Используя различные добавки, режимы нагрева в процессе пиролиза можно получать твердые, жидкие и газообразные продукты. Методом быстрого (или флеш) пиролиза получают большее количество жидких продуктов, например, бионефть, которую можно переработать с получением биотоплива. Однако высокие энергозатраты и необходимость дополнительной стабилизации состава пиролизных бионефтей для промышленного использования в качестве альтернативного топлива требуют значительных экономических затрат [6]. Медленный пиролиз используют в основном для получения биоугля, который является твердым остатком, богатым углеродом [7]. Авторы в работе [8] показали перспективное направление в контексте крупномасштабного производства различных продуктов из биомассы на примере экономической целесообразности медленного пиролиза кожуры дуриана с получением одновременно биоугля и жидких продуктов. В этом отношении особый интерес представляет термokatалитический пиролиз, который позволяет получать не только высокопористые материалы [8, 9], но и ценные жидкие продукты [10, 11]. Известно, что в результате пиролиза древесины, модифицированной хлоридом цинка (катализатором кислотного типа Льюиса), получают высокопористые углеродсодержащие материалы, которые применяют при изготовлении оптоэлектрических приборов, газовых сенсоров и биосенсоров, суперконденсаторов и т.д. [12–14]. Добавки железо- и никельсодержащих солей в биомассу позволяют получать материалы с магнитными свойствами, востребованные в области разделения и концентрирования веществ, и все чаще применяемые для очистки окружающей среды от вредных веществ, извлечения и концентрирования ценных продуктов, а также в катализе, металлургических, химических, биомедицинских и других технологиях [15–18]. Термокatalитическая переработка биомассы растительного сырья представляет особенный интерес для получения биотоплив, а также ценных органических веществ [19–21].

В настоящей работе проведено исследование процесса термокatalитического превращения коры пихты с анализом состава, структуры и свойств твердого остатка и пиролизной жидкости, с целью оценки возможности получения недорогих биопродуктов из маловостребованных отходов древесной коры.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья были использованы опилки коры пихты (КП). Кора пихты была собрана в окрестностях города Красноярск, промыта водой для удаления примесей и высушена в сушильном шкафу при температуре 105 °С. После сушки ее измельчали на роторной мельнице РМ-120 (Россия), просеивали с отбором фракции менее 1 мм. Сжигание пробы опилок показало содержание золы в коре 2,0 мас. %.

Модифицирование измельченной коры пихты проводили методом водной пропитки растворами хлоридов цинка и/или никеля; массовое соотношение полученных смесей КП: ZnCl_2 , КП: NiCl_2 и КП: ZnCl_2 - NiCl_2 составляло 1:1, 1:0,5 и 1:0,5:0,5 соответственно. Полученные смеси сушили при температуре 102–105 °С в течение 2–3 суток. Поскольку соль ZnCl_2 обладает высокой гигроскопичностью и высушивание полученных смесей до постоянного веса практически невозможно, то для дальнейших исследований были использованы воздушно-сухие образцы.

Термический анализ образцов проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter путем нагрева образцов до конечной температуры 800 °С в токе гелия, подаваемом со скоростью 40 см³/с. Идентификацию кристаллических фаз в твердом продукте определяли на основании анализа дифракционной картины, регистрируемой на дифрактометре ДРОН-3.

Пиролиз приготовленных образцов проводили на проточной установке с горизонтальным реактором в токе аргона, подаваемого со скоростью 130 см³/мин. Нагрев проходил со скоростью 10 °С/мин до температур 400 и 800 °С и последующей выдержкой при конечной температуре в течение 30 минут. Водорастворимую часть полученного твердого остатка (ТО) удаляли с помощью отмывки его в горячей дистиллированной воде. Для этого ТО помещали в стеклянный стакан с дистиллированной водой, установленный на магнитную мешалку; постоянное перемешивание проводилось в течение 1,5 часов при температуре 60 °С. Затем остаток отфильтровывали, несколько раз промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянного веса.

Удельную поверхность полученных твердых продуктов измеряли методом термодесорбции азота на анализаторе Газометр-1 и рассчитывали по методу БЭТ при $P/P_0=0,2$.

Морфологию поверхности исходных и пиролизированных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus с приставкой для энергодисперсионного микроанализа. Информацию об элементном составе поверхности получали путем облучения образца узкофокусированным электронным пучком. Наблюдения за тонкой структурой поверхности образца проводили путем увеличения и вывода на экран информации, полученной в обратно-рассеянных и вторичных электронах. Обработка результатов проводилась с помощью программы Quantax 70.

Магнитные измерения проводили на вибрационном магнитометре в магнитных полях до ± 25 кЭ [22]. Источником магнитного поля служил электромагнит конструкции И. М. Пузеля. Петли гистерезиса регистрировались при комнатной температуре.

Жидкий конденсат, полученный в процессе пиролиза на стенках кварцевого реактора, смывали этанолом и анализировали на газовом хроматографе Agilent 7890A, оснащенном детектором селективных масс Agilent 7000 A Triple Quad и капиллярной колонкой HP-5ms 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий высокой чистоты, скорость потока составляла 1,0 мл/мин. Температуры инжектора и линий переноса составляли 305 и 310 °С соответственно. Начальная температура термостата устанавливалась на уровне 40 °С в течение 4 мин, далее повышалась до 250 °С со скоростью 7 °С/мин и затем до 300 °С со скоростью 4 °С/мин в течение 30 мин. Соединения идентифицировали на основе сравнения масс-спектров с использованием библиотеки NIST MS Search 2.0, а также атласа масс-спектров и линейных индексов удерживания.

Результаты и обсуждение

По методике, описанной в экспериментальной части, приготовлена серия образцов из опилок коры пихты (КП), модифицированных хлоридом цинка, хлоридом никеля и смесью этих соединений. Образцы обозначены КП: ZnCl_2 , КП: NiCl_2 и КП: $\text{ZnCl}_2\text{-NiCl}_2$ соответственно. Для определения температур интенсивного разложения образцов в процессе пиролиза проведено исследование методом дифференциального термического анализа (рис. 1).

Дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов

Результаты ДТА исходной и модифицированной коры пихты показывают заметное влияние модификатора на процесс деструкции биомассы коры. Так, выход углеродного остатка (УО), полученного из модифицированных образцов при конечной температуре 800°C составляет 32–38 мас.%, что примерно выше на 7–12 %, чем выход УО, полученного из исходной КП.

Основное уменьшение массы в процессе деструкции исходной коры пихты наблюдается в узкой области температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$ с максимальной скоростью потери массы ($6,8^\circ\text{C}/\text{мин}$) при температуре 361°C . Интенсивное разложение КП: ZnCl_2 протекает в двух температурных областях – 215 и 568°C с заметно меньшими скоростями потери массы ($1,5\text{--}2,3\%$ /мин), чем для КП. Терморазложение КП- NiCl_2 происходит в основном в интервалах температур $280\text{--}350$ и $350\text{--}500^\circ\text{C}$. При пиролизе смеси коры пихты с двумя модификаторами (КП- $\text{NiCl}_2\text{-ZnCl}_2$) наблюдается более сложный характер разложения, чем для других образцов. Можно выделить три стадии деструкции образца при температурах 214 , 360 и 588°C .

ДСК-кривые свидетельствуют о доминировании процессов разложения с выделением тепла для всех образцов в диапазоне температур $200\text{--}550^\circ\text{C}$ (рис. 1). Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному снижению экзотермического эффекта и доминированию эндотермических процессов (поликонденсации и упорядочения структуры). Причем эндозффекты более заметны для модифицированных образцов, чем для немодифицированной коры.

Таким образом, добавки модификатора в опилки коры повышают выход твердого остатка примерно на 7–12 % и изменяют характер термопревращения в процессе пиролиза: в отличие от одностадийного интенсивного разложения немодифицированных опилок коры происходит двух-, трехстадийное интенсивное разложение. Подобное поведение, скорее всего, вызвано промотированием процессов деструкции модификаторами, обладающих каталитическими

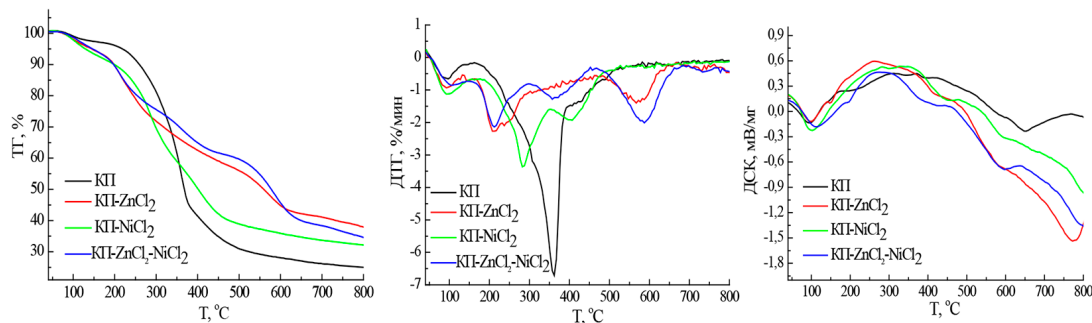


Рис. 1. Дифрактограммы ДТА коры пихты (КП) и композитов коры пихты с ZnCl_2 и/или NiCl_2

Fig. 1. DTA diffraction patterns of fir bark (FB) and composites of fir bark with ZnCl_2 and/or NiCl_2

свойствами. Для дальнейшего исследования процесса пиролиза композитов выбраны две температуры 400 и 800 °С, т.к. для всех образцов основные процессы деструкции органического вещества происходят в диапазоне температур до 400 °С, а дальнейшее повышение температуры благоприятствует протеканию упомянутых эндотермических процессов поликонденсации и упорядочения структуры углерода.

Морфология образцов

Морфология поверхности образцов, полученных при разных температурах нагрева, представлена на рис. 2. Кора пихты, полученная при различных температурах нагрева, имеет неоднородную органическую поверхность с включениями кубической формы. Дисперсионный анализ показал, что основным элементом поверхности является углерод, а включений – кальций (рис. 3).

Модифицирование коры солями металлов приводит к заметному изменению морфологии поверхности. Так, на поверхности твердого продукта КП-ZnCl₂, полученного при 400 °С, наблюдается большое количество хаотично расположенных тонкоигольчатых частиц, содержащих преимущественно цинк, количество которых заметно уменьшается в образце, полученном при 800 °С. Уменьшение цинксодержащих фрагментов в высокотемпературном образце, по-видимому, вызвано переходом в газовую фазу при температурах выше температуры кипения ZnCl₂ (T=732 °С). Твёрдый продукт, полученный из КП-NiCl₂ при 800 °С, содержит на поверхности огромное число мелких никельсодержащих частиц. Содержание никеля в композите, полученном при 800 °С, составляет 43 мас.% (Доп. материалы рис. S1), что обусловлено тем-

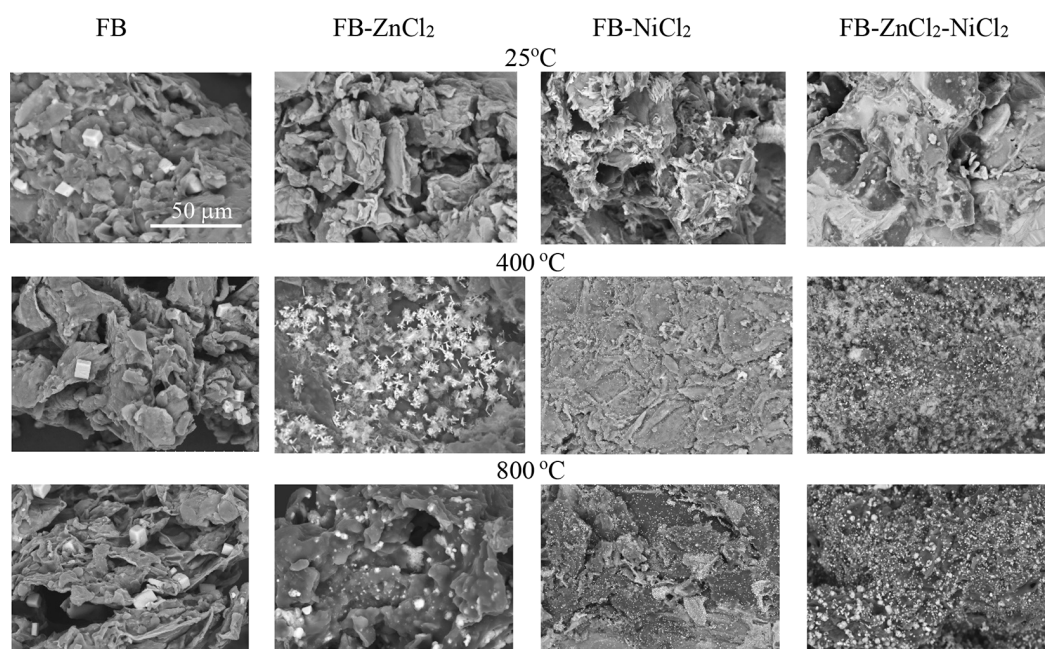


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ-образцов, полученных из исходной и модифицированной коры пихты при различных температурах (съемка при увеличении 50 µм)

Fig. 2. SEM-micrographs of original and modified fir bark at different temperatures (magnification 50 µm)

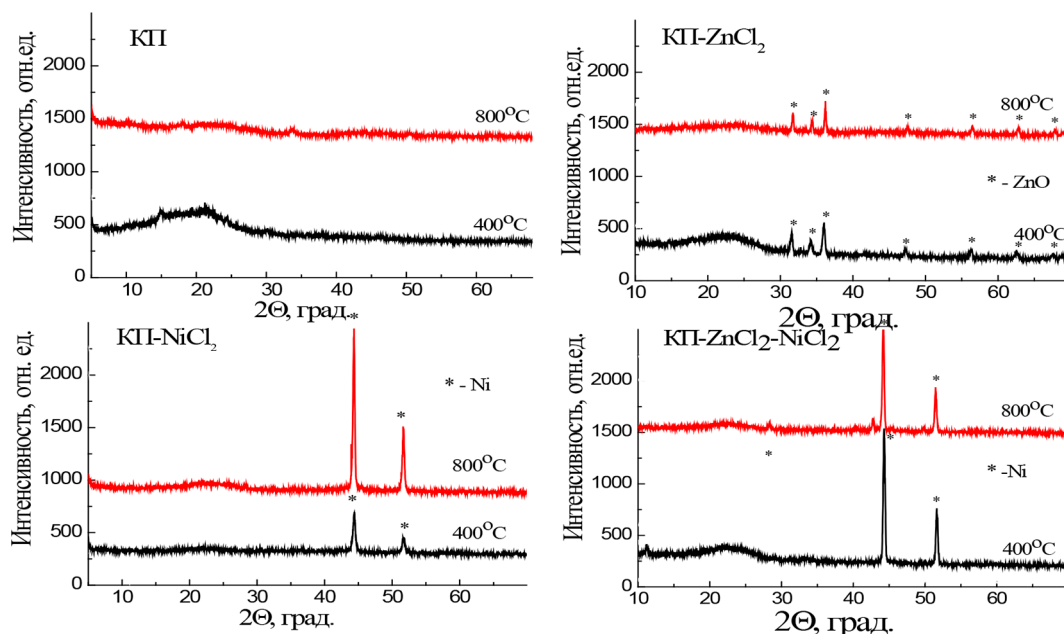


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов, пиролизированных при температурах 400 и 800 °С исходной и модифицированной коры пихты

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the original and modified fir bark pyrolyzed at temperatures of 400 and 800 °C

пературой кипения NiCl_2 , которая составляет $T=973$ °С. Твердый продукт, полученный из $\text{KP-ZnCl}_2\text{-NiCl}_2$, имеет схожий внешний вид, хотя концентрация и размер включений заметно выше, очевидно, это вызвано большим содержанием минеральной составляющей в образце. Данные микроанализа показывают, что низкотемпературный композит из $\text{KP-ZnCl}_2\text{-NiCl}_2$ содержит цинк, а в составе высокотемпературного – цинк практически отсутствует, как и в составе композита, полученного в тех же условиях из KP-NiCl_2 .

Таким образом, морфология поверхности модифицированных образцов заметно меняется с температурой, в отличие от морфологии немодифицированного образца. Добавление соли никеля способствует формированию композита с однородным, мелкодисперсным распределением никельсодержащих включений на поверхности.

Рентгенофазовый анализ углеродных продуктов

Результаты рентгенофазового анализа образцов коры и композитов, полученных при температурах 400 и 800 °С, представлены на рис. 3. Дифракционные картины карбонизатов, полученных из исходной коры, характеризуют в основном изотропную структуру, а слабый галообразный вид спектра в области 20° отражает наличие кристаллоподобных фрагментов. Композиты, полученные из KP-ZnCl_2 , содержат кристаллическую фазу ZnO . На дифрактограмме композитов, полученных из KP-NiCl_2 и $\text{KP-ZnCl}_2\text{-NiCl}_2$, наблюдаются четкие полосы, характерные для структуры металлического никеля. Таким образом, из модифицированной коры получены два металлсодержащих продукта – Ni/C и ZnO/C .

Удельная поверхность углеродного продукта

Удельная поверхность – важная характеристика пористого материала, которая определяет некоторые физико-химические свойства (адсорбция, каталитическая активность, теплопроводность, растворимость). На рис. 4 приведены удельные поверхности (УП) полученных при различных температурах твердых продуктов.

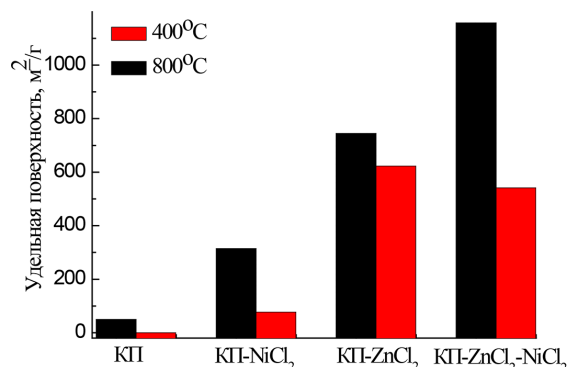


Рис. 4. Удельная поверхность образцов, полученных из исходной и модифицированной коры пихты при разных температурах

Fig. 4. Specific surface area of samples obtained from the original and modified fir bark at different temperatures

Из гистограммы видно, что наименьшую величину УП имеет карбонизат, полученный из немодифицированной коры пихты – 77 м²/г при T=800 °C. Наибольшие величины УП наблюдаются для цинксодержащих образцов, полученных при 400 °C, особенно для карбонизата на основе трехкомпонентной смеси (КП-NiCl₂-ZnCl₂), удельная поверхность которого равна 1160 м²/г. Повышение температуры нагрева цинксодержащих образцов до 800 °C приводит к снижению удельной поверхности, что, очевидно, обусловлено интенсивным протеканием высокотемпературных процессов поликонденсации, в результате которых происходит удаление неупорядоченных структур (дефектов) из углеродной матрицы и схлопывание пор.

Таким образом, добавка хлорида цинка в биомассу коры и последующий пиролиз способствуют синтезу высокопористых материалов с высокими значениями удельной поверхности.

Магнитные свойства твердых продуктов

Никельсодержащие включения приводят к появлению магнитных свойств у углеродных материалов [16, 17]. Действительно, высокотемпературные никельсодержащие образцы демонстрируют магнитный гистерезис, по которому рассчитаны магнитные характеристики (табл. 1).

Твердый продукт, полученный из КП-NiCl₂, характеризуется более высокой намагниченностью, чем твердый продукт из КП-ZnCl₂-NiCl₂, тем не менее оба образца относятся к магнитомягким материалам. Таким образом, модификация коры пихты солями цинка и никеля с последующим пиролизом позволяет получить высокопористый магнитный материал.

Таблица 1. Магнитные свойства твердого продукта, полученного из КП-NiCl₂ и КП-ZnCl₂-NiCl₂ (T=800 °C)Table 1. Magnetic properties of the solid product obtained from FB-NiCl₂ and FB-ZnCl₂-NiCl₂ (T=800 °C)

Характеристики/образец	КП-NiCl ₂	КП -ZnCl ₂ -NiCl ₂
Коэрцитивная сила (Э)	70,0	28,0
Намагниченность насыщения (Гс·см ³ /г)	9,9	7,0
Остаточная намагниченность (Гс·см ³ /г)	1,0	0,2

Анализ жидких продуктов пиролиза

Этанолорастворимая пиролизная жидкость (ПЖ), полученная при разных температурах, представляет собой многокомпонентную органическую смесь. Ввиду её сложного состава идентифицированные соединения были разделены на шесть основных групп: фенол и его гомологи (метил-, этил-, диметил-, триметилфенолы), гваяколы (метил-, этил-, пропилгваякол), нафталины (нафталин, метил-, диметил-, триметил-, тетраметилнафталины), фенантрены (метил-, диметил-, тетраметилфенантрен), карбоновые кислоты (гексадекановая, гептадекановая, октадекановая, нонадекановая и др.) и эфиры карбоновых кислот (этиловые эфиры гексадекановой, гептадекановой и октадекановой кислот). В небольшом количестве также обнаружены фурфурол и его производные, гомологи бензола и тетралина (триметилтетралин), терпеновые соединения и др.

Содержание основных идентифицированных веществ в пиролизной жидкости, полученных из приготовленных образцов, представлено в *Доп. материалах, рис. S2*.

Пиролизная жидкость, полученная из КП, содержит широкий спектр соединений. Основную долю составляют фенолы, метоксифенолы гваяцильного ряда, карбоновые кислоты и эфиры карбоновых кислот. Причем содержание последних в высокотемпературной ПЖ примерно в 5 раз больше, чем в низкотемпературной ПЖ. Жидкие продукты пиролиза, полученные из модифицированной коры пихты, содержат заметно меньше низкомолекулярных соединений по сравнению с ПЖ исходной коры. Так, бионефть, полученная из КП-ZnCl₂, практически не содержит фенолы и метоксифенолы с их гомологами (менее 0,7 отн.%), а состоит в основном из карбоновых кислот (до 35,5 отн.%) с преобладанием гексадекановой кислоты (14,6 отн.%) и гептадекановой кислоты (15,2 отн.%).

Высокотемпературный жидкий продукт, полученный из КП-NiCl₂, содержит в основном эфиры карбоновых кислот (55,1 отн.%). Бионефть, полученная из КП-ZnCl₂-NiCl₂, содержит достаточно большое количество этиловых эфиров карбоновых кислот (29,4 отн.%), а также углеводородов (алкилированных нафталинов, таких как диметил-, триметил-, тетраметилнафталины и др.), содержание которых составляет 14,8 отн.%. Предполагается, что ZnCl₂, как катализатор кислотного типа, увеличивает полярность меж/внутримолекулярных -ОН связей в структуре биомассы, способствуя образованию высокореакционноспособных карбокатионов и, соответственно, высокомолекулярных карбоновых кислот; никель, как металлический катализатор, облегчает перенос атомов водорода и процессы гидрирования ароматических соединений и последующего гидрогенолиза с образованием летучих продуктов, в результате чего

превалирует образование эфиров карбоновых кислот. Кроме того, термокаталитическое превращение КП- ZnCl_2 - NiCl_2 , по-видимому, способствует протеканию гетеролитических процессов гидродеоксигенации с образованием углеводородов (нафталина и его гомологов).

Таким образом, добавки хлоридов цинка и никеля в биомассу коры пихты позволяют создать не только высокопористый продукт с магнитными свойствами, но и получить жидкие продукты, обогащенные жирными кислотами, эфирами жирных кислот и углеводородами, которые могут быть использованы в качестве моющих средств, растворителей, смазочных масел, пластификаторов и т.д. В работах [23, 24] отмечена возможность использования бионефти с высоким содержанием жирных кислот как природных пестицидов для решения проблемы загрязнения окружающей среды пестицидами.

Заключение

Показана возможность одновременного получения ценных жидких и твердых продуктов из опилок коры пихты методом ее модификации хлоридами цинка и/или никеля с последующим пиролизом. Добавление хлорида цинка способствует образованию высокопористого композита ZnO/C с удельной поверхностью до $770 \text{ м}^2/\text{г}$. Смесь хлорида никеля с опилками коры приводит к образованию пористого композита Ni/C с магнитными свойствами. Модификация опилок двумя реагентами (ZnCl_2 и NiCl_2) приводит к получению твердого продукта с высокой удельной поверхностью ($1160 \text{ м}^2/\text{г}$) и магнитными свойствами.

Пиролиз модифицированной коры приводит к обогащению жидких продуктов карбоновыми кислотами и эфирами карбоновых кислот, которые являются ценными органическими веществами. Содержание карбоновых кислот в пиролизной жидкости заметно увеличивается при использовании коры с хлоридом цинка, а доля эфиров карбоновых кислот заметно растет при пиролизе коры с хлоридом никеля. Установлено, что жидкие продукты, полученные из КП- ZnCl_2 - NiCl_2 , содержат наибольшее количество углеводородов – нафталина и его производных, до 24 отн.%. Каталитическое действие добавок в составе композитов на процесс пиролиза коры пихты обусловлено наличием каталитически активных центров: кислотных льюсовского типа у ZnO и металлических у Ni .

Благодарность

Авторы выражают благодарность и глубокую признательность вед. инженеру Бондаренко Г. Н. за помощь в проведении рентгенофазового анализа и идентификации состава исследуемых материалов.

Дополнительные материалы / Application



Список литературы / References

- [1] Volodin V. V., Shubakov A. A., Volodina S. O., Shergina N. N., Vasilov R. G. Trends in the development of methods of disposal of bark and bar-wood waste of long-term storage (review article). *Agricultural Science Euro-North-East*. 2022. Vol. 23(5). P. 611–632. <https://doi.org/10.30766/2072-9081.2022.23.5.611-632>
- [2] Pásztor Z., Mohácsiné I. R., Gorbacheva G., Börcsök Z. The utilization of tree bark. *BioResources*. 2016. Vol. 11(3). P. 7859–7888. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/the-utilization-of-tree-bark>
- [3] Fedorov V. S., Ryazanova T. V. Review bark of Siberian conifers: composition, use, and processing to extract tannin. *Forests*. 2021. Vol. 12:1043. P. 1–16. <https://doi.org/10.3390/f12081043>
- [4] Varma A. K., Shankar R., Mondal R. A review on pyrolysis of biomass and the impacts of operating conditions on product yield, quality, and upgradation. Recent advancements in biofuels and bioenergy utilization. *Springer Nature Singapore Pte Ltd*. 2018. P. 227–259. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1307-3_10
- [5] Saad A. El-Sayed. Chemical products yielded from different pyrolysis processes of rice waste residues: a comprehensive review. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2025. Vol. 15. P. 20615–20655. <https://doi.org/10.1007/s13399-025-06624-3>
- [6] David K., Ben H., Muzzy J., Feik C., Iisa K., Ragauskas A. Chemical characterization and water content determination of bio-oils obtained from various biomass species using ³¹P NMR spectroscopy. *Biofuels*. 2012. Vol. 3. P. 123–128. <https://doi.org/10.4155/bfs.12.1>
- [7] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. 2006. Elsevier Ltd., Oxford. 536p. DOI:10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4
- [8] Manmeen A., Kongjan P., Palamanit A., Jariyaboon R. Biochar and pyrolysis liquid production from durian peel by using slow pyrolysis process: Regression analysis, characterization, and economic assessment. *Industrial Crops and Products*. 2023. Vol. 203(1). P. 117162. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117162>
- [9] Marzeddu S., Décima M. A., Camilli L., Bracciale M. P., Genova V., Paglia L., Marra F., Damizia M., Stoller M., Chiavola A. Physical-chemical characterization of different carbon-based sorbents for environmental applications. *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 7162. <https://doi.org/10.3390/ma15207162>
- [10] Zadeh Z. E., Abdulkhani A., Saha B. A comparative production and characterisation of fast pyrolysis bio-oil from Populus and Spruce woods. *Energy*. 2021. Vol. 214(1). P. 118930. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118930>
- [11] Pattnaik F., Patra P. R., Okolie J. A., Nanda S., Dalai A. K., Naik S. A review of thermocatalytic conversion of biogenic wastes into crude biofuels and biochemical precursors. *Fuel*. 2022. Vol. 320. P. 123857. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123857>
- [12] Akhwater M. Review: Electrochemical biosensors based on ZnO nanostructures. *J. of Pure&Applied Sciences*. 2023. Vol. 22(1). P. 22–40. DOI:10.51984/jopas.v22i1.1456
- [13] Guetteche Y., Bordjiba T., Bouguerne B., Nabati Z., Mahmoudi O., Lemzademi A. Development of composite material based on porous microfibrillar carbon and zinc oxide for energy storage application. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2017. Vol. 12. P. 1874–1884. doi: 10.20964/2017.03.37

- [14] Tsyganova S.I., Bondarenko G.N., Fetisova O. Yu. Energy storage in carbon materials synthesized from fir bark modified with graphite and zinc chlorine. *Wood Science and Technology*. 2021. Vol. 55. P. 1123–1134. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01298-2>
- [15] Banerjee A., Gokhale R., Bhatnagar S., Jog J., Bhardwaj M., Lefez B. MOF derived porous carbon-Fe₃O₄ nanocomposite as a high performance, recyclable environmental superadsorbent. *J. of Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 19694–9699. DOI:10.1039/C2JM33798
- [16] Bordun I., Chwastek K., Całus D., Chabecki P., Ivashchyshyn F., Kohut Z., Borysiuk A., Kulyk Y. Comparison of structure and magnetic properties of Ni/C composites synthesized from wheat straw by different methods. *Appl. Sci.* 2021. Vol. 11. P. 10031. <https://doi.org/10.3390/app112110031>
- [17] Tsyganova S.I., Fetisova O. Yu., Mazurova E. N., Taran O. P., Kuznetsov B. N. Synthesis and properties of magnetically susceptible porous carbon materials based on hydrolysis lignin modified with ZnCl₂ and FeCl₃. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2022. Vol. 95(3). P. 408–416. DOI: 10.1134/S1070427222030107
- [18] Wang W., Liu Y., Wang Y., Liu L., Hu C. Effect of nickel salts on the production of biochar derived from alkali lignin: properties and applications. *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 341. P. 125876. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125876>
- [19] Sen U., Esteves B., Pereira H. Pyrolysis and extraction of bark in a biorefineries context: A Critical review. *Energies*. 2023. Vol. 16. P. 4848. <https://doi.org/10.3390/en16134848>
- [20] Velvizhi G., Balakumar K., Shetti N. P., Ahmad E., Pant K. K., Aminabhavi T. M. Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: paving a path towards circular economy. *Bioresource Technology*. 2023. Vol. 343. P. 126151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126151>
- [21] Ben H., Wu Z., Han G., Jiang W., Ragauskas A. Pyrolytic behavior of major biomass components in waste biomass. *Polymers*. 2019. Vol. 11(324). P. 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym11020324>
- [22] Великанов Д. А. Автоматизированный вибрационный магнитометр с электромагнитом Паузи. *Вестник СибГТУ*. 2014. Т. 1(53). С. 147–154.
- [23] Zabelkin S., Grachev A., Fayzrakhmanova G., Makarov A., Bashkirov V. Application of the water-insoluble pyrolysis oil fraction as an organic binder. *Constr. Build. Mater.* 2016. Vol. 102. P. 59–64. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.10.164
- [24] Mattos C., Veloso M., Romeiro G. Folly E Biocidal applications trends of bio-oils from pyrolysis: Characterization of several conditions and biomass, a review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2019. Vol. 139. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.02>