

ISSN 2415-7058

# Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ  
ЖУРНАЛ  
*Основан  
в 1997 году*

---

*Серия А*  
**Естественные  
науки**

---

**1/2021**

---

**Редакционная коллегия журнала «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки»**

**Главный редактор** – д-р физ.-мат. наук, проф. **С.В. Беспалова**.

**Зам. главного редактора** – д-р биол. наук, проф. **О.С. Горецкий**.

**Ответственный секретарь** – канд. физ.-мат. наук **М.В. Фоменко**.

**Члены редколлегии:** д-р хим. наук, проф. **А.С. Алемасова**; канд. хим. наук, доц. **А.В. Белый**; доктор философии, профессор **С.В. Белый** (Тройский университет, США); д-р физ.-мат. наук, проф. **Вал.В. Волчков**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вит.В. Волчков**; д-р биол. наук, проф. **А.З. Глухов**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.С. Гольцев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Г.В. Горр**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Данилов**; д-р физ.-мат. наук, проф., акад. НАН Беларуси **С.А. Жданок** (Беларусь); д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р физ.-мат. наук, доц. **С.А. Мельник** (Крымский федеральный университет, РФ); д-р физ.-мат. наук, проф. **А.Г. Милославский**; д-р хим. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р физ.-мат. наук, доц. **И.А. Моисеенко**; д-р биол. наук, проф. **В.И. Соболев** (Крымский федеральный университет, РФ); д-р техн. наук, проф. **В.И. Сторожев**; д-р физ.-мат. наук, д-р техн. наук, проф. **В.К. Толстых**; д-р хим. наук, проф. **Т.Г. Тюрина**; д-р биол. наук, проф. **Н.Н. Ярошенко**.

**The Editorial Board of the journal “Bulletin of Donetsk National University. Series A: Natural Sciences”**

**The Editor-in-Chief** – Dr. of phys. and math., prof. **S.V. Bespalova**.

**The Deputy of the Editor-in-Chief** – Dr. of biol., prof. **O.S. Goretskii**.

**Executive Secretary** – Cand. of phys. and math. **M.V. Fomenko**.

**The Members of the Editorial Board:** Dr. of chem., prof. **A.S. Alemasova**; Cand. of chem., docent **A.V. Belyj**; Dr of Philosophy, prof. **S.V. Belyi** (Troy University, USA); Dr. of phys. and math., prof. **Val.V. Volchkov**; Dr. of phys. and math., prof. **Vit.V. Volchkov**; Dr. of biol., prof. **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.S. Goltsev**; Dr. of phys. and math., prof. **G.V. Gorr**; Dr. of tech., prof. **V.V. Danilov**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Zhdanok** (Belarus); Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of phys. and math., docent **S.A. Melnik** (Crimean Federal University, Russian Federation); Dr. of phys. and math., prof. **A.G. Miloslavsky**; Dr. of chem., prof. **V.M. Mikhal'chuk**; Dr. of phys. and math., docent **I.A. Moiseyenko**; Dr. of biol., prof. **V.I. Sobolev** (Crimean Federal University, Russian Federation); Dr. of tech., prof. **V.I. Storozhev**; Dr. of phys. and math., Dr. of tech., prof. **V.K. Tolstykh**; Dr. of chem., prof. **T.G. Tyurina**; Dr. of biol., prof. **N.N. Jaroshenko**.

**Адрес редакции:** ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, ДНР, 83001

**Тел:** (062) 302-92-56, 302-09-92.

**E-mail:** vestnikdonnu\_a@mail.ru **URL:** <http://donnu.ru/vestnikA>

Научный журнал «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» включен в **Перечень** рецензируемых научных изданий, в которых могут быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук (приказы МОН ДНР № 1134 от 01.11.2016 г. и № 1468 от 26.12.2017 г.) по следующим группам научных специальностей: 01.01.00 – Математика; 01.02.00 – Механика; 01.04.00 – Физика; 02.00.00 – Химические науки; 03.02.00 – Общая биология.

Журнал включен в перечень **РИНЦ** (Лицензионный договор № 378-06/2016 от 24.06.2016 г.). Информация о статьях отражается в Реферативном журнале и Базах данных **ВИНИТИ РАН** (договор о сотрудничестве от 11.04.2011 г.).

*Печатается по решению Ученого совета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
Протокол № 1 от 26.02.2021 г.*

**СОДЕРЖАНИЕ**

*Химические науки*

Жизненный и творческий путь академика Л.М. Литвиненко (к 100-летию со дня рождения)	5
<i>Алемасова А.С., Жебура А.В.</i> Комплексообразующие модификаторы на основе комплексонов железа(III), никеля(II), меди(II) в атомно-абсорбционном анализе	9
<i>Бахтин С.Г., Синельникова М.А., Тюрина Т.Г., Бордюг Д.Д.</i> ЯМР-спектроскопический мониторинг кислотно-основных и нуклеофильно-электрофильных взаимодействий в системе «оксиран – протонодонор – третичный амин»	17
<i>Белюсова Е.Е., Пойманова Е.Ю., Хомутова Е.В., Кравченко В.В., Чебышев К.А.</i> Изополимолибдаты гадолиния. Синтез из водно-диметилформамидных растворов и идентификация солей	27
<i>Белый А.В., Белая Н.И., Тихонова Г.А.</i> Связь «дескриптор – активность» в реакции флавоноидов с цианоизопропанпероксидами	38
<i>Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Глазунова В.А.</i> Изучение влияния мощности микроволновой обработки на синтез и структуру гибридных углеродных наноматериалов	46
<i>Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.</i> Влияние природы полярной головной группы и мостикового звена димерных катионных ПАВ на мицеллярные эффекты в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната	52
<i>Игнатов А.В., Дидоренко Е.Г., Чебышев К.А., Яблочкова Н.В., Жегайло А.О.</i> Изоморфное замещение свинца самарием в структуре $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$	62
<i>Кравченко В.В., Алемасова Н.В., Зозуля М.А., Сухова С.Р., Прокопьева Л.А., Носолев И.К., Савоськин М.В.</i> Получение активированного антрацита методом парогазовой активации в плотном слое	70
<i>Крюк Т.В., Тюрина Т.Г., Кудрявцева Т.А.</i> Спектрофотометрическое определение цефалоспориновых антибиотиков III поколения по реакции с $\text{Cu}(\text{II})$	78
<i>Лозинский Н.С., Мороз Я.А.</i> Влияние органических связующих на процессы формирования и электрофизические свойства рутениевых резисторов	83
<i>Ломов Д.А., Абрамянц М.Г., Пащенко А.А.</i> Синтез и компьютерное моделирование производных деазапуринов как перспективных ингибиторов фосфодиастераз	93
<i>Лыга Р.И., Михальчук В.М.</i> Композитные эпоксидно-титаноксидные покрытия для антикоррозионной защиты алюминиевого сплава Д16	100

<i>Любимова А.К., Лобачев В.Л., Безбожная Т.В.</i> Кинетика и механизм окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в системе вода – ацетонитрил	113
<i>Мерзликина М.А., Никитенко Д.В.</i> Катализ иодидными комплексами Pt <sup>II</sup> реакций кросс-электрофильного C–C сочетания	120
<i>Муратов А.В., Войташ А.А., Попов В.Ю., Матвеева Д.И., Берестнева Ю.В., Ракиша Е.В., Ересько А.Б.</i> ЯМР <sup>1</sup> H и <sup>13</sup> C спектры 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]ацетамида: эксперимент и молекулярное моделирование	126
<i>Никитенко Д.В.</i> Каталитические превращения ацетиленов в системе «механоактивированная соль K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub> OH»	133
<i>Одарюк В.В., Одарюк И.Д.</i> Редокс-потенциалы 4 (3,4-дигидроксифенил)тиазолов и хемилюминесценция при их окислении в водно-щелочной среде	139
<i>Ракиша Е.В., Давыдова А.А., Осолкова О.Н., Сухов П.В., Гнатовская В.В., Глазунова В.А., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Берестнева Ю.В., Савоськин М.В.</i> Углеродные наночастицы на основе соединения соинтеркалирования нитрата графита с муравьиной кислотой	148
<i>Тюрина Т.Г., Крюк Т.В., Кудрявцева Т.А., Завязкина Т.И., Романенко Н.А.</i> Получение и свойства пленочных материалов на основе картофельного крахмала и органических кислот	154
<i>Хилько С.Л., Шелест В.С., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Рогатко М.И., Хилько А.С.</i> Механохимический синтез этоксиаминогуминовых кислот в вибрационном аппарате	160
<i>Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И.</i> Изоморфное замещение неодима свинцом в молибдате Nd <sub>14</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>45</sub>	166
<i>Шевчук Н.О., Тюрина Т.Г.</i> Изучение взаимодействия противовирусного препарата ацикловира с сополимером малеинового ангидрида и поли-4-винилпиридином	173
<i>Щетина Н.Д., Рокун А.Н., Алемасова А.С., Мысник И.В., Удодов И.А.</i> Вещественный анализ меди в микроудобрении на основе ее комплексоната	179

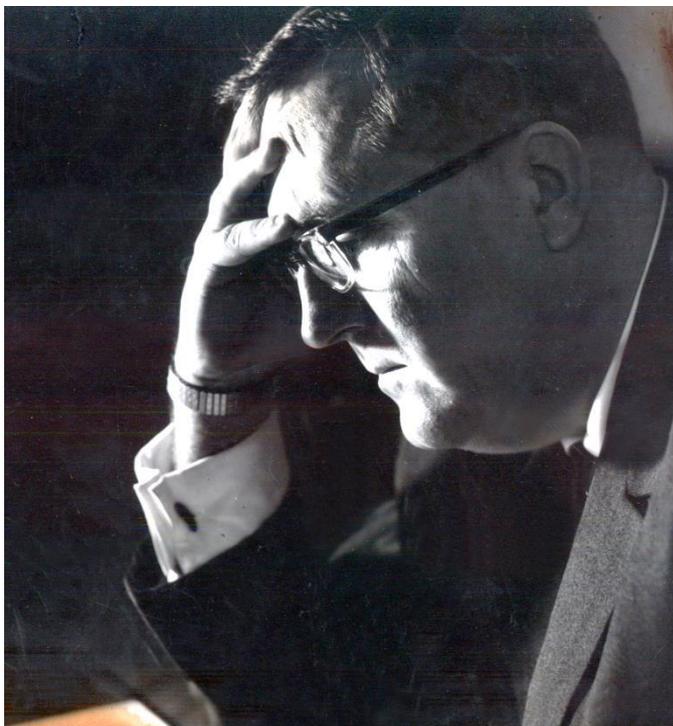
**CONTENTS**

***Chemical sciences***

The life and career of Academician LM Litvinenko (on the 100th anniversary of his birth)	5
<i>Alemasova A.S., Zhebura A.V.</i> Metal complex modifiers based on Iron (III), Nickel (II), Copper (II) complexonates in atomic absorption analysis	9
<i>Bakhtin S.G., Sinel'nikova M.A., Tyurina T.G., Bordyug D.D.</i> NMR spectroscopic monitoring of acid-base and nucleophile-electrophile interactions in the "oxirane – proton donor – tertiary amine" system	17
<i>Belousova Ye.Ye., Poimanova Ye.Yu., Khomutova Ye.V., Kravchenko V.V., Chebyshev K.A.</i> Isopolymolybdates of gadolinium from aqueous-dimethylformamide solutions and identification of salts	27
<i>Belyj A.V., Belaya N.I., Tikhonova G.A.</i> Relationship "descriptor – activity" in the reaction of flavonoids with cyanoisopropanperoxyes	38
<i>Zaritovsky A.N., Kotenko E.N., Glazunova V.A.</i> Study of the effect of microwave processing power on the synthesis and structure of hybrid carbon nanomaterials	46
<i>Zubareva T.M., Belousova I.A., Razumova N.G., Panchenko B.V., Prokop'eva T.M., Mikhailov V.A.</i> Influence of the nature of polar head group and spacer unit of dimeric cationic surfactants on micellar effects in alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphonate	52
<i>Ignatov A.V., Didorenko E.G., Chebyshev K.A., Yablochkova N.V., Zhegailo A.O.</i> Isomorphous substitution of lead on samarium in the structure $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$	62
<i>Kravchenko V.V., Alemasova N.V., Zozulya M.A., S Sukhova.R., Prokofieva L.A., Nosolev I.K., Savoskin M.V.</i> Obtaining of activated anthracite using steam activation method in a dense layer	70
<i>Kryuk T.V., Tyurina T.G., Kudryavtseva T.A.</i> Spectrophotometric analysis of third-generation cephalosporin antibiotics by reaction with Cu (II)	78
<i>Lozynskyy M.S., Moroz Y.A.</i> Influence of organic binders on the formation processes and electrophysical properties of ruthenium resistors	83
<i>Lomov D.A., Abramyants M.G., Pashchenko A.A.</i> Synthesis and computer simulation of deasapurine derivatives as prospective phosphodiesterase inhibitors	93
<i>Lyga R.I., Mikhal'chuk V.M.</i> Composite epoxy-titania coatings for anti-corrosion protection of D16 aluminum alloy	100
<i>Liubymova A.K., Bezbozhnaya T.V., Lobachev V.L.</i> Kinetics and mechanism of diethyl sulfide oxidation by hydrogen peroxide in the water – acetonitrile system	113

<i>Merzlikina M.A., Nikitenko D.V.</i> Catalysis of cross-electrophilic C–C coupling by Pt <sup>II</sup> iodide complexes	120
<i>Muratov A.V., Voitash A.A., Popov V.Yu., Matveeva D.I., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Eresko A.B.</i> NMR <sup>1</sup> H and <sup>13</sup> C spectra of the 2-[2-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -benzimidazol-1-yl]acetamide: experiment and molecular modelling	126
<i>Nikitenko D.V.</i> Catalytic conversions of acetylene in the system «mechanically pre-activated salt K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> – C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub> OH»	133
<i>Odariuk V.V., Odariuk I.D.</i> Redox potential of 4-(3',4'-dihydroxyphenyl)thiazole and chemiluminescence during their oxidation in aqueous-alkaline medium	139
<i>Raksha E.V., Davydova A.A., Oskolkova O.N., Sukhov P.V., Gnatovskaya V.V., Glazunova V.A., Volkova G.K., Burkhovetskij V.V., Berestneva Yu.V., Savoskin M.V.</i> Carbon nanoparticles on the base of graphite nitrate coinarcation compound with formic acid	148
<i>Tyurina T.G., Kryuk T.V., Kudryavtseva T.A., Zavyazkina T.I., Romanenko N.A.</i> Preparation and properties of film materials based on potato starch and organic acids	154
<i>Khil'ko S.L., Shelest V.S., Makarova R.A., Semenova R.G., Rogatko M.I., Khil'ko A.S.</i> Mechanochemical synthesis of ethoxyaminohumic acids in a vibrating apparatus	160
<i>Chebyshev K.A., Get'man E.I., Ignatov A.V., Pasechnik L.V., Selikova N.I.</i> Isomorfous substitution of neodymium by lead in Nd <sub>14</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>45</sub>	166
<i>Shevchuk N.O., Tyurina T.G.</i> Study of the interaction between antiviral drug aciclovir and the maleic anhydride copolymer and poly-4-vinylpyridine	173
<i>Shchepina N.D., Rokun A.N., Alemasova A.S., Mysnyk I.V., Udodov I.A.</i> Copper speciation analysis in micronutrient fertilizers based on its complexonate	179

## ЖИЗНЕННЫЙ И ТВОРЧЕСКИЙ ПУТЬ АКАДЕМИКА Л.М. ЛИТВИНЕНКО (К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



Академик Л.М. Литвиненко

**Леонид Михайлович Литвиненко** – известный ученый в области физико-органической химии, доктор химических наук, профессор, академик АН УССР, лауреат премии имени Л.В. Писаржевского (1969 г.) и посмертно (в составе авторского коллектива) – Государственной премии Украины (1993 г.). Он принадлежит к замечательной плеяде химиков-органиков, заложивших основы новой области химической науки – физической органической химии. **Л.М. Литвиненко** является одним из создателей в СССР нового направления – гомогенного органического катализа. Его оригинальные труды по кинетике и механизмам органических реакций, гомогенному катализу и

реакционной способности органических соединений признаны во всем мире за большой вклад в развитие теоретических представлений органической химии.

**Л.М. Литвиненко** родился 12 января 1921 г. в г. Таганроге. В 1939 г. поступил в Ленинградский индустриальный институт. После тяжелого ранения на фронте в 1941 г. его демобилизуют из армии, и в 1942 г. он поступает в Украинский объединенный университет в г. Кызыл-Орда, который был эвакуирован в г. Харьков в 1944 г. В 1947 г. **Л.М. Литвиненко** окончил химический факультет Харьковского государственного университета, а в 1950 г. – аспирантуру по специальности «органическая химия» на кафедре проф. Е.С. Хотинского.

В 1951 г. **Л.М. Литвиненко** защищает кандидатскую диссертацию на тему: «Исследование в области серу- и азотсодержащих производных глюкозы» (руководитель – доцент М.Х. Глузман). С 1950 г. он исполняет обязанности ассистента кафедры органической химии Харьковского университета, через два года занимает должность доцента. Уже в 1954 г. выходит первая публикация из цикла работ под рубрикой «Пространственное строение и реакционная способность». Важным результатом этих работ является открытие нового структурного эффекта в органической химии: положительного мостикового эффекта – явления повышенной проводимости электронного влияния заместителей в биядерных ароматических системах с гетероатомом между ядрами. В 1958 г. в печати появляется новая серия работ **Л.М. Литвиненко** под рубрикой «Среда и реакционная способность», положившая начало многолетним исследованиям в области гомогенного органического катализа. Основным объектом были выбраны реакции ацильного переноса,

катализируемые органическими соединениями кислотной-основной (нуклеофильно-электрофильной) природы в неводных средах, представляющие, помимо всего прочего, большой интерес как простейшие модели ряда биохимических процессов. Уже в первых работах этой серии был обнаружен бифункциональный катализ, иллюстрирующий высокую эффективность и специфичность действия органических катализаторов, в молекулах которых содержатся нуклеофильная и электрофильная группировки, комплементарные образуемому из реагентов активированному комплексу.

С 1959 г. **Л.М. Литвиненко** – заведующий кафедрой технической химии. По его инициативе в 1963 г. кафедра технической химии переименована в кафедру органического катализа и кинетики. Здесь под его руководством начинает работать группа молодых сотрудников, аспирантов и студентов.

В 1961 г. **Л.М. Литвиненко** защищает докторскую диссертацию на тему «Кинетика реакций ацилирования и некоторые вопросы реакционной способности», в 1962 г. ему присваивают звание профессора.

В 1964 г. **Л.М. Литвиненко** получает предложение Президиума АН УССР на работу в открывающийся тогда Донецкий научный центр АН УССР (ДНЦ). Избрание **Л.М. Литвиненко** членом Академии АН УССР (1965 г.) совпало с его переездом в г. Донецк. В 1965 г. **Л.М. Литвиненко** избирают Академиком АН УССР. При его непосредственном участии был организован Донецкий государственный университет (ДонГУ). Он стал его первым ректором (1965–1968 гг.). На химическом факультете университета по его инициативе и при активной поддержке была сразу же образована кафедра органической химии, а впоследствии и кафедра биологической химии, коллективы которых работали под научным руководством **Л.М. Литвиненко**. Впоследствии на химическом факультете было создано шесть кафедр: неорганической, аналитической, органической, физической, биологической химии и углехимии. До 1968 г. **Л.М. Литвиненко** был заведующим кафедрой органической химии и до конца своей жизни оставался профессором этой кафедры.

Еще работая в ДонГУ, **Л.М. Литвиненко** уделял большое внимание развитию исследований в руководимом им отделе органического катализа и кинетики сектора химии ДФТИ АН УССР. В 1967 г. сектор химии ДФТИ АН УССР был преобразован в Донецкое отделение физико-органической химии Института физической химии АН УССР (ДОФОХ ИФХ АН УССР). В 1968 г. по своей просьбе **Л.М. Литвиненко** был освобожден от обязанностей ректора ДонГУ и переведен на должность директора ДОФОХ ИФХ АН УССР.

В марте 1970 г. **Л.М. Литвиненко** избирается членом Президиума АН УССР, а примерно через год назначается председателем ДНЦ, который он возглавлял до 1978 г. Работая в системе АН УССР, он активно способствовал созданию в Донецке коллектива химиков, способных решать сложные и актуальные химические проблемы в области углехимии, имеющие важное значение для экономики Донбасса и страны. С этой целью в ДОФОХ ИФХ АН УССР были приглашены академик АН УССР Р.В.Кучер и члены-корреспонденты АН УССР С.Н.Баранов и Е.С.Рудаков. В 1975 г. на базе ДОФОХ ИФХ АН УССР был организован Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР (ИнФОУ). **Л.М. Литвиненко** стал первым директором Института, который он возглавлял до последних дней своей жизни (1983 г.).

После организации ИнФОУ АН УССР, его Опытного производства, строительства и освоения нового корпуса Институт становится одним из признанных научных центров страны в области гомогенного катализа и механизмов реакций. В этот

момент отчетливо определились несколько основных направлений работы Института, направленных на решение практических задач региона: гомогенный органический катализ, механизмы органических реакций, получение жидкого топлива из угля, поиск методов ферментативного окисления угля, создание эффективной технологии переработки каменноугольной смолы.



Академики Б.Е. Патон (в центре), Л.М. Литвиненко (второй слева) и А.А. Галкин (справа) осматривают строительство Донецкого научного центра

В последние годы жизни **Л.М. Литвиненко** начинает обобщать свои научные результаты в области гомогенного органического катализа. В 1981 году выходит монография «Органические катализаторы и гомогенный катализ» (совместно с Н.М. Олейником). Вторая монография из этой серии – «Механизм действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ» вышла уже после смерти автора. Третья из задуманных **Л.М. Литвиненко** монографий «Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ» была написана и опубликована уже после его смерти учениками В.А. Савёловой и Н.М. Олейником (1990 г.). Изложенные в этих монографиях результаты составляют неотъемлемую часть современной теории гомогенного катализа, используются в биоорганической химии, в первую очередь в таких ее разделах как ферментативный катализ и катализ антителами.

За цикл работ по теории реакций нуклеофильного замещения и органического катализа **Л.М. Литвиненко** удостоен премии имени Л.В. Писаржевского (1969 г.) и посмертно (в составе авторского коллектива) – Государственной премии Украины

(1993 г.). Им опубликовано более 450 научных статей, он является автором 40 изобретений, большинство из которых внедрено в производство.

Многие идеи **Л.М. Литвиненко** еще при его жизни были реализованы на практике: в лабораториях и на Опытном производстве ИнФОУ, на химических предприятиях Донбасса.

За большой вклад в развитие химической науки в Донбассе и подготовку научных кадров **Л.М. Литвиненко** в 1971 г. награжден Орденом Трудового Красного Знамени, а в 1981 г. – Орденом Октябрьской Революции. Также его заслуги отмечены 7 медалями, в том числе медалью «За отвагу».

26 октября 1983 г. трагически оборвалась жизнь **Л.М. Литвиненко**. Все, кто знал лично **Леонида Михайловича**, могут сказать, что он был не только выдающимся ученым, но и очень добрым, мудрым и порядочным человеком. **Леонид Михайлович** был человеком щедрой души, легко делился своими знаниями и опытом с теми, кто работал с ним рядом.

Для увековечивания памяти **Л.М. Литвиненко** в ИнФОУ открыт музей, посвященный его жизни и творческой деятельности, в сквере перед Институтом установлена памятная стела и заложена аллея в его честь.

*Савоськин М.В., Лобачев В.Л.*

УДК 543.422:541.49

**МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ  
КОМПЛЕКСОНАТОВ ЖЕЛЕЗА(III), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II)  
В АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ АНАЛИЗЕ**

© 2021. А.С. Алемасова, А.В. Жебура

В настоящей работе исследованы закономерности выбора и оценена эффективность металлокомплексных химических модификаторов – комплексонатов железа(III), никеля(II), меди(II) – при электротермическом атомно-абсорбционном определении кадмия, сурьмы, бериллия в сравнении с палладий-магниевым модификатором  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

**Ключевые слова:** электротермический атомно-абсорбционный метод, металлокомплексные модификаторы, комплексонаты металлов

**Введение.** Химические модификаторы позволяют значительно улучшить точность результатов электротермического атомно-абсорбционного спектроскопического (ЭТААС) определения микроколичеств элементов в сложных многокомпонентных объектах [1–5].

Среди множества предположенных на сегодняшний день модификаторов относительно мало изучены смешанные и металлокомплексные модификаторы, отсутствуют теоретические основы их выбора. В то же время ряд работ указывают на высокую эффективность таких модификаторов при устранении матричных помех. Так, описано успешное применение смесей Fe(III) с аскорбиновой кислотой [6],  $\text{PdCl}_2$  с лимонной кислотой [7], Ni(II), Sr(II),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и ЭДТА [8],  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  с аскорбиновой кислотой [9] и другие. В смешанных модификаторах органическая добавка выполняет роль восстановителя, т.к. в окислительных матрицах неорганический модификатор не всегда эффективен. Очевидно, этот фактор будет действенным также и для металлокомплексных модификаторов, к тому же восстановление металлов из комплексов с органическими лигандами будет проходить при более низких температурах, чем из неорганических соединений.

Под металлокомплексными модификаторами понимают хелаты металлов (Cu, Ni, Fe, Pd и др.) с органическими лигандами, содержащими N,S,O-донорные атомы. Теоретические основы выбора и механизм их действия разработаны недостаточно, при том, что они проявляют толерантность к сложным матрицам, сравнимую с лучшими прототипами при более низком фоновом поглощении и значительно меньшей концентрации [10]. Например, палладийкомплексные модификаторы эффективнее неорганических палладиевых модификаторов в окислительных матрицах, а также при ЭТААС анализе экстрактов [11].

**Постановка задачи.** Ранее на модельных модификаторах – комплексах Fe(III), Ni(II), Bi(III), Sn(IV), Mn(II) с лигандом N,N'-этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевой солью ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ ) было исследовано влияние устойчивости комплексонатов в растворе на эффективность действия модификатора [12]. Однако не установлено влияние термической стабильности металлокомплексных модификаторов и характера их пиролиза на способность устранять матричные помехи. Ранее эти характеристики были изучены для органических комплексообразующих модификаторов [13].

Целью данной работы являлось исследование закономерностей модификации высокотемпературных процессов атомизации легко- и среднелетучих некарбидообразующих элементов с использованием металлокомплексных модификаторов – комплексонатов Fe(III), Ni(II) и Cu(II).

**Экспериментальная часть.** В качестве определяемых элементов (аналитов) исследовали Cd, Sb, Be, отличающиеся термодимическими свойствами и поведением в графитовой печи. Кадмий не образует термостойкие карбиды, но имеет летучие и сравнительно прочные оксиды с энергией диссоциации меньше 650 кДж/моль. Сурьма склонна к образованию в газовой фазе графитовой печи большого числа сравнительно прочных соединений. Бериллий относится к труднолетучим карбидообразующим элементам.

Для приготовления растворов исследуемых металлов использовали стандартные образцы состава водных растворов ионов металлов. Рабочие концентрации Cd(II), Sb(III), Be(II) соответствовали максимальной точности измерения абсорбционного сигнала. Комплексонаты металлов-модификаторов выделяли в твердом виде по [14] путем растворения стехиометрического количества комплексона III Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ЭДТА в растворе соли соответствующего металла при оптимальном pH (контроль проводили на pH-метре И-160МИ), последующем выпаривании растворителя и высушивании на воздухе.

Использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр Сатурн-3 с электротермическим атомизатором серии Графит и источниками резонансного излучения лампами с полым катодом (Be ЛСП-1; Cd ЛТ 6М) и высокочастотными безэлектродными лампами (Sb ВСБ-2). Измерения проводили по однолучевой схеме с D<sub>2</sub>-корректором. Нагрев атомизатора осуществляли по трехстадийной программе: сушка при 105–110 °С; температура пиролиза варьировалась в диапазоне 800–2000 °С; атомизация при 2100–2400 °С. Использовали графитовые печи и платформы с пиролитическим покрытием. Интегральную величину абсорбционности измеряли на резонансных линиях 217,6; 234,9; 217,6 нм для Cd, Be и Sb соответственно.

ИК-спектры выделенных комплексонатов Fe(III), Ni(II) и Cu(II) регистрировали в твердой фазе в таблетках KBr на спектрометре Specord 75IR. Термические характеристики комплексонатов исследовали термогравиметрическим методом на дериватографе Q-1500 в режиме линейного повышения температуры в диапазоне 20–950 °С (5 °С/мин) в платиновом тигле в потоке аргона.

Массовую долю воды в выделенных комплексонатах определяли гравиметрическим методом после высушивания до постоянной массы при 110 °С. Массовую долю металла-модификатора определяли атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух после разрушения комплексоната раствором HNO<sub>3</sub> (1:1). Характеристики металлокомплексных модификаторов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики синтезированных металлокомплексных модификаторов

Модификатор	Условия синтеза	Цвет	Массовая доля воды, %		Массовая доля металла-модификатора, %	
			найдено	рассчитано	найдено	рассчитано
Комплексонат железа(III) FeH <sub>2</sub> ЭДТА·H <sub>2</sub> O	pH = 1	желто-коричневый	5,02	4,96	15,57	15,38
Комплексонат никеля(II) NiH <sub>2</sub> ЭДТА·H <sub>2</sub> O	pH = 4	светло-синий	4,25	4,36	13,93	14,02
Комплексонат меди(III) CuH <sub>2</sub> ЭДТА·H <sub>2</sub> O	pH = 4	голубой	4,95	4,85	16,95	17,10

Данные ИК-спектроскопии (таблица 2) подтверждают факт образования соответствующего комплексоната в сравнении со спектром самого комплексона. Это подтверждает появление полос ассиметричных при  $1600\text{ см}^{-1}$  и симметричных при  $1400\text{ см}^{-1}$  валентных колебаний карбоксилат-аниона  $\text{COO}^-$ . При этом в ИК-спектре самой этилендиаминтетрауксусной кислоты наблюдается только одна полоса при  $1700\text{ см}^{-1}$ , которая отвечает валентным колебаниям карбонильной группы  $\text{C=O}$  карбоновых кислот.

Таблица 2

ИК-спектры комплексона III и комплексонатов металлов

Волновые числа максимумов полос поглощения, $\text{см}^{-1}$				Отнесение полос
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeH}_2\text{ЭДТА} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NiH}_2\text{ЭДТА} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuH}_2\text{ЭДТА} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
1020 1230	1090 1200	1110 1160	1110 1180	Валентные колебания групп C-N
	1310	1330	1320	Деформационные колебания $\text{CH}_2$ -групп (для комплексонатов наблюдается наложение колебаний карбоксилат-аниона $\text{COO}^-$ )
1700				Валентные колебания карбонильной группы карбоновых кислот $\text{C=O}$
	1620 1400	1610 1400	1600 1400	Ассиметричные и симметричные валентные колебания карбоксилат-аниона $\text{COO}^-$
	1740	1740	1730	Полосы $\text{COOH}$ групп, не принимающих участие в координации
2900–3100	2800–3100	2800–3080	2800–3070	Валентные колебания групп $\text{CH}_2$ (возможно наложение полос валентных колебаний $\text{OH-}$ и протонированных аминогрупп)
		3090–3320	3090–3320	Валентные колебания протонированных аминогрупп
3320–3650	3330–3650	3340–3640	3340–3640	Колебания $\text{OH-}$ групп кристаллизационной воды

В спектрах комплексонатов металлов при  $1730\text{--}1740\text{ см}^{-1}$  присутствуют небольшие полосы колебания  $\text{COOH}$  групп, которые не принимают участие в координации с ионами металлов.

В ИК-спектрах комплексонатов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  появляются полосы валентных колебаний протонированных аминогрупп, что может быть косвенным доказательством соответствия выделенных комплексонатов литературным данным [14, 15].

Способность металлокомплексных модификаторов устранять матричные помехи исследовали на модельных депрессирующих матрицах, вызывающих значительное неселективное поглощение, а именно, хлорид натрия и сульфат калия. Толерантность к этим матрицам сравнивали с толерантностью одного из самых эффективных неорганических модификаторов  $\text{Pd(NO}_3)_2 - \text{Mg(NO}_3)_2$ . Для этого выбирали концентрацию модельных матриц, максимально допустимую для палладий-магниевого модификатора согласно [16]. Пределы матричной толерантности по [16] составили соответственно: кадмий – обе матрицы  $0,5\text{ г/л}$ ; сурьма –  $20\text{ г/л NaCl}$  и  $0,02\text{ г/л K}_2\text{SO}_4$  и бериллий –  $20\text{ г/л NaCl}$  и  $10\text{ г/л K}_2\text{SO}_4$ . Измеряли абсорбционность исследуемых элементов в безматричных растворах, в присутствии матриц и модификаторов в условиях, оптимальных для существования  $\text{FeH}_2\text{ЭДТА}$ ,  $\text{NiH}_2\text{ЭДТА}$  и  $\text{CuH}_2\text{ЭДТА}$ . Концентрация определяемых элементов в растворах составляла соответственно ( $\text{мкг/л}$ ):  $\text{Sb(III)}$  –  $40$ ;  $\text{Be(II)}$  –  $4$  и  $\text{Cd(II)}$  –  $1$ . Готовили  $0,01\text{ М}$  водные растворы выделенных

модификаторов. Концентрация модификаторов во всех растворах, дозируемых на платформу графитовой печи, составляла 0,001 моль/л.

Основными параметрами, которые характеризуют сравнительную эффективность модификатора, являются чувствительность ЭТААС определения аналита в его присутствии, а также его способность термически стабилизировать аналит на стадии пиролиза при максимальной степени отгонки матрицы. Чувствительность оценивали по величине характеристической массы  $m_{\text{хар}}$ , вызывающей сигнал поглотительной способности  $A = 0,0044$ . Способность к термостабилизации оценивали по максимальной допустимой температуре на стадии пиролиза  $T_{\text{пир}}$ .

Данные по влиянию металлокомплексных модификаторов на величину характеристической массы и на допустимую температуру пиролиза  $T_{\text{пир}}$  представлены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние металлокомплексных модификаторов на величину изменения характеристической массы и максимально допустимой температуры пиролиза

Элемент	Модельная матрица и ее концентрация, г/л	Модификатор	Кратность снижения $m_{\text{хар}}$ в сравнении с раствором без модификатора	Прирост максимально допустимой температуры пиролиза в присутствии модификатора по сравнению с раствором без модификатора, °С
Sb	NaCl, 20	FeНЭДТА	2,6	100
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,02		1,8	250
Be	NaCl, 20	FeНЭДТА	1,4	450
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10		1,5	300
Cd	NaCl, 0,5	FeНЭДТА	2,1	500
		CuН <sub>2</sub> ЭДТА	1,6	200
		NiН <sub>2</sub> ЭДТА	1,4	300
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5	FeНЭДТА	1,9	450
		CuН <sub>2</sub> ЭДТА	1,2	250
		NiН <sub>2</sub> ЭДТА	1,5	300

Видно, что в присутствии модельных матриц, максимально допустимых для одного из самых эффективных палладий-магниевого модификатора, предложенные металлокомплексные модификаторы дополнительно снижают характеристическую массу всех аналитов в 1,5–3 раза, что свидетельствует о соизмеримой матричной толерантности, а в некоторых случаях и превосходящей толерантность Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Характеристические массы при этом снижаются до теоретически возможных значений [17] (в пг): Cd – 0,50; Sb – 40; Be – 2,0.

Все металлокомплексные модификаторы термически стабилизируют аналиты на доатомизационных стадиях, температура пиролиза в присутствии модификатора может быть увеличена на 200–500 °С. Термическая стабилизация аналитов в присутствии металлокомплексных модификаторов объясняется целым рядом факторов – образованием в конденсированной фазе на стадии пиролиза интерметаллических соединений типа FeSb<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>Sb, Sb<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, Be<sub>2</sub>Fe, Be<sub>3</sub>Fe, Be<sub>2</sub>Cu, BeCu, BeNi, Cd<sub>3</sub>Ni, CdNi, CdCu<sub>2</sub>, Cd<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> и др., образованием твердых растворов, вандерваальсовым взаимодействием между частицами аналита и расплавом модификатора и др.

Неясным остается вопрос о корреляции уровня снижения предела обнаружения с термической устойчивостью модификаторов. Исследования проводили на модельной матрице NaCl. Функцией отклика являлось относительное изменение абсорбционности элементов  $A_{\text{отн}}$  в матричном растворе в присутствии модификатора  $A$  и в растворе в отсутствие матрицы  $A_0$ , рассчитываемое как  $(A - A_0) / A_0$ . Эту величину сопоставляли с

параметрами пиролиза металлокомплексных модификаторов и самого комплексона III, а именно, с характером разложения (ступенчатый или нет), а также с температурами эндоэффектов на дериватограммах. Результаты дериватографических исследований модификаторов и самого комплексона представлены на рис. 1.

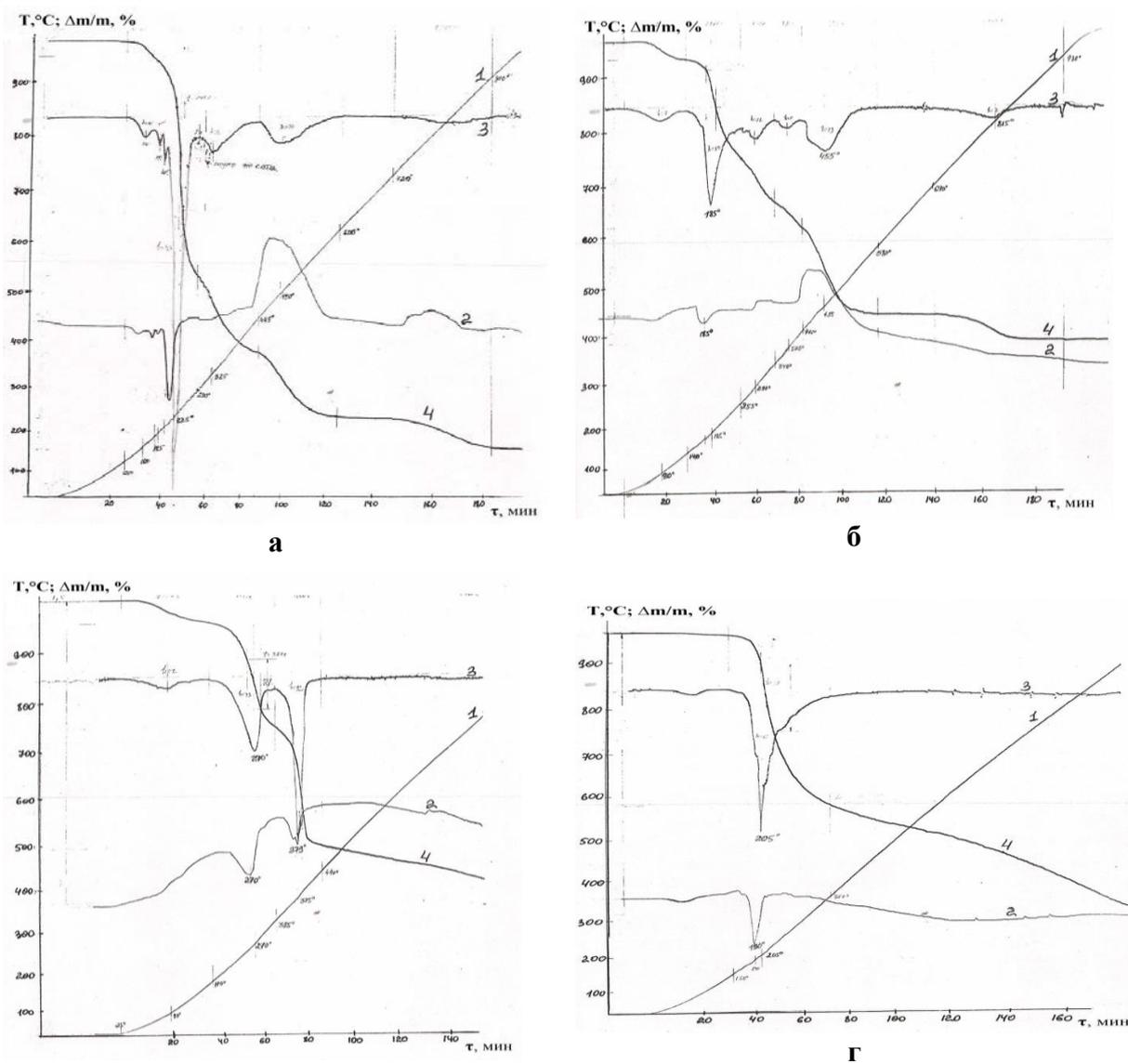


Рис. 1 – Дериватограммы: **а** – этилендиаминтетрауксусная кислота; **б** –  $\text{FeH}_2\text{ЭДТА}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; **в** –  $\text{NiH}_2\text{ЭДТА}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; **г** –  $\text{CuH}_2\text{ЭДТА}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; **1** – кривая нагрева; **2** – дифференциальная термоаналитическая кривая (ДТА); **3** – дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ); **4** – термогравиметрическая кривая (ТГ).

Общая убыль массы для  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составляет 100 %, т.е. вещество полностью разлагается с выделением газообразных продуктов термолитиза. Убыль массы для комплексонатов металлов составляет соответственно (в %):  $\text{FeH}_2\text{ЭДТА}$  – 76,2;  $\text{NiH}_2\text{ЭДТА}$  – 82,7;  $\text{CuH}_2\text{ЭДТА}$  – 83,7. Можно предположить, что продуктами разложения комплексонатов  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  являются оксиды и свободные металлы. Возможным продуктом разложения  $\text{FeH}_2\text{ЭДТА}$  может быть  $\text{FeO}$ .

Термическая устойчивость изменяется в ряду: FeHЭДТА > NiH<sub>2</sub>ЭДТА > CuH<sub>2</sub>ЭДТА. Данные о термической устойчивости металлокомплексных модификаторов и их толерантности к хлоридной матрице обобщены в таблице 4.

Таблица 4

Элемент	Матрица и ее концентрация (в г/л)	Модификатор	A <sub>отн</sub> ± 0,1	Температура разложения, °С	
				I этап пиролиза	II этап пиролиза
Cd	NaCl, 3	FeHЭДТА	0,9	185	455
		NiH <sub>2</sub> ЭДТА	0,3	270	375
		CuH <sub>2</sub> ЭДТА	0,1	205	
Be	NaCl, 15	FeHЭДТА	1,1	185	455
		NiH <sub>2</sub> ЭДТА	1,1	270	375
		CuH <sub>2</sub> ЭДТА	0,6	205	
Sb	NaCl, 7,5	FeHЭДТА	0,2	185	455
		NiH <sub>2</sub> ЭДТА	1,0	270	375
		CuH <sub>2</sub> ЭДТА	1,0	205	

Можно отметить следующие основные закономерности выбора металлокомплексных модификаторов.

Для кадмия и бериллия чем больше термическая стабильность модификатора, тем эффективнее он устраняет влияние матрицы NaCl (A<sub>отн</sub> стремится к единице) и тем больше его термостабилизирующая способность. Это подтверждают данные таблицы 3 для кадмия как в хлоридной, так и в сульфатной матрице. Комплексоны Fe(III) и Ni(II), для которых на кривых ДТГ и ДТА наблюдаются две стадии пиролиза, более эффективны для кадмия и бериллия, чем комплексонат Cu(II), разлагающийся в одну стадию.

Для сурьмы зависимость эффективности модификатора от ступенчатого характера пиролиза не очевидна. Вероятно, это обусловлено склонностью сурьмы к образованию в газовой фазе печи различных соединений, а возможно и принципиально другим (инверсным) механизмом испарения и атомизации. Так, элементы Ag, Zn, Cd, Hg, Cu, Mn, Fe сразу испаряются в виде атомов, в то время, как Ga, In, Tl, Ge, Bi испаряются первоначально в виде летучих металлсодержащих молекул (например, субоксидов), которые затем восстанавливаются на графитовых стенках атомизатора и возвращаются в газовую фазу печи в виде свободных атомов [18].

Можно предположить, что термостабилизация элементов с инверсным механизмом испарения будет эффективно осуществляться в том случае, если металл-модификатор появится в конденсированной фазе как можно раньше по времени и по температуре, пока не произошло испарение молекул аналита. Именно это и отмечается в случае комплексоната меди(II) для сурьмы (таблица 4). Этот комплексонат быстро разлагается в одну стадию, является наименее термостойким и практически полностью устраняет влияние матрицы 7,5 г/л хлорида натрия.

**Выводы.** Таким образом, матричная толерантность металлокомплексных модификаторов определяется механизмом образования свободных атомов в графитовой печи (прямой или инверсный), характером пиролиза модификатора (ступенчатый или нет). Для элементов с прямым механизмом атомизации термическая стабильность модификатора коррелирует с его термостабилизирующей способностью, а эффективно устранять матричные влияния будут металлокомплексные модификаторы, пиролиз которых протекает ступенчато. Для элементов с инверсным механизмом испарения

эффективными будут модификаторы, разложение которых происходит на начальных этапах пиролиза при относительно низких температурах. Наряду с этим, при выборе металлокомплексных модификаторов следует учитывать влияние обменных конкурентных реакций за лиганд ЭДТА в растворе и возможность образования смешанных комплексов в конденсированной фазе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурыйлин, М.Ю. Развитие метода электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии в 2005-2016 гг. [Текст] / М.Ю. Бурыйлин, А.А. Пупышев // Журн. аналит. химии. – 2017. – Т. 72, № 9. – С. 801-815.
2. Обогрелова, С.А. Действие неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (на примере определения As, Se и Te) [Текст] / С.А. Обогрелова, А.А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 2006. – Т. 10, № 3-4. – С. 233-266.
3. Пупышев, А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ [Текст] / А.А. Пупышев. – М.: Техносфера, 2009. – 784 с.
4. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (a tutorial review) [Text] / H.M. Ortner et al. // Spectrochim. Acta. Part B. – 2002. – Vol. 57, No12. – P. 1835-1853.
5. Волынский, А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии [Текст] / А.Б. Волынский // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 10. – С. 1015-1032.
6. Long-Zhu, Jin. Determination of trace tin in river sediment and coal fly ash by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a mixture of ascorbic acid and iron as matrix modifier [Text] / Jin Long-Zhu // Atom. Spectrosc. – 1984. – V. 5, No 3. – P. 91-95.
7. Study of palladium and citric acid as a mixed matrix modifier for the determination of the volatile elements zinc and cadmium by graphite furnace AAS [Text] / Xh. Zhuang et al. // Can. J. Appl. Spectrosc. – 1991. – V. 36, No 1. – P. 9-14.
8. Matsusaki, K. Determination of vanadium, chromium and molybdenum by atomic absorption spectrometry using a graphite furnace coated with boron [Text] / K. Matsusaki, M. Nomi, M. Higa, T. Sata // Anal. Sciences. – 1999. – V. 15, No 2. – P. 145-151.
9. Чмиленко, Ф.А. Электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца, меди и кадмия в хлоридсодержащих растворах [Текст] / Ф.А. Чмиленко, Л.В. Бакланова // Химия и технология воды. – 1997. – Т. 19, No 3. – С. 1-7.
10. Алемасова, А.С. Органические реагенты и металлокомплексные соединения как модификаторы в электротермическом атомно-абсорбционном анализе [Текст] / А.С. Алемасова., В.В. Рафалюк, Н.Д. Щепина, С.Н. Романов // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 5, № 1. – С. 4-13.
11. Щепина, Н.Д. Эффективность палладийкомплексных модификаторов при химической модификации атомизационных процессов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии [Текст] / Н.Д. Щепина, А.С. Алемасова // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 6. – С. 19-24.
12. Алемасова, А.С. Химическая модификация атомизационных процессов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии с участием комплексов металлов [Текст] / А.С. Алемасова, В.В. Рафалюк, Н.В. Мещанинова, Ю.А. Кондратова // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 3. – С. 9-12.
13. Алемасова, А.С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе [Текст] / А.С. Алемасова. – Донецк: ДонНУ, 1997. – 297 с.
14. Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексоны металлов [Текст] / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
15. Порай-Кошиц, М.А. Стереохимия комплексов металлов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее диаминных аналогов [Текст] / М.А. Порай-Кошиц, Т.Н. Польшова // Координационная химия. – 1984. – Т. 10, № 6. – С. 725-772.
16. Welz, B. Palladium nitrate – magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements [Text] / B. Welz, G. Schlemmer, J.R. Mudakavi // J. Anal. Atom. Spectrom. – 1992. – V. 7. – P. 1257-1271.
17. Теоретический расчет чувствительности измерений в атомно-абсорбционной спектроскопии с температурно-стабилизированной печью с платформой [Текст] / Б.В. Львов [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 4, №2. – С. 802-809.

18. Гильмутдинов, А.Х. Нестационарная структура поглощающих слоев атомов и молекул в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Визуализация поглощающих слоев атомов таллия, германия и висмута [Текст] / А.Х. Гильмутдинов, Ю.А. Захаров, В.П. Иванов, А.В. Волошин // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, №2. – С. 157-164.

*Поступила в редакцию 28.12.2020 г.*

**METAL COMPLEX MODIFIERS BASED ON IRON(III), NICKEL(II), COPPER(II)  
COMPLEXONATES IN ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS**

*A.S. Alemasova, A.V. Zhebura*

In this paper the patterns of metal complex chemical modifiers selection were investigated as well as the efficiency of iron(III), nickel(II), copper(II) complexonates was estimated during cadmium, antimony, beryllium atomic absorption determination compared with palladium – magnesium modifier.

**Keywords:** electrothermal atomic absorption method, metal complex modifiers, metals complexonates.

**Алемасова Антонина Сергеевна**

доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой аналитической химии  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк, ДНР.  
E-mail: alemasovaa@gmail.com

**Alemasova Antonina Sergeevna**

Doctor of Chemical Sciences, Full Professor, Head of  
Analytical Chemistry Department,  
SEI HPE "Donetsk National University",  
Donetsk, DPR.  
E-mail: alemasovaa@gmail.com

**Жебура Анна Владимировна**

студент химического факультета  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк», ДНР.

**Zhebura AnnaVladimirovna**

Student of Faculty of Chemistry  
SEI HPE Donetsk National University,  
Donetsk, DPR.

УДК 547.022+547.717

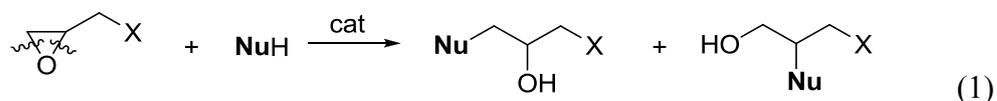
## ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И НУКЛЕОФИЛЬНО-ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ «ОКСИРАН – ПРОТОНОДОНОР – ТРЕТИЧНЫЙ АМИН»

© 2021. С.Г. Бахтин, М.А. Синельникова, Т.Г. Тюрина, Д.Д. Бордюг

С целью детализации механизма катализа нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла протонодонорными реагентами методами спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  исследована трехкомпонентная система «эпихлоргидрин – уксусная кислота – бензилдиметиламин». Обнаружено, что при нагревании указанных систем при  $60^\circ\text{C}$  имеет место необратимое одновременное расходование третичного амина, оксирана и протонодонорного реагента с образованием карбоксилата тетраалкиламмония. Установлена решающая роль кислотного реагента на скорость реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла эпихлоргидрина третичным амином.

**Ключевые слова:** оксиран; третичный амин; нуклеофильный катализ; механизм реакции; ЯМР-спектроскопия.

**Введение.** Реакции оксиранов с протонодонорными нуклеофильными реагентами **NuH** (1) широко используются при производстве красителей [1], растворителей [2], эпоксидных смол [3], клеев [4], лекарственных препаратов [5–8], а также моделируют биологически важный процесс метаболизма полиядерных ароматических соединений под действием эпоксигидролаз в организме [9]:

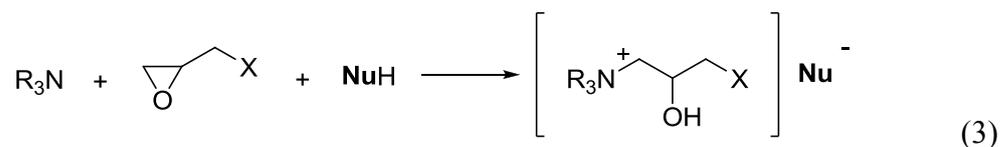


Известно, что скорости некаталитических реакций оксиалкилирования крайне низки. Эффективными катализаторами данной группы реакций выступают такие органические основания, как третичные амины ( $\text{R}_3\text{N}$ ) [10], фосфины ( $\text{R}_3\text{P}$ ) [11], пиридины [12], тетраалкиламмониевые соли [13].

Несмотря на широкое использование реакции каталитического раскрытия эпоксидного цикла под действием **NuH**-реагентов, в литературе приводят разные теории механизмов каталитического действия  $\text{R}_3\text{N}$  в данной реакции. Так, в ряде случаев каталитическое действие  $\text{R}_3\text{N}$  объясняют в рамках механизма общесосновного катализа [14, 15], когда амин (фосфин), выступая основанием, активирует протонодонорный реагент за счет переноса его протона (уравнение 2):



В других случаях каталитическое действие аминов объясняют в рамках нуклеофильного механизма [16, 17], где амин, проявляя свойства нуклеофила, в тримолекулярном процессе взаимодействует с субстратом (оксираном), образуя интермедиат – тетраалкиламмониевую соль (уравнение 3):



Результаты наших предыдущих работ [18], проведенных с помощью комплекса различных кинетических методов исследования, свидетельствуют о том, что в реакции раскрытия оксиранового цикла эпихлоргидрина (ЭХГ, X = Cl) протонодонорами NuH в присутствии органических оснований R<sub>3</sub>Y (Y = N, P) каталитическая активность последних определяется в большей степени их нуклеофильностью, а не основностью.

Вместе с тем, отмеченные исследования базировались на мониторинге поведения или только протонодонорного реагента, или исходного основания. В связи с этим для подтверждения предложенного в наших предыдущих работах механизма нуклеофильного катализа раскрытия оксиранового цикла реагентами NuH дальнейший интерес представляет одновременный мониторинг поведения всех компонентов в реакционной системе «оксиран – протонодонор – R<sub>3</sub>N», что удобно осуществить при помощи ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.

**Методика эксперимента.** Объектами исследования выступали трехкомпонентные системы «ЭХГ – уксусная кислота (AcOH) – бензилдиметиламин (BnNMe<sub>2</sub>)». Реакцию проводили при 60 °С. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C регистрировали на спектрометре Bruker (400 МГц) в растворе CDCl<sub>3</sub>.

Промышленно выпускаемая ледяная уксусная кислота содержит примеси карбонильных соединений, которые удаляли кипячением с обратным холодильником в присутствии 5%-ного раствора KMnO<sub>4</sub> в течение 1 ч, после чего кислоту перегоняли над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> для удаления остатков воды; t<sub>кип</sub> = 117–118 °С, n<sub>D</sub> = 1,372 (лит. t<sub>кип</sub> = 118 °С, n<sub>D</sub> = 1,372 [19]).

Технический эпихлоргидрин высушивали в течение суток над гранулами гидроксида натрия, а затем перегоняли при атмосферном давлении, собирая фракцию с t<sub>кип</sub> 115–116 °С; n<sub>D</sub> 1,437 (лит. t<sub>кип</sub> 115,5 °С; n<sub>D</sub> 1,438 [19]).

Бензилдиметиламин получали восстановительным метилированием бензиламина формальдегидом в присутствии муравьиной кислоты (реакция Лейкарта-Валлаха [20]). Бензиламин получали из коммерчески доступного гидрохлорида, для чего в 30 мл воды растворяли 30,0 г гидрохлорида бензиламина (0,21 моль), добавляли 10,8 г NaOH (0,27 моль) и интенсивно перемешивали. При этом происходил разогрев смеси и образовывался верхний слой амина, который отделяли, а полученный амин очищали перегонкой в вакууме; t<sub>кип</sub> 130–135 °С/20 мм. рт. ст., выход 20,25 г (90%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H: δ 1,35 (с, 2H, NH<sub>2</sub>), 3,79 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 7,17 – 7,24 (м, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Для метилирования BnNH<sub>2</sub> до BnNMe<sub>2</sub> к смеси 25,80 г (0,56 моль) муравьиной кислоты и 21,09 г (0,25 моль) 35 %-ого раствора формальдегида при охлаждении прибавляли 12,03 г (0,11 моль) бензиламина. Нагревали смесь на водяной бане. Сначала реакция протекала с бурным выделением углекислого газа, а затем его выделение прекращалось и нагревание смеси продолжали ещё в течении 2 часов. После завершения нагревания охлаждали смесь до комнатной температуры и добавляли 10 мл (0,11 моль) концентрированной HCl и упаривали досуха на водяной бане. Твердый остаток гидрохлорида амина растворяли в небольшом количестве холодной воды; третичный амин выделяли добавлением 10 мл 25 %-ного раствора гидроксида натрия. Выделившийся верхний слой амина отделяли в делительной воронке и очищали перегонкой над натрием. Выход 10,23 г (85%); t<sub>кип</sub> 97–99 °С / 20 мм рт.ст.; <sup>1</sup>H ЯМР: δ 2,25 (с, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 3,43 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 7,26–7,32 (м, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Реакционные смеси готовили быстрым смешением трех компонентов (оксиран, амин, кислота) и колбу сразу помещали в термостат при заданной температуре. По завершению реакции из колбы отбирали навеску реакционной смеси и регистрировали ЯМР-спектр.

**Анализ результатов.** Выбор в роли  $R_3N$  бензилдиметиламина обусловлен подходящими особенностями его ЯМР-спектров (рис. 1 и рис. 2).

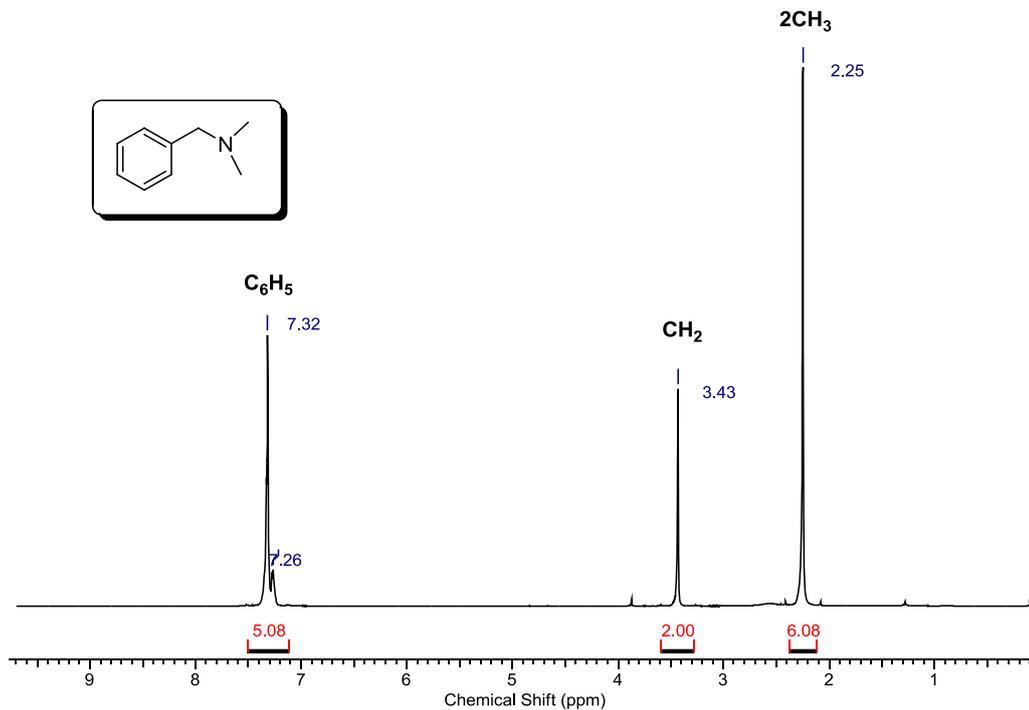


Рис. 1. ЯМР  $^1H$  спектр бензилдиметиламина

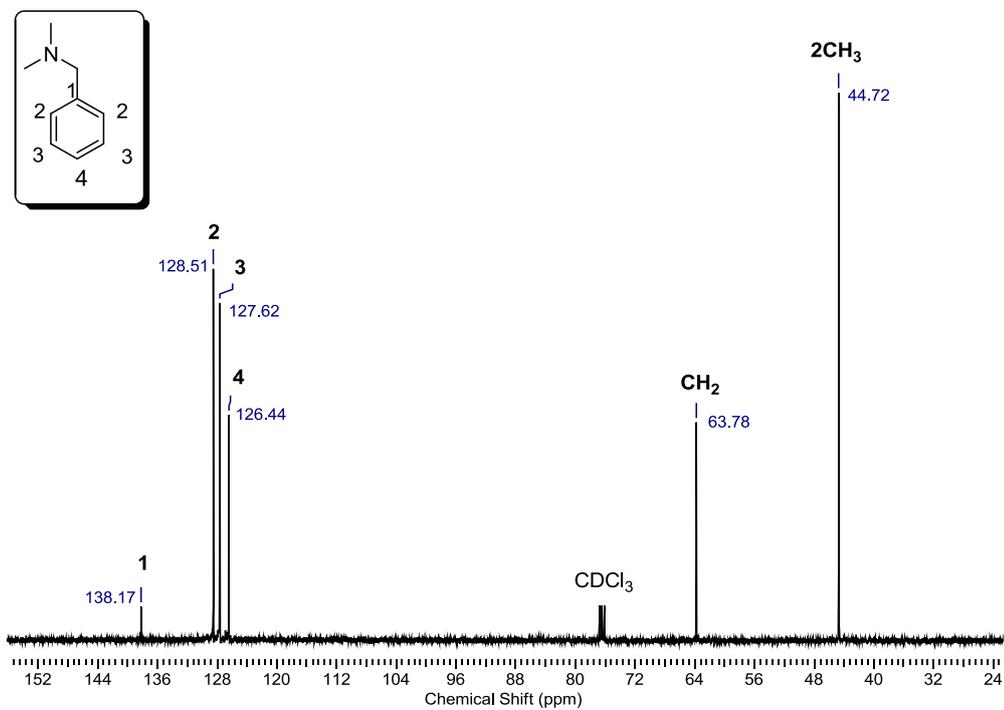


Рис. 2. ЯМР  $^{13}C$  спектр бензилдиметиламина

Во-первых, в ПМР-спектре в алифатической области он содержит лишь два синглета от протонов групп  $2\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ , что упрощает их соотношение в случае наложения на сигналы других веществ из реакционной системы. Во-вторых, молекула  $\text{BnNMe}_2$  имеет в своем составе бензольное кольцо, которое дает сигналы в характеристических областях как в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta \approx 7$  м. д.), так и в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\delta > 100$  м. д., рис. 2), которые удобно использовать как реперные.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  свободного амина в области ароматики прослеживаются четыре сигнала. Наименее интенсивный синглет (1) при  $\delta = 138,17$  м. д. относится к атому углерода в *ипсо*-положении (один атом С, нет связанных с ним ядер Н). Сигнал средней интенсивности при  $\delta = 126,44$  м. д. принадлежит атому углерода в *пара*-положении. В него, как и в сигнал (1), также дает вклад один атом углерода, однако его интенсивность больше за счет наличия при нем атома водорода (ядерный эффект Оверхаузера). Наиболее интенсивные сигналы ( $\delta = 127,62$  м. д. и  $\delta = 128,51$  м. д.) относятся к атомам углерода в *орто*- (2) и *мета*- положениях (3).

Спектр ПМР реакционной системы в начальный момент времени (нулевая точка) представлен на рис. 3.

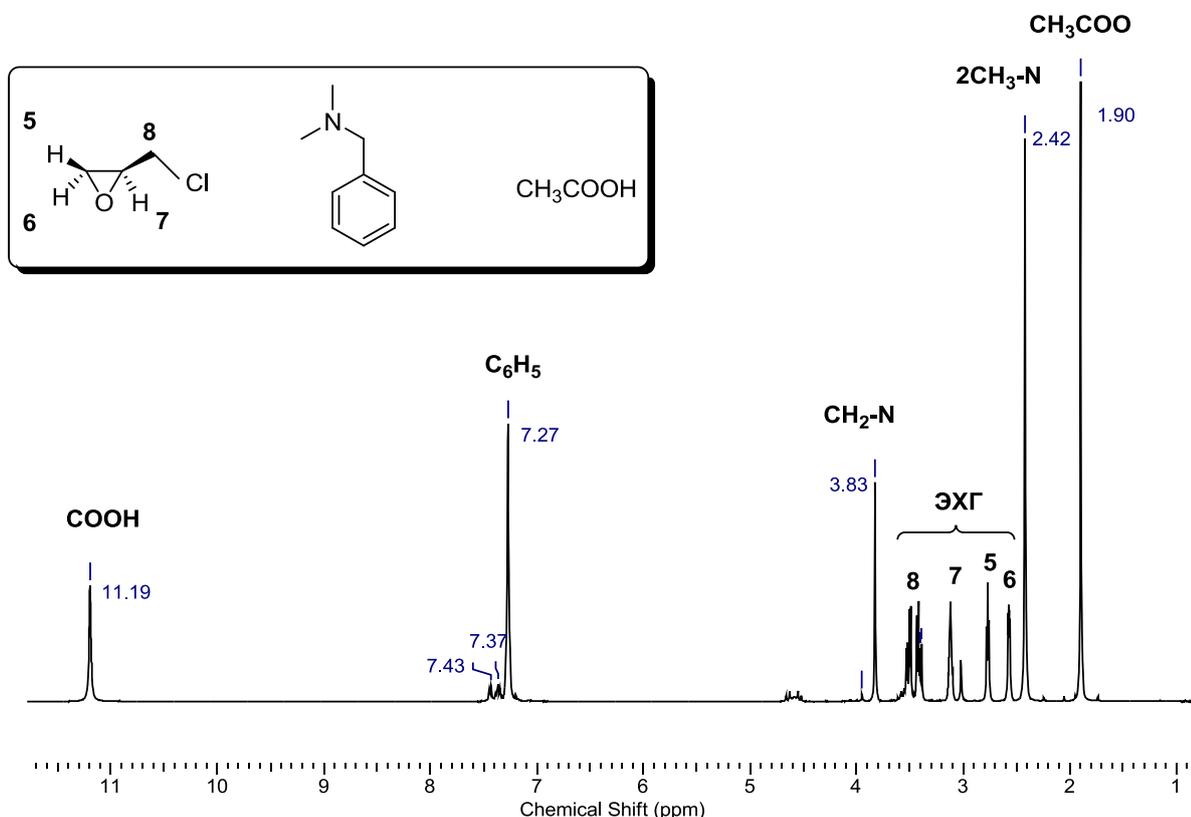


Рис. 3. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр реакционной системы «эпихлоргидрин –  $\text{AcOH}$  –  $\text{BnNMe}_2$ » в начальный момент времени

В представленном спектре два синглета при  $\delta = 1,90$  м. д. и  $\delta = 11,19$  м. д. соответствуют протонам групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{COOH}$  уксусной кислоты. Сигналы (5), (6), (7) и (8) относятся к атомам водорода эпихлоргидрина. При соотношении сигналов диастереотопных протонов (5) и (6) оксирана опирались на спектральную базу данных [21]. Обращает на себя внимание тот факт, что синглеты  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп бензилдиметиламина после добавления кислоты сместились в область более слабого поля на 0,2 м. д. и 0,4 м. д., соответственно. Очевидно, это объясняется связыванием

амина кислотным реагентом в комплекс с водородной связью или соль триалкиламмония (уравнение 2).

Кроме спектра ПМР, изменения, соответствующие связыванию амина кислотой, наблюдаются и в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  в области ароматики (рис. 4).

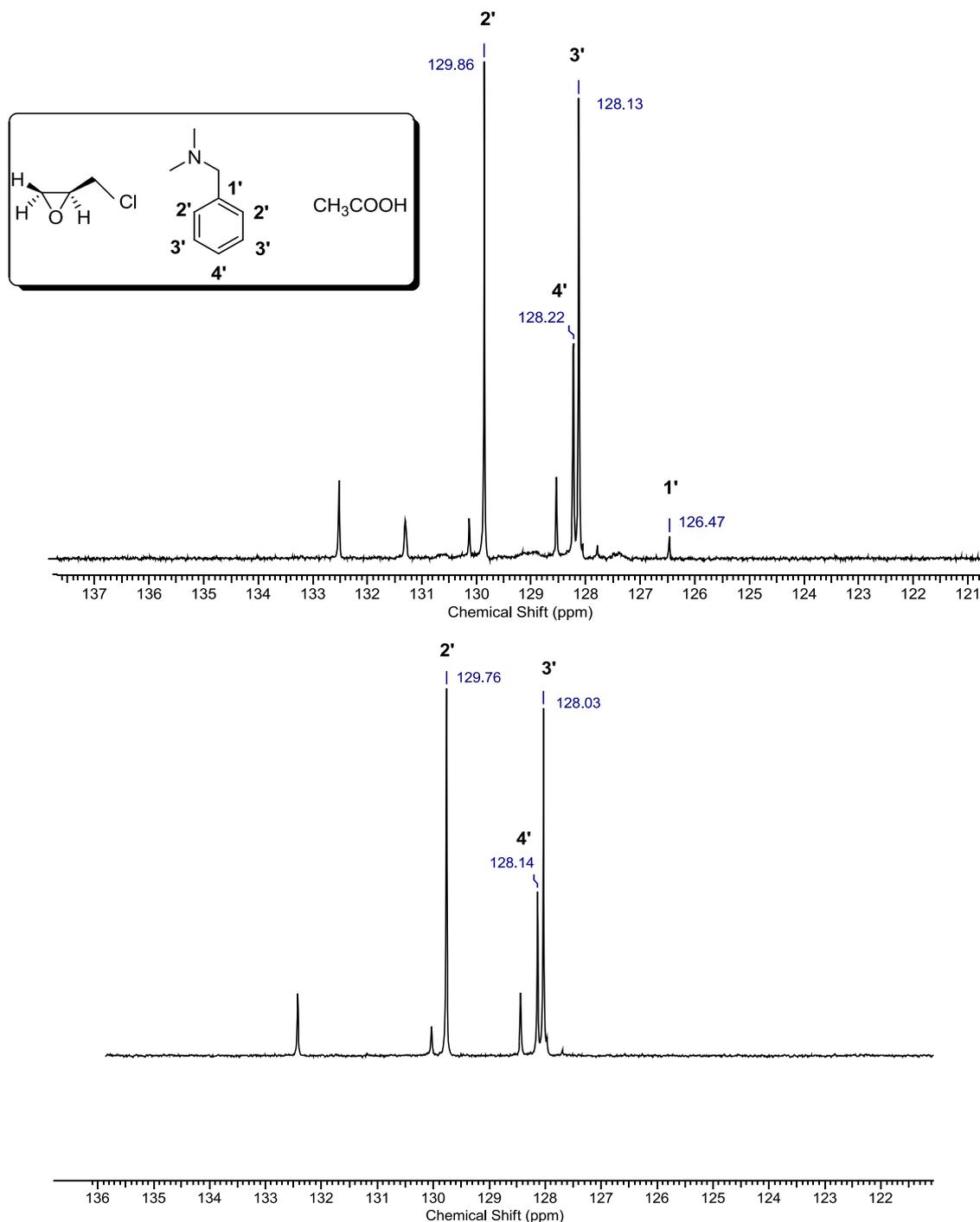


Рис. 4. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры реакционной системы «эпихлоргидрин –  $\text{AcOH}$  –  $\text{BnNMe}_2$ » (ароматическая область, внизу спектр DEPT-135) в начальный момент времени

Так, сравнение спектров на рис. 2 и 4 показывает, что имеет место смена очередности сигналов ароматических атомов углерода по сравнению со спектром

чистого амина, а именно сигнал (1') смещается в область более сильного поля, а сигнал (4') в более слабое поле, между сигналами (2') и (3').

При нагревании реакционной системы «ЭХГ – АсОН – ВnNMe<sub>2</sub>» при 60 °С в ЯМР-спектрах происходят ключевые изменения (рис. 5–7).

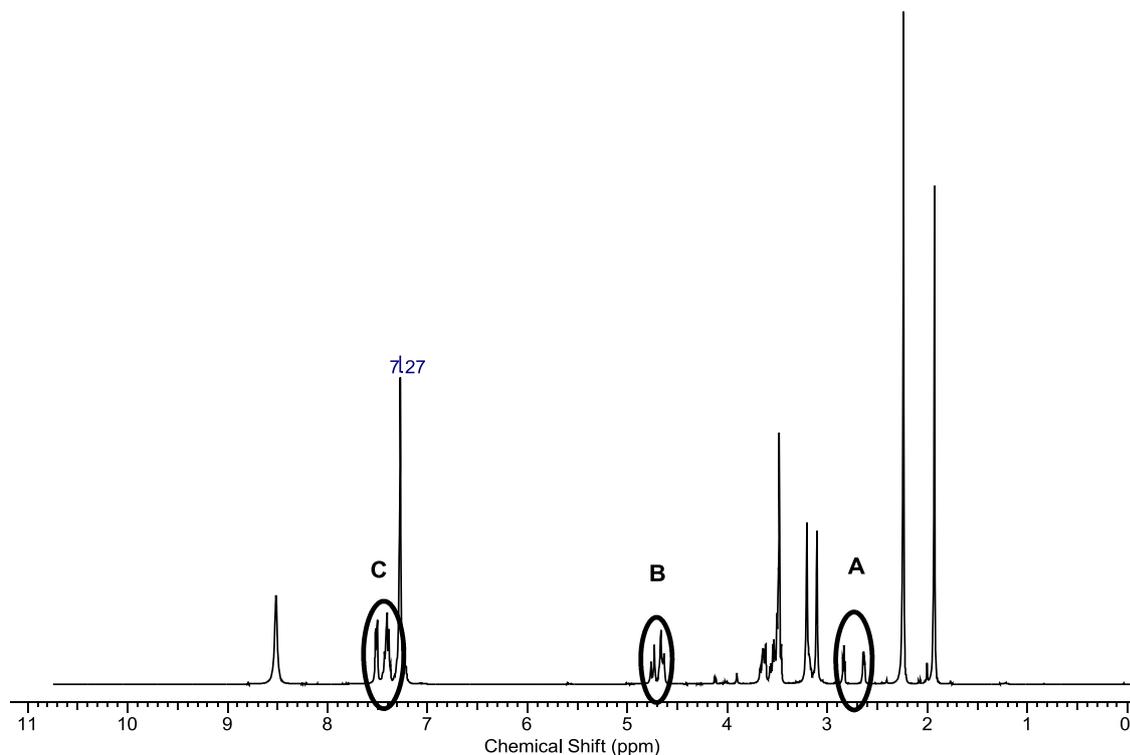


Рис. 5. ЯМР <sup>1</sup>H спектр реакционной системы «эпихлоргидрин– АсОН – ВnNMe<sub>2</sub>» после нагревания при 60 °С (7 мин)

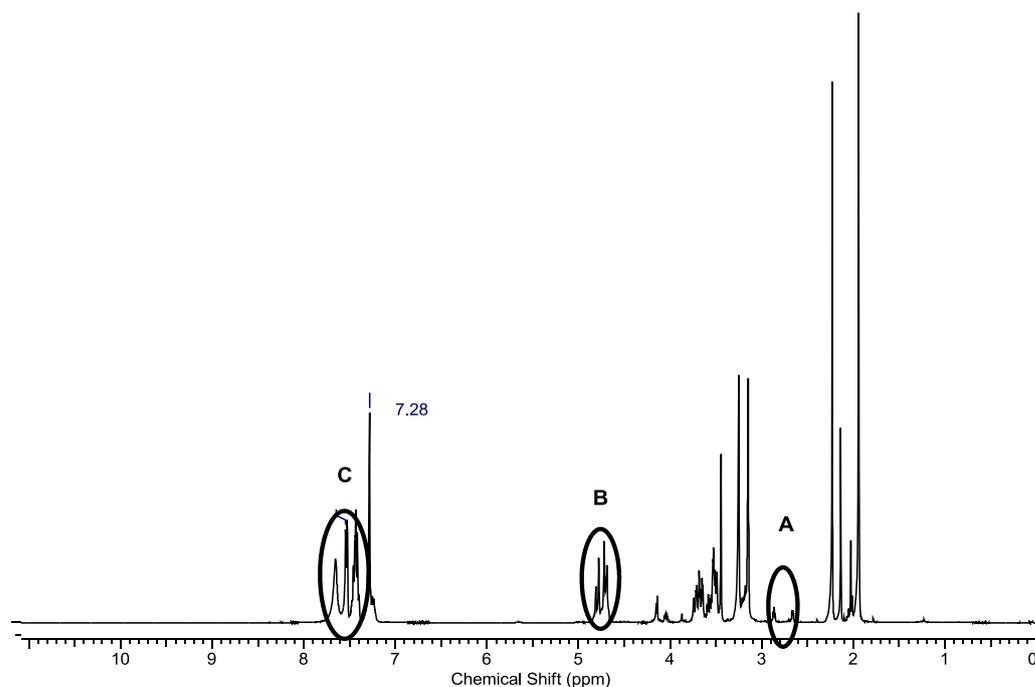


Рис. 6. ЯМР <sup>1</sup>H спектр реакционной системы «эпихлоргидрин– АсОН – ВnNMe<sub>2</sub>» после нагревания при 60 °С (30 мин)

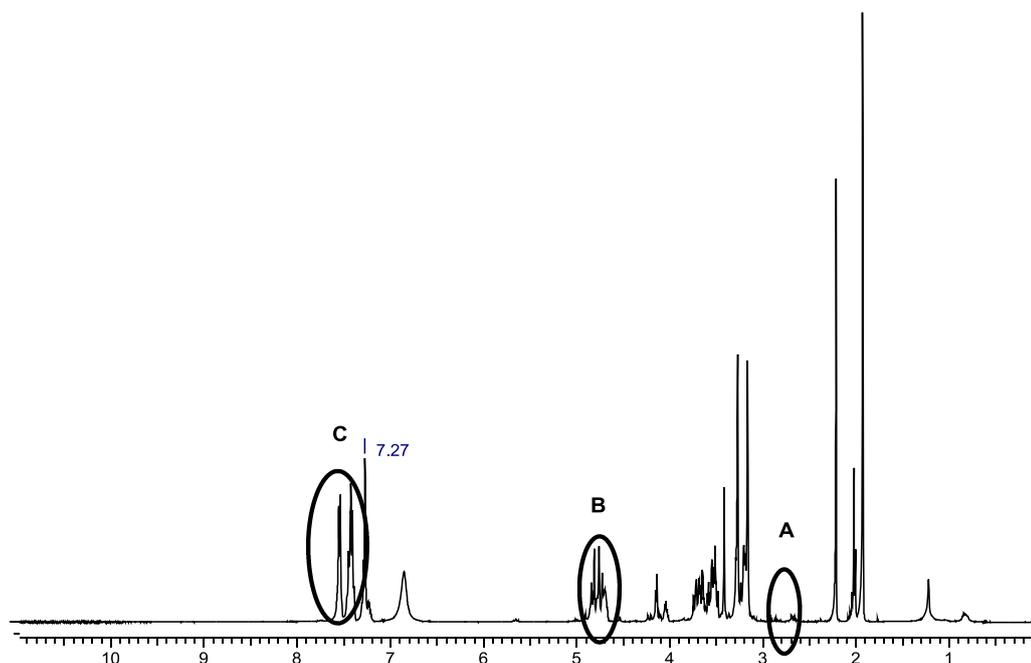


Рис. 7. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр реакционной системы «эпихлоргидрин –  $\text{BnNMe}_2$  –  $\text{AcOH}$ » после нагревания при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (60 мин)

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  показывает, что при нагревании реакционной системы имеют место следующие процессы. Во-первых, происходит довольно быстрое расхождение эпихлоргидрина, о чем явно свидетельствует уменьшение интенсивности двух его сигналов (5) и (6) в области 2,5–3,0 м. д. (рис. 5–7, А), сопровождаемое появлением новых мультиплетов в области 3,0–5,0 м. д. (отчетливо прослеживается увеличение интенсивности одного из таких сигналов при  $\delta \approx 4,8$  м. д., рис. 5–7, В). Во-вторых, в области ароматических протонов по ходу протекания реакции появляются новые мультиплеты (рис. 5–7, С), химический сдвиг которых больше, чем у протонов кольца амина в начальный момент времени (рис. 3). Постепенное увеличение интегральной интенсивности двух указанных мультиплетов, сопровождающееся расходом исходного амина ( $\delta \approx 7,27$  м. д.), однозначно говорит о необратимой трансформации исходного бензилдиметиламина в новый продукт, который изначально отсутствовал в реакционной системе.

Очевидно, одновременный расход амина и оксирана свидетельствует о протекании реакции кватернизации бензилдиметиламина эпихлоргидрином. Расходование амина за счет какой-то альтернативной реакции с уксусной кислотой следует отбросить, поскольку кислотно-основные взаимодействия по Бренстеду, как известно, принадлежат к быстрым химическим реакциям ( $k = 10^2\text{--}10^4$  л/моль·с [22]). В пользу этих процессов свидетельствовали также данные спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  – в ароматической области (120–140 м. д.), а также в области эпихлоргидрина,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп амина (40–60 м. д.) непрерывно происходило появление новых сигналов бензольного кольца и фрагмента  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl}$ , соответственно, в составе образующегося продукта – соли бензил[2-гидрокси-3-хлорпропил]диметиламмония, образующейся согласно уравнению 3.

С целью выяснения роли кислотного реагента на взаимодействия, протекающие в реакционной системе, методом ЯМР нами была исследована двухкомпонентная система «эпихлоргидрин – амин», не содержащая уксусной кислоты. Как показали

данные ЯМР  $^1\text{H}$ , нагревание указанной смеси при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 мин не привело к существенным изменениям в спектре, в котором остаются практически неизменными сигналы исходных амина и оксирана, в отличие от результатов, показанных на рис. 5–7, где в системе присутствовал кислотный реагент. Таким образом, наличие донора протона является необходимым условием для возможности нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла.

С учетом полученных результатов, опираясь на интегральные интенсивности соответствующих сигналов, нами были получены кинетические кривые расходования оксирана и амина (рис. 8).

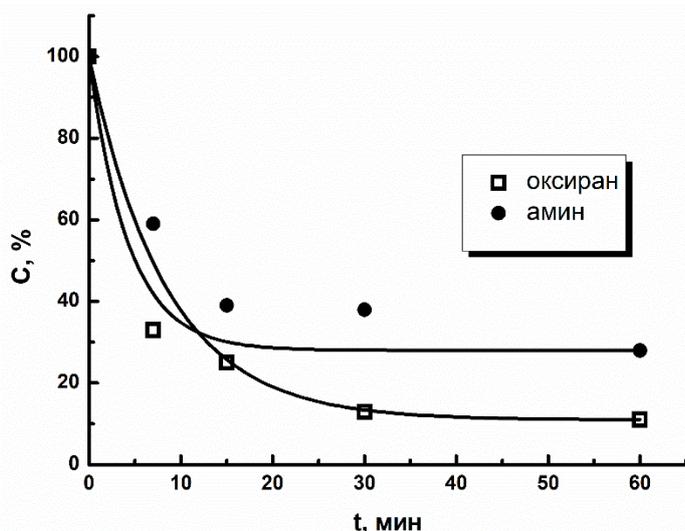
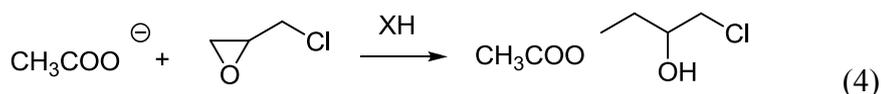


Рис. 8. Кинетические кривые расходования амина и оксирана ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ )

Полученные зависимости подтверждают постепенную трансформацию эпихлоргидрина и бензилдиметиламина в тетраалкиламмониевую соль за счет реакции кватернизации, т.е. согласуются с выдвинутым в наших предыдущих работах допущением о нуклеофильном механизме раскрытия оксирана при катализе  $\text{R}_3\text{N}$ . Повышенная конверсия эпихлоргидрина по сравнению с амином свидетельствует об участии оксирана не только в реакции кватернизации бензилдиметиламином, но и в дальнейшем нуклеофильном раскрытии

эпоксида анионом протодонора, образовавшимся в результате кватернизации (уравнение 4).



Таким образом, проведенные в работе ЯМР-спектроскопические исследования позволяют предложить следующий механизм взаимодействий в реакционной системе «оксиран –  $\text{NuH} - \text{R}_3\text{N}$ » (схема 1):

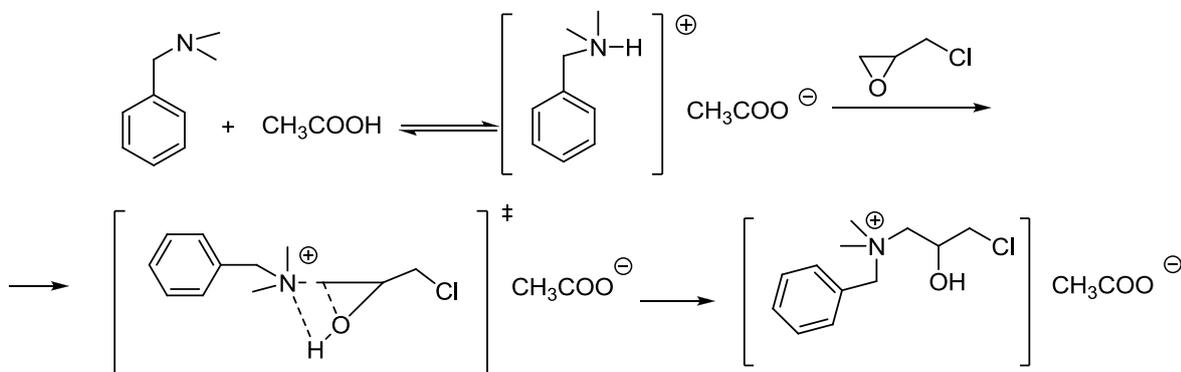


Схема 1. Механизм кислотно-основных и нуклеофильно-электрофильных взаимодействий в системе «оксиран – протодонор – амин»

**Выводы.** Методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии исследована реакционная система «эпихлоргидрин – уксусная кислота – бензилдиметиламин». Обнаружено, что при нагревании указанной системы при  $60^\circ\text{C}$  имеет место необратимое одновременное расщепление третичного амина и оксирана по реакции кватернизации с образованием соли тетраалкиламмония. Установлена решающая роль кислотного реагента на скорость реакции нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла ЭХГ органическим основанием – в отсутствие протонодонора реакция не протекает. Предложен механизм нуклеофильного раскрытия эпихлоргидрина в реакционной системе «ЭХГ – уксусная кислота – бензилдиметиламин», включающий стадии атаки триалкиламмониевой соли амина на оксирановый цикл при электрофильной активации последнего. Предложенный механизм согласуется со схемой нуклеофильного катализа раскрытия эпоксидов протонодонорами реагентами в присутствии оснований  $\text{R}_3\text{N}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glycerol based polyether-nanogels with tunable properties via acid-catalyzed epoxide-opening in miniemulsion / H. Zhou, D. Steinhilber, H. Schlaad [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2011. – V. 71. – P. 356–361.
2. Highly efficient catalytic cyclic carbonate formation by pyridyl salicylimines / S. Subramanian, J. Park, J. Byun [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – V. 10. – P. 9478–9484.
3. Ma, Z. G. Curing kinetics of a bisphenol-F epoxy resin and succinic anhydride system / Z. G. Ma, J. G. Gao // *J. Chem. Res.* – 2006. – V. 2006 – P. 236–239.
4. Singh, G. S. Epihalohydrins in organic synthesis / G. S. Singh, K. Mollet, M. D’Hooghe, N. Kimpe // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 113. – P. 1441–1498.
5. Microwave-assisted ring opening of epoxides: a general route to the synthesis of 1-aminopropan-2-ols with anti malaria parasite activities / A. Robin, F. Brown, N. Bahamontes-Rosa [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2007. – V. 50. – P. 4243–4249.
6. Pathare, S. P. An efficient protocol for regioselective ring opening of epoxides using sulfated tungstate: application in synthesis of active pharmaceutical ingredients atenolol, propranolol and ranolazine / S. P. Pathare, K. G. Akamanchi // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – V. 54. – P. 6455–6459.
7. B. S. Reddy, U.S. Patent Application 13/084, 2011, 848.
8. Nonpeptidic, noncovalent inhibitors of the cysteine protease cathepsin S / R. L. Thurmond, M. P. Beavers, H. Cai [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2004. – V. 47. – P. 4799–4801.
9. Lau, E. Y. A theoretical examination of the acid-catalyzed and noncatalyzed ring-opening reaction of an oxirane by nucleophilic addition of acetate. Implications to epoxide hydrolases / E. Y. Lau, Z. E. Newby, Th. C. Bruice // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 3350–3357.
10. Kucharski, M. Reactions of trithiocyanuric acid with oxiranes. II. Kinetics and mechanism of reactions / M. Kucharski, E. Chmiel-Szukiewicz // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – V. 78. – P. 2081–2088.
11. Rafizadeh, M. Kinetic modeling of esterification of epoxy resin in the presence of triphenylphosphine for producing vinyl ester resin: mechanistic rate equation / M. Rafizadeh, H. Ghasemi, V. Haddadi-Asl // *Chin. J. Polym. Sci.* – 2006. – V. 24. – P. 599–608.
12. Швед, Е. Н. Моделирование механизма и кинетика реакции хлорметилоксирана с фенолами при катализе третичными аминами и производными пиридина / Е. Н. Швед, Е. Н. Петренко, М. А. Пожидаев // *Журн. орг. химии*. – 2001. – Т. 37. – № 12. – С. 1804–1806.
13. Синельникова М. А. Влияние структурно-температурных факторов на скорость ацидолиза эпихлоргидрина о-замещенными бензойными кислотами в присутствии органических оснований / М. А. Синельникова, Д. С. Степанова, Е. Н. Швед // *Вісник Донецького національного університету*. – 2012. – С. 157–160.
14. Pal, N. Synthesis of Vinyl Ester Resins in the Presence of Monoepoxies: A Kinetic Study / N. Pal, A. Srivastava, J. S. P. Rai // *Polym. Plast. Technol. Eng.* – 2003. – V. 42. – P. 105–122.
15. Клебанов, М. С. Кинетика и механизмы реакций замещенных  $\alpha$ -окисей с карбоновыми кислотами. II. О механизме реакции глицидиламинов с карбоновыми кислотами / М. С. Клебанов, Ф. Ю. Кирьяев, И. М. Шологон // *Кинетика и катализ*. – 1984. – Т. 25. – С. 1004–1006.
16. Сорокин, М. Ф. Реакция фенилглицидилового эфира с третичными аминами в растворе фенола / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ // *Журн. орг. химии*. – 1968. – Т. 4. – С. 666–669.

17. Detailing the elementary stages in the oxirane ring opening reactions with carboxylic acids catalyzed by tertiary amines / S. Bakhtin, E. Shved, Y. Bepal'ko [et al.] // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2020. – P. e4071.
18. Бахтин С. Г. «Нуклеофильно-электрофильные взаимодействия в реакциях оксиранов с протонодонорами в присутствии третичных аминов и фосфинов»: Автореф... дис. кан. хим. наук. – Ростов-на-Дону: 2018. – 25 с.
19. Amarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Amarego, C. Chai. – 3rd ed. – Oxford: Butterworth-Heinemann. – 2005. – 752 p.
20. Хильгетаг В. Методы эксперимента в органической химии / В. Хильгетаг. – М.: Химия, 1968. – 944 с.
21. Spectral Database for Organic Compounds [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
22. Oki, M. Rates of dissociation of N,N-dibenzylanilinium ions in aprotic solvents / M. Oki, Y. Yoshioka, H. Kihara, N. Nakamura // Chem. Lett. – 1980. – V. 9. – P. 1625–1628.

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

### NMR SPECTROSCOPIC MONITORING OF ACID-BASE AND NUCLEOPHILE-ELECTROPHILE INTERACTIONS IN THE “OXIRANE – PROTON DONOR – TERTIARY AMINE” SYSTEM

*S.G. Bakhtin, M.A. Sinel'nikova, T.G. Tyurina, D.D. Bordyug*

In order to detail the mechanism of catalysis of the nucleophilic oxirane ring opening by proton-donor reagents, the ternary system “epichlorohydrin – acetic acid – benzyltrimethylamine” was studied using  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. It was found that upon heating this system at  $60^\circ\text{C}$ , there is an irreversible simultaneous consumption of the tertiary amine, oxirane, and proton-donor reagent accompanied by the formation of tetraalkylammonium carboxylate. The decisive role of the acid reagent on the reaction rate of nucleophilic opening of the oxirane ring of epichlorohydrin by tertiary amine was revealed.

**Keywords:** oxirane; tertiary amine; nucleophilic catalysis; reaction mechanism; NMR spectroscopy.

**Бахтин Станислав Геннадиевич**

кандидат химических наук, доцент кафедры биохимии и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: s.bahtin@donnu.ru

**Bakhtin Stanislav Gennadievich**

Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor, Department of Biochemistry and Organic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk, DPR.

**Синельникова Марина Анатольевна**

старший преподаватель кафедры биохимии и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: m.sinelnykova@donnu.ru

**Sinel'nikova Marina Anatolievna**

Senior Lecturer, Department of Biochemistry and Organic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk, DPR.

**Тюрина Татьяна Григорьевна**

доктор химических наук, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

E-mail: t\_tjurina@mail.ru

**Tyurina Tatiana Grigorievna**

Doctor of Chemical Sciences, State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Бордюг Димитрий Димитриевич**

магистр кафедры биохимии и органической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: dimon4ikbordyg@gmail.com

**Bordyug Dimitry Dimitrievich**

Master of the Department of Biochemistry and Organic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk, DPR.

УДК 546.786:544.342

## ИЗОПОЛИМОЛИБДАТЫ ГАДОЛИНИЯ. СИНТЕЗ ИЗ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРОВ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЛЕЙ

© 2021. *Е.Е. Белоусова, Е.Ю. Пойманова, Е.В. Хомутова, В.В. Кравченко, К.А. Чебышев*

Исследовано образование полиоксомолибдатов гадолиния из подкисленных до разной кислотности  $Z = v(\text{H}^+)/v(\text{MoO}_4^{2-}) = 1.00, 1.14, 1.17, 1.29, 1.50$  и  $1.67$  водно-диметилформамидных растворов системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{DMF}(30 \text{ об.}\%) - \text{H}_2\text{O}$ . На основании данных химического анализа идентифицированы новые изополимолибдаты:  $(\text{GdOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{GdOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{GdHMo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Методом ИК-спектроскопии показана принадлежность  $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}$ ,  $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$  в структурах соответственно гексамолибдат-, тетрамолибдат- и протонированному октамолибдат-анионам. Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа установлено однофазность выделенных солей. Методом термогравиметрического анализа установлено, что октамолибдат гадолиния более термически устойчив, чем гексамолибдат гадолиния.

**Ключевые слова:** изополимолибдат-анион, гадолиний, водно-диметилформамидный раствор.

**Введение.** Новые полиоксометаллатные комплексы с органическими лигандами привлекают значительный и устойчивый интерес благодаря разнообразию их структур и как следствие возможности применения в различных областях таких, как адсорбция, фотокатализ, люминесцентное зондирование, электрохимия, магнетизм, медицина и материаловедение [1, 2]. Особый интерес среди полиоксометаллатов занимает химия изополимолибдатов, которая постоянно дополняется сведениями о закономерностях в синтезе и свойствах новых соединений с различным структурным типом и координацией атомов [1–3]. Известно, что в зависимости от концентрации, кислотности среды, температуры и продолжительности процессов поликонденсации в растворах возможно образование из  $\text{MoO}_4^{2-}$  анионов  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  [4, 5]. В работе [3] сообщается о выделении из водно-органических систем солей с ранее не описанным анионом  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]_n^{2n-}$ . Методом синтеза в гидро- и сольво-термальных условиях при варьировании состава растворителя и pH синтеза получены пять солей с различными неорганическими катионами и органическими лигандами  $[\text{CoL}^{1}_{0.5}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{NiL}^{1}_{0.5}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}^1(\text{H}_2\text{O})_3][\gamma\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]_{0.5}$ ,  $[\text{CdL}^{1}_{1.5}(\theta\text{-Mo}_8\text{O}_{26})_{0.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}_2(\text{Mo}_3\text{O}_{10})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $L^1 = 1,4\text{-bis}(1H\text{-пиразол-4-карбоксамид})p\text{-фенилен}$ ,  $L^2 = 1,2\text{-bis}(1H\text{-имидазол-4-карбоксамидо})\text{-этил}$ ).

В результате ранее проведенных нами исследований состояния изополимолибдат-анионов (ИПМА) в водно-диметилформамидных растворах [5] установлены зоны доминирования ИПМА, а также обнаружено, что на осаждение изополимолибдатов влияют различные условия: кислотность, концентрация, соотношение исходных компонентов, природа катиона. Установлено стабилизирующее воздействие диметилформамида (ДМФА) на анионы  $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , однако аниона  $[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]_n^{2n-}$  обнаружено не было. Это подтверждено синтезом из водно-ДМФА растворов изополимолибдатов с органическим катионом тетраэтиламмония  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Данная работа направлена на установление влияния природы катиона на образование изополимолибдатов из водно-органических

растворов, созданы условия синтеза, аналогичные [5], но особенностью является использование неорганического катиона гадолиния (III).

**Экспериментальная часть. Материалы и методы исследования.**

**Исходные вещества.** Раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  готовили растворением  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а) в дистиллированной воде. Точную концентрацию  $\text{HCl}$  устанавливали титрованием навески буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (индикатор метиловый красный,  $\delta=0,5\%$ ), а  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  методом осаждения из уксуснокислого раствора в виде молибдата свинца с последующим прокаливанием (гравиметрическая форма  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\delta=0,5\%$ ), по описанным в [6, 7] методикам. Раствор  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  готовили из  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.). Концентрацию  $\text{Gd}(\text{III})$  определяли прямым комплексонометрическим титрованием раствора трилона Б в ацетатном буферном растворе с pH 5,5 в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [8].

**ИК-спектроскопический анализ.** Инфракрасные (ИК) спектры образцов в матрице из  $\text{KBr}$  записывали на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье FTIR “Spectrum BXII” (Perkin-Elmer) в области волновых чисел  $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  ( $\delta = \pm 0,8\text{ см}^{-1}$ ).

**Рентгенофазовый анализ.** Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН – 3М. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для установления фазового состава образцов составляла 2 град/мин. Определение фазового состава проводили с помощью программы Match (ICDD).

**Дифференциально-термический анализ.** Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey, в динамическом режиме нагрева в диапазоне температур 20–850 °С ( $\delta = \pm 10\text{ °С}$ ) в алундовых тиглях без крышки в среде неподвижного воздуха. Скорость нагревания составляла 5 °С·мин<sup>-1</sup>. Как образец сравнения использовали оксид алюминия.

**Микроскопический анализ.** Изучение морфологии поверхности полученных солей методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии, а также рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 LV. Съемка проводилась для образцов, нанесенных на токопроводящий углеродный скотч в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (BEI) при элементном анализе фаз, которые входят в состав образцов, и в режиме детектирования вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученных солей. Материал катода – гексаборид лантана ( $\text{LaB}_6$ ). Ускоряющее напряжение 10–20 кВ.

**Методика синтеза.** Последовательность синтеза применялась на основе разработанных ранее методик для синтеза изополивольфраматов из водно-диметилформамидных растворов [9]. В отличие от исследования [10] подобных вольфраматных водных систем, был использован не полуторакратный избыток раствора катиона, а стехиометрическое количество компонентов для того, чтобы избежать высаливание нитрата гадолиния диметилформамидом и соответственно загрязнения продукта синтеза. В работе [5] проведено исследование поведения молибдат-анионов в водно-диметилформамидных растворах и отработана методика синтеза изополимолибдатов тетраэтиламмония. На базе данных о стабилизации при определенных кислотностях в водно-ДМФА растворах соответствующих изополимолибдат-анионов, в основу синтеза изополимолибдатов гадолиния в данной работе были заложены следующие реакции, представленные в таблице 1.

Синтез проводили из растворов с концентрацией молибдата натрия 0,1 моль/л и содержанием ДМФА 30 об. %.

Таблица 1

Реакции образования ИПМА гадолия, взятые за основу при синтезе

Z=1,00	$2\text{Gd}^{3+} + 6\text{MoO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ = \text{Gd}_2(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
Z=1,14	$2\text{Gd}^{3+} + 7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Gd}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$
Z=1,17	$5\text{Gd}^{3+} + 18\text{MoO}_4^{2-} + 21\text{H}^+ = \text{Gd}_5(\text{HMo}_6\text{O}_{21})_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
Z=1,29	$5\text{Gd}^{3+} + 21\text{MoO}_4^{2-} + 27\text{H}^+ = \text{Gd}_5(\text{HMo}_7\text{O}_{24})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$
Z=1,50	$2\text{Gd}^{3+} + 12\text{MoO}_4^{2-} + 18\text{H}^+ = \text{Gd}_2(\text{Mo}_4\text{O}_{13})_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
Z=1,50	$4\text{Gd}^{3+} + 24\text{MoO}_4^{2-} + 36\text{H}^+ = \text{Gd}_4(\text{Mo}_8\text{O}_{26})_3 + 18\text{H}_2\text{O}$
Z=1,67	$2\text{Gd}^{3+} + 18\text{MoO}_4^{2-} + 30\text{H}^+ = \text{Gd}_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})_3 + 15\text{H}_2\text{O}$

**Обсуждение результатов.** В системах с гадолием по результатам химического анализа при Z=1,00; 1,14; 1,17 было получено соединение, которое относится к гидрато-сольвату гидроксогексамолибдата гадолия следующего состава  $(\text{GdOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (табл. 2).

Таблица 2

Результаты химического анализа осадков, полученных из систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{DMF}(30 \text{ об.}\%) - \text{H}_2\text{O}$

Результаты химического анализа	w( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), %	w( $\text{WO}_3$ ), %	w( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ), %	w( $\text{H}_2\text{O}$ ), %
Найдено для осадка, выделенного при Z=1,00; 1,14; 1,17	28,32	35,17	7,50	6,00
Рассчитано для $(\text{GdOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	29,05	35,46	7,55	6,25
Найдено для осадка, выделенного при Z=1,29	28,99%	35,17%	7,00%	5,50
Рассчитано для $(\text{GdOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	27,93	34,08	7,24	5,43
Найдено для осадка, выделенного при Z=1,50	8,85	43,19	20,40	3,60
Рассчитано для $\text{GdHMo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,97	43,77	20,30	3,70
Найдено для 2 фазы, выделенной из растворов с Z=1,00-1,50	22,57	41,31	7,00	4,00
Рассчитано для $\text{Gd}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	22,79	41,71	7,12	4,03

При Z=1,29 образовался кристаллический гидрато-сольват тетрамолибдата гадолия состава  $(\text{GdOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , при Z=1,50 получен гидрато-сольват протонированный октамолибдат гадолия  $\text{GdHMo}_8\text{O}_{26} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , при Z=1,14 (фаза 2) образуется гидрато-сольват гексамолибдата гадолия  $\text{Gd}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Данная форма также является устойчивой для катиона и аниона полученных солей во 2 фазе в интервале кислотностей 1,00–1,50 (табл. 2).

*Рентгеноспектральный микроанализ изополимолибдатов гадолия (РСМА).* Рентгеноспектральный микроанализ проведен на разных участках с разной площадью для каждого образца. Полученные атомные массовые доли элементов свидетельствуют о сохранении в каждой точке исследуемых образцов мольного соотношения Gd:Mo, значения которых совпадают с результатами химического анализа и подтверждают предложенный состав индивидуальных соединений. Полученные средние значения удовлетворительно описывают состав образца. Для гексамолибдата гадолия состава

$(\text{GdOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , выделенного из раствора при  $Z=1,14$  анализ проводили на участках, выделенных на рис. 1.

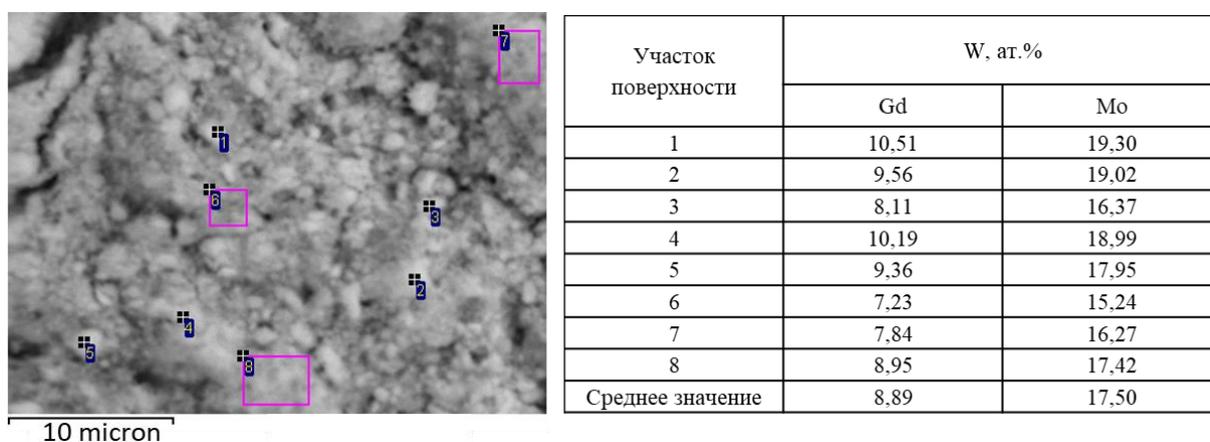


Рис. 1. Поверхность порошка  $(\text{GdOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с указанием участков и дискретных точек и результаты РСМА для них

На микрофотографиях поверхности соли  $(\text{GdOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2) в характеристическом рентгеновском излучении отсутствуют зоны с различной морфологией поверхности и наблюдается равномерное распределение элементов по поверхности без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продукта.

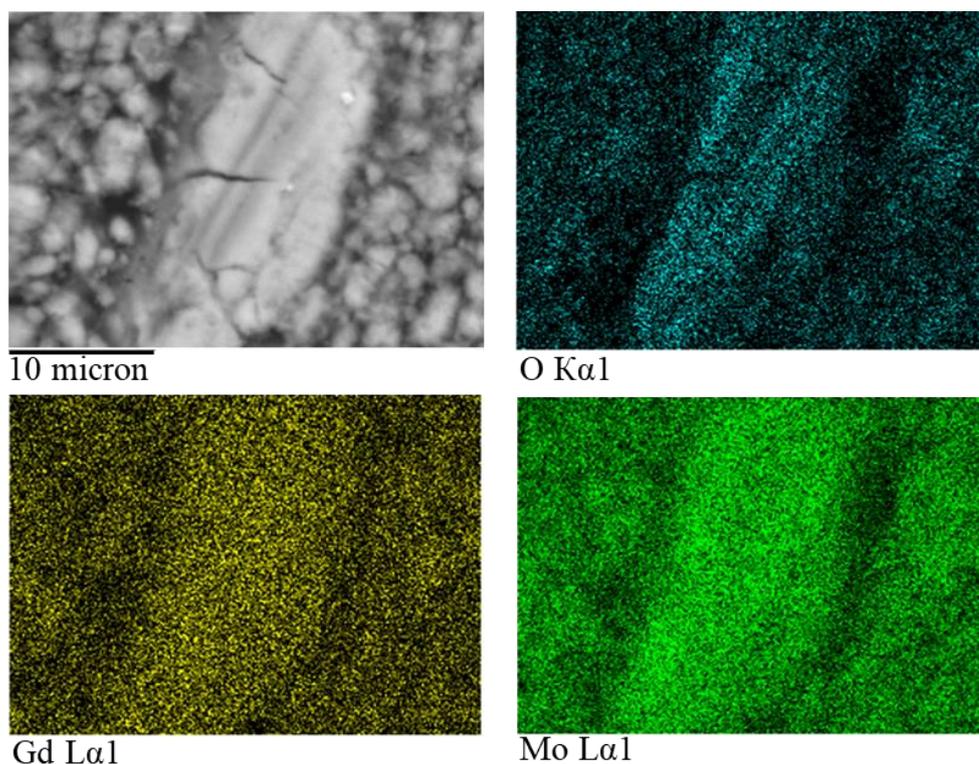


Рис. 2 Изображение поверхности порошка  $(\text{GdOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в характеристическом рентгеновском излучении

Для других синтезированных соединений средние значения атомных процентов Gd и Mo приведены в таблице 3. Результаты РСМА согласуются с результатами

классического химического анализа (см. табл. 2) и соответствуют соотношению Gd:Mo в предложенных формулах соединений.

Таблица 3

Атомные проценты Gd и Mo в дискретных точках для полученных изополимолибдатов гадолия

Химическая формула	W, ат.%		
	Gd	Mo	O
$(\text{GdOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8,85	19,31	65,82
$(\text{GdOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7,03	20,98	64,23
$\text{GdHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,07	24,57	66,29

*ИК-спектры и рентгенограммы изополимолибдатов гадолия.* В ИК-спектрах синтезированных солей изополимолибдатов гадолия колебания концевых связей Mo=O проявляются в области  $\sim 928 \text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения в области  $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ ,  $840\text{--}750 \text{ см}^{-1}$  относят к симметричным и асимметричным колебаниям мостиковых связей Mo–O–Mo соответственно. В ИК-спектрах также фиксируются колебания при  $1620\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$  отвечающие деформационным колебаниям N–O–N, а при  $3300\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  – валентным колебаниям связей O–H в молекулах воды. О присутствии в сольватной оболочке солей диметилформаида свидетельствуют полосы поглощения при  $1550\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$ ,  $3200\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$  – деформационные и валентные колебания NH группы;  $1365\text{--}1395 \text{ см}^{-1}$ ,  $1430\text{--}1470 \text{ см}^{-1}$  симметричные и ассиметричные деформационные колебания метильной группы, а также  $2860\text{--}2885 \text{ см}^{-1}$ ,  $2950\text{--}2975 \text{ см}^{-1}$  симметричные и ассиметричные валентные колебания группы  $\text{CH}_3$ .

По данным ИК-спектров (рис. 3) при кислотности  $Z=1,00$ ;  $1,14$ ;  $1,17$  образуется одно и то же вещество – гидроксогексамолибдат гадолия  $(\text{GdOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , о чем свидетельствуют идентичные пики в спектрах. При кислотности  $1,29$  образуется гидроксотетрамолибдат гадолия  $(\text{GdOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4), а при  $Z=1,50$  (рис. 5) и увеличении концентрации исходных реагентов в 2 раза образуется протонированный октамолибдат гадолия  $\text{GdHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При кислотности  $1,67$  (рис. 6) образуется гексамолибдат гадолия. Подтверждением этого являются данные рентгенофазового (рис. 7, а-д), рентгено-спектрального и химического анализа.

Вновь выпавший осадок в маточном растворе при выдерживании в течение семи суток переходит в устойчивую для катиона и аниона форму гексамолибдата гадолия в интервале кислотностей  $1,00\text{--}1,50$ , что подтверждается данными РФА (рис. 7, е-к).

*Термические свойства изополимолибдатов гадолия.* Термограммы синтезированных изополимолибдатов гадолия  $\text{GdHMo}_8\text{O}_{26}\cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Gd}_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 8, 9) демонстрируют удаление воды и диметилформаида в несколько этапов, что отражается перегибами на кривых убыли массы (TG) и ярко выраженными эндо-эффектами на кривых ДТА. Последние подтверждают потерю массы образца в результате удаления нескольких типов диметилформаида и воды: адсорбционной (до  $100^\circ\text{C}$ ), кристаллогидратной, в виде молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и структурной в виде OH-групп, координированных у катиона гадолия. После удаления кристаллогидратной и структурной воды происходит разложение вещества на средний ортомолибдат гадолия и оксид молибдена. Интервал измерений термического поведения молибдатов ограничен  $600^\circ\text{C}$ , так как при дальнейшем нагревании происходит возгонка  $\text{MoO}_3$ .

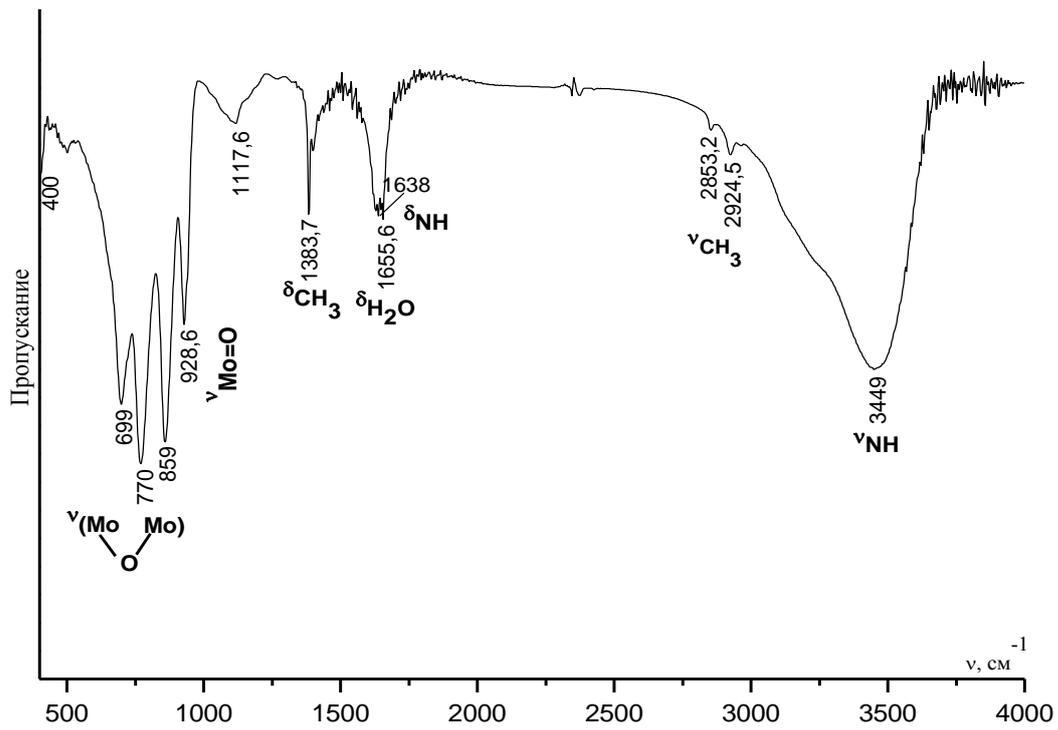


Рис. 3. ИК-спектр изополимолибдатов гадолиния, синтезированных при  $Z=1,00; 1,14; 1,17$ .  
 $(\text{GdOH})_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

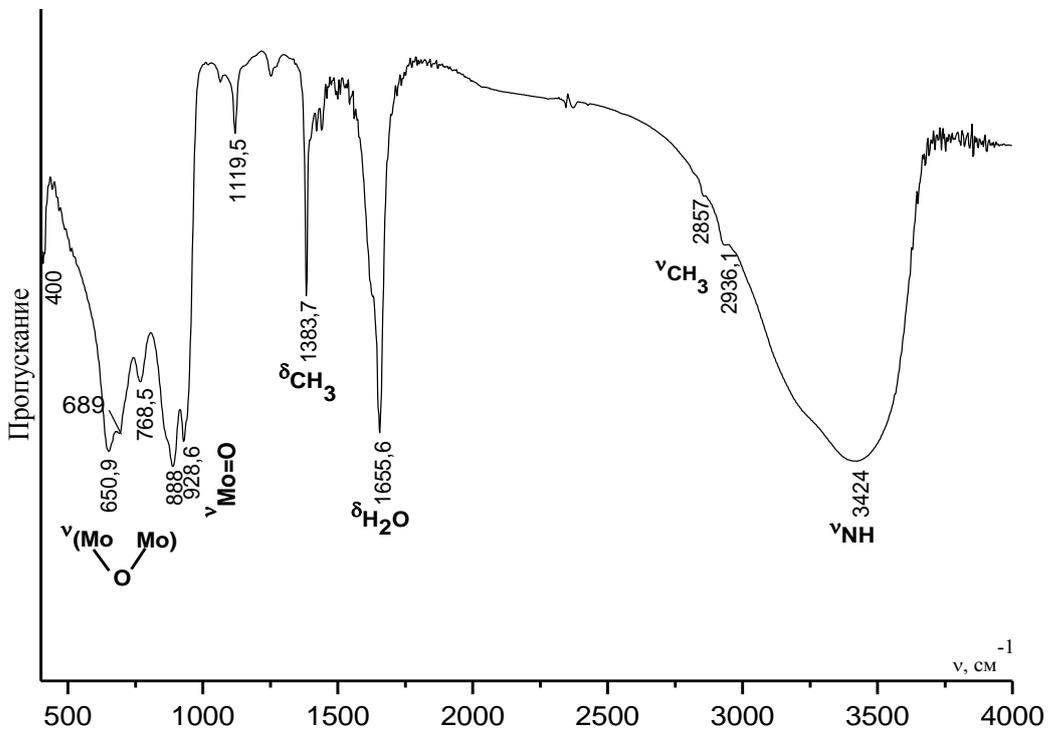


Рис. 4. ИК-спектр изополимолибдата гадолиния, синтезированного при  $Z=1,29$ .  
 $(\text{GdOH})_2\text{Mo}_4\text{O}_{14}\cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$



На термограмме соли протонированного октамолибдата гадолиния (рис. 8) фиксируется четыре этапа потери массы. На первом этапе происходят незначительные потери 1,2 % адсорбированной воды, на втором 6 % (2 молекулы ДМФА), на третьем 14,4 % (3 молекулы ДМФА), а на четвертом 2,4 % (4 молекулы H<sub>2</sub>O). Таким образом, можно сделать вывод о том, что основная потеря массы происходит на третьем этапе, в интервале температур 200–300 °С. При температуре свыше 500 °С происходит разложение вещества без убыли массы.

На термограмме соли гексамолибдата гадолиния (рис. 9) фиксируется три этапа потери массы. Аналогично октамолибдату гадолиния на первом этапе также происходят незначительные потери массы 1 %, далее на втором этапе теряется 7 % массы (1 молекула ДМФА), а на третьем 3 % (3 молекулы H<sub>2</sub>O).

Таким образом, характер поведения синтезированных солей при нагревании различен (рис. 8; 9), что свидетельствует о различном составе их сольватных оболочек. На основании результатов термического анализа солей, синтезированных из водно-диметилформамидной среды, предложены следующие схемы их термоллиза:

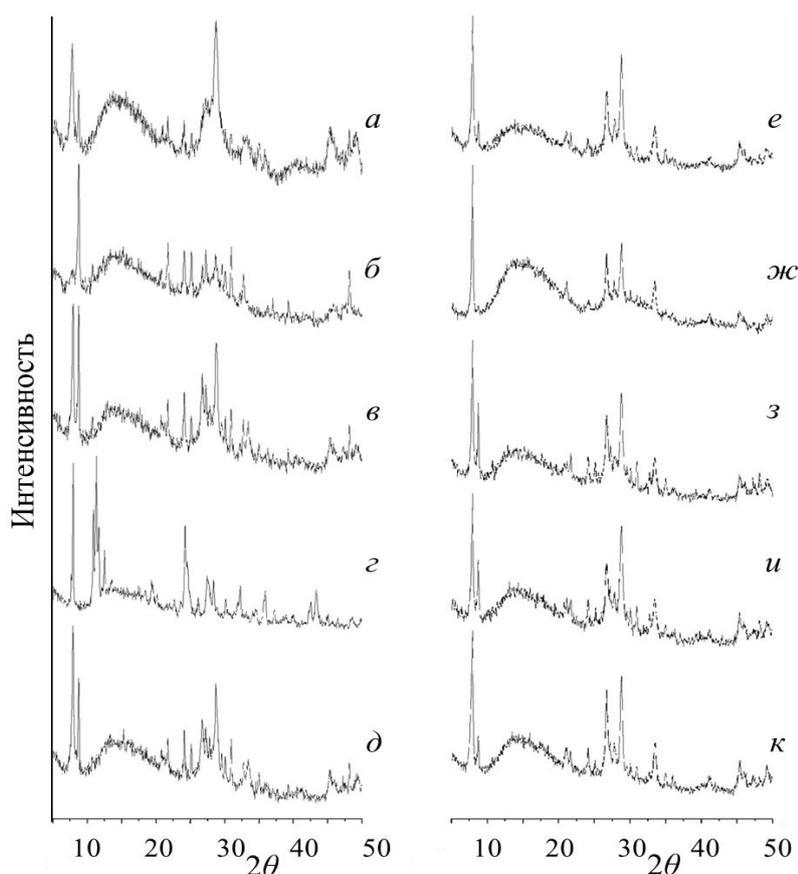
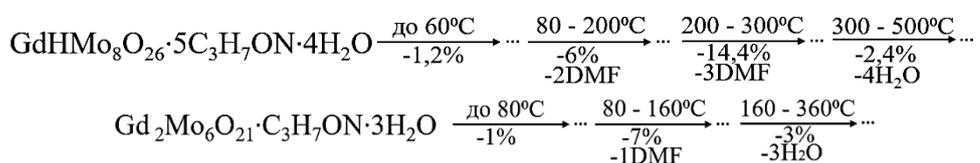


Рис. 7. Рентгенограммы солей гадолиния, выделенных из систем  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{MoO}_4^{2-}$ - $\text{H}^+$ -ДМФА-H<sub>2</sub>O первых фаз при: а) Z=1,00; б) 1,17; в) 1,29; г) 1,50 д) 1,67 и вторых фаз: е) Z=1,00; ж) Z=1,14; з) Z=1,17; и) Z=1,29; к) Z=1,50.

Таким образом, октамолибдат гадолиния более термически устойчив, чем гексамолибдат гадолиния, который уже в интервале температур 160–360 °С начинает разлагаться на ортомолибдат гадолиния и оксид молибдена.

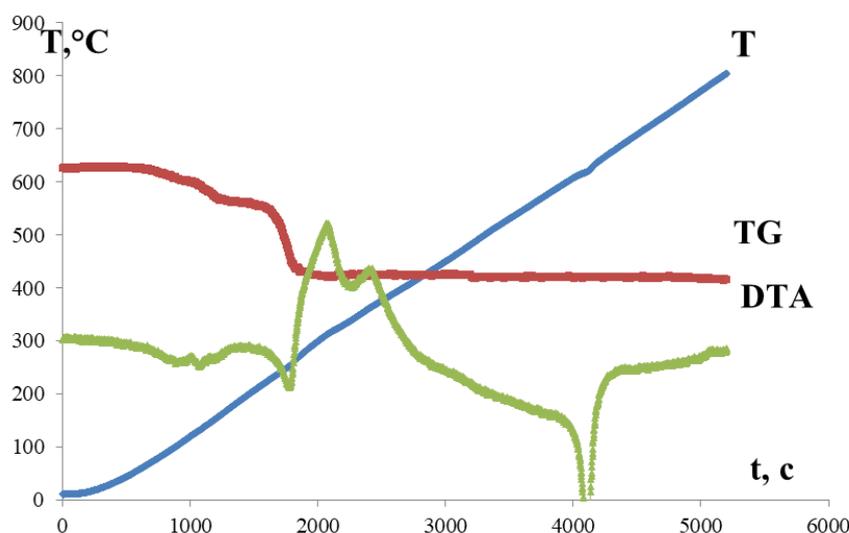


Рис. 8 Термическое поведение  $GdHMo_8O_{26} \cdot 5C_3H_7ON \cdot 4H_2O$

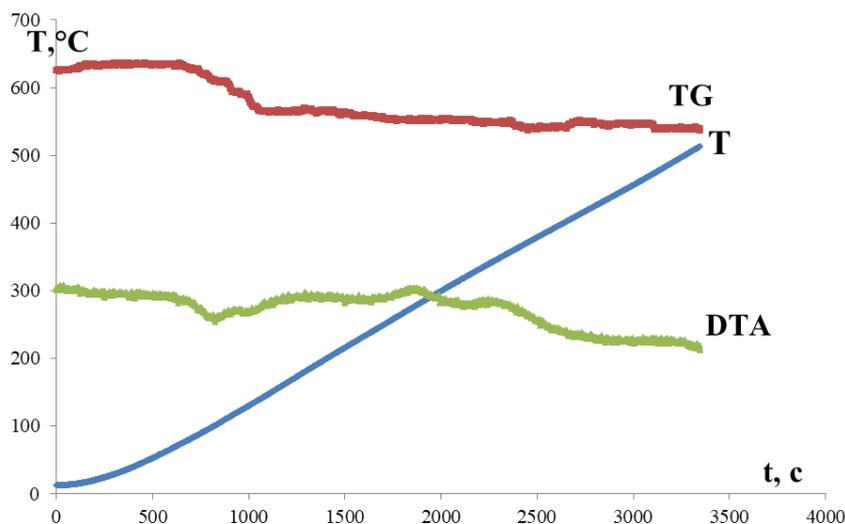


Рис. 9. Термическое поведение  $Gd_2Mo_6O_{21} \cdot C_3H_7ON \cdot 3H_2O$

**Выводы.** В результате контроля состава растворителя и кислотности среды из водно-диметилформамидных растворов ортомолибдата натрия успешно синтезированы четыре новых соединения:  $(GdOH)_3Mo_6O_{21} \cdot 2C_3H_7ON \cdot 4H_2O$ ,  $(GdOH)_2Mo_4O_{14} \cdot C_3H_7NO \cdot 3H_2O$ ,  $GdHMo_8O_{26} \cdot 5C_3H_7NO \cdot 4H_2O$ ,  $Gd_2Mo_6O_{21} \cdot C_3H_7NO \cdot 3H_2O$ . На основании данных химического, термогравиметрического, рентгенофазового, ИК-спектроскопического методов анализа и РСМА идентифицированы синтезированные изополимолибдаты и предложены их формулы. Установлено, что с течением времени в водно-диметилформамидном растворе стабилизируется более устойчивая для катиона и аниона форма гексамолибдата, в результате чего в интервале кислотностей в качестве вторых фаз при кислотностях 1,00–1,50 выделены соли с одинаковым составом  $Gd_2Mo_6O_{21} \cdot C_3H_7NO \cdot 3H_2O$ . Методом дифференциально-термического анализа изучено

поведение протонированного октамолибдата гадолиния  $GdHMo_8O_{26} \cdot 5C_3H_7NO \cdot 4H_2O$  и гексамолибдата гадолиния  $Gd_2Mo_6O_{21} \cdot C_3H_7NO \cdot 3H_2O$  при нагревании и установлены температурные интервалы процессов дегидратации, десольватации. Обнаружено, что октамолибдат гадолиния более термически устойчив, чем гексамолибдат гадолиния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Two Stable Zn-Cluster-Based Metal–Organic Frameworks with Breathing Behavior: Synthesis, Structure, and Adsorption Properties / L. Kan, J. Cai, Z. W. Jin [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 58. – P. 391-396.
2. Long D.L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices / D.L. Long, E. Burkholder, L. Cronin // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – Vol. 36, No 1. – P. 105-121.
3. Various types of isopolymolybdate-based metal–organic complexes formed in different conditions: synthesis, structures, luminescence, electrochemical, and photocatalytic performances / X. Pan, X. Wang, Y. Li [et al.] // *Cryst. Eng. Comm.* – 2019. – Vol. 21. – P. 6472-6481.
4. Various polyoxomolybdate-based hybrids induced by pH and solvents: structures, adsorption activities for dyes and bifunctional electrocatalytic properties // X. L. Wang, S. Zhang, X. Wang [et al.] // *Dalton Trans.* – 2017. – Vol. 46. – P. 16580-16588.
5. Особенности синтеза изополимолибдатов из водно-диметилформамидных растворов / Е.Е. Белоусова, Е.Ю. Пойманова, Е.В. Хомутова и др. // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1. – С. 54-61.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. – М: Наука, 1964. – 400 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – Л: Химия, 1965. – 975 с.
8. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М: Химия, 1970. – 360 с.
9. Синтез изополивольфраматов бария из водно-диметилформамидных растворов / Е. Ю. Пойманова, А. О. Медведь, И.С. Коломоец и др. // Наука Кубани. – 2016. – № 4. – С. 4-11.
10. Синтез, ИК-спектроскопический анализ и микроморфология поверхности Но (III)-содержащих полиоксвольфраматов / А.Ю. Марийчук, Ю.А. Олексий, Г.М. Розанцев, С.В. Радио // Вестник ОНУ. Химия. – 2020. – Т. 25, № 3. – С. 63-75.

Поступила в редакцию 24.12.2020 г.

#### ISOPOLYMOLYBDATES OF GADOLINIUM FROM AQUEOUS-DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS AND IDENTIFICATION OF SALTS

*Ye.Ye. Belousova, Ye.Yu. Poimanova, Ye.V. Khomutova, V.V. Kravchenko, K.A. Chebyshev*

The formation of gadolinium polyoxomolybdates from acidified water-dimethylformamide solutions with different acidity was studied in the system  $Na_2MoO_4 - HCl - NaCl - DMF$  (30 об.%) –  $H_2O$ . New isopolymolybdates with  $(GdOH)_3Mo_6O_{21} \cdot 2C_3H_7ON \cdot 4H_2O$ ;  $(GdOH)_2Mo_4O_{14} \cdot C_3H_7NO \cdot 3H_2O$ ;  $GdHMo_8O_{26} \cdot 5C_3H_7NO \cdot 4H_2O$  compositions has been identified by IR-spectroscopy and chemical analysis. The obtained salts are single-phase according to scanning electron microscopy and X-ray analysis. It was found by thermogravimetric analysis that gadolinium octamolybdate is more thermally stable than gadolinium hexamolybdate.

**Keywords:** isopolymolybdate-anion, gadolinium, aqueous-dimethylformamide solution.

#### Белоусова Екатерина Евгеньевна

Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: v.v.bilousov@gmail.com

#### Bilousova Yekateryna Yevgenyevna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE «Donetsk National University», Donetsk, DPR.

**Пойманова Елена Юрьевна**

Кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: [poymanovahe@gmail.com](mailto:poymanovahe@gmail.com)

**Хомутова Екатерина Валерьевна**

Кандидат биологических наук, старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

E-mail: [kat.khomutova@gmail.com](mailto:kat.khomutova@gmail.com)

**Кравченко Виолетта Владимировна**

Аспирант ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Чебышев Константин Александрович**

Научный сотрудник кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: [chebyshev.konst@mail.ru](mailto:chebyshev.konst@mail.ru)

**Poimanova Yelena Yuryevna**

Candidate of Chemical Sciences, Senior lecturer at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE «Donetsk National University», Donetsk, DPR.

**Khomutova Yekaterina Valeryevna**

Candidate of Biological Sciences, Senior researcher, SI “Institution of physico-organic chemistry and coal chemistry by L.M. Litvinenko”, Donetsk, DPR.

**Kravchenko Violetta Vladimirovna**

Postgraduate, SI “Institution of physico-organic chemistry and coal chemistry by L.M. Litvinenko”, Donetsk, DPR.

**Chebyshev Konstantin Aleksandrovich**

Researcher, Department of Inorganic Chemistry SEI HPE «Donetsk National University», Donetsk, DPR.

УДК 547.565:544.43

**СВЯЗЬ «ДЕСКРИПТОР – АКТИВНОСТЬ» В РЕАКЦИИ ФЛАВОНОИДОВ С ЦИАНОИЗОПРОПАНПЕРОКСИЛАМИ**© 2021. *А.В. Белый, Н.И. Белая, Г.А. Тихонова*

Методом хемилюминесценции исследованы кинетика и механизм реакции взаимодействия флавоноидов с цианоизопропанпероксилами в бензоле. Установлена зависимость между активностью и молекулярным дескриптором флавоноидов, связанным с механизмом их антирадикального действия. Проведена оценка прогностической способности установленной модели на контрольной выборке, средняя ошибка аппроксимации составила 15 %. Полученная связь «дескриптор–активность» является основой для прогнозирования антирадикальных свойств флавоноидов и подобных им структур в неполярных растворителях, имитирующих органические субстраты и материалы на их основе.

**Ключевые слова:** флавоноид, антиоксидант, антирадикальная активность, дескриптор

**Введение.** Флавоноиды (FlavOH), наряду с фенолкарбоновыми кислотами, являются наиболее важной группой вторичных метаболитов и биологически активных соединений в растениях. С их содержанием связывают антиоксидантные свойства многих пищевых продуктов. Как и большинство природных фенолов, флавоноиды обладают противоопухолевыми, антибактериальными, противовоспалительными и антиоксидантными свойствами [1, 2]. Из-за широкой распространенности этих соединений в растительной пище, фармацевтической и парфюмерной продукции, возникает необходимость в отработке модели для оценки и прогнозирования их реакционной способности.

Особое место занимают полуэмпирические модели прогнозирования биологической активности на основе количественной взаимосвязи «структура – реакционная способность вещества» QSAR/QSPR (Quantitative Structure – Activity/Property Relationships) [3, 4] в виде линейных регрессионных уравнений. Для их разработки используют большое количество дескрипторов, характеризующих электронное, пространственное строение, полярность, гидрофильность молекул антиоксидантов и т.д. Однако применение многих дескрипторов трудно объяснить, исходя из возможного механизма антиоксидантной активности в выбранной модельной реакции, что часто приводит к установлению лишь качественной связи «структура – активность» [5, 6]. Для получения количественных зависимостей необходим поиск молекулярных дескрипторов, связанных непосредственно с механизмом действия природных фенолов в реакции со свободными радикалами.

Цель данной работы – проведение факторного анализа зависимости антирадикальной активности (АРА) от молекулярного дескриптора флавоноидов, связанного с механизмом их действия в реакции с 2-цианоизопропанпероксильными радикалами ( $\text{NPOO}^\bullet$ ) в бензоле, а также оценка прогностической способности полученной линейной однофакторной модели с использованием контрольной выборки.

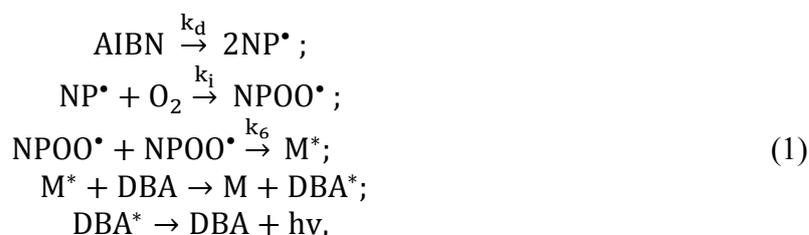
**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования использовались ряды природных флавоноидов (обучающая выборка, соединения 1–9, табл. 1) и гидроксиацетофенонов (контролирующая выборка, соединения 10–16, табл. 2). Флавоноиды («Fluka», «Merck», «Panreac») и гидроксиацетофеноны («Merck», «Acros Organics») использовались без предварительной очистки. Генератор свободных радикалов – липофильное азосоединение азодиизобутиронитрил (AIBN) («Sigma-

Aldrich»), в качестве активатора свечения применялся 9,10-дибромантрацен (DBA) («Sigma-Aldrich»). Диметилсульфоксид очищался по известной методике [7].

Окисление флавоноидов пероксирадикалами  $\text{NPOO}^\bullet$ , генерируемыми при термическом распаде AIBN в бензоле, изучалось методом хемилюминесценции (ХЛ) [8]. Флавоноиды растворялись в диметилсульфоксиде, а затем аликвота этого раствора (0.1 мл) вводилась в бензол (4.9 мл), содержащий AIBN и DBA. Окисляющаяся смесь помещалась в термостатированную кювету хемилюминометра и барботировалась воздухом для ее насыщения кислородом и перемешивания. Температура проведения эксперимента  $T = 323 \pm 2$  К соответствовала температуре, при которой используемый инициатор распадается на радикалы  $\text{NPOO}^\bullet$  с постоянной скоростью. Значения константы скорости реакции распада AIBN на радикалы ( $k_d = 1.978 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ) и выхода радикала из клетки ( $e = 0.51$ ) при  $T = 323$  К взяты из работы [8]. Скорость иницирования (генерирования) пероксирадикалов рассчитывалась по формуле  $W_i = 2ek_d[\text{AIBN}]$  [8]. Измерения проводились с помощью хемилюминесцентной установки (фотоумножитель ФЭУ-38), принципиальная схема которой описана в работе [8, 9], с цифровой обработкой сигнала посредством АЦП «LCARD» (Россия).

Квантово-химические расчеты проводились с использованием пакета Gaussian 09 [10] в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP, выбор которого обусловлен опубликованными данными об успешном его применении для соединений фенольного типа [11, 12]. Поиск стабильных конформеров предварительно осуществлялся полуэмпирическим методом PM6. Структуры с минимальной энергией использовались в качестве начального приближения для расчетов на уровне B3LYP/6-311++G(d,p) – для систем с закрытыми оболочками (синглетное основное состояние) и UB3LYP/6-311++G(d,p) – для систем с открытыми оболочками (дублетное основное состояние). Геометрия всех структур реагентов и продуктов реакций была оптимизирована по всем независимым переменным и без ограничений по симметрии в бензоле. Влияние растворителя учитывалось в рамках модели поляризуемого континуума PCM [13]. Для построения полости растворенного вещества задавались радиусы атомных сфер из модели силового поля UFF [14]. Характер всех стационарных точек определялся расчетом матрицы Гессе. Частоты нормальных колебаний (в гармоническом приближении) и тепловые поправки к свободной энергии (с использованием немасштабированных частот) были рассчитаны теми же методами. Все полученные результаты относятся к нормальным условиям ( $T = 298$  К,  $P = 1$  атм) в бензоле.

**Анализ результатов.** Согласно классическим представлениям метода хемилюминесценции [8] и современным исследованиям [15–17], в реакции рекомбинации пероксирадикалов ( $\text{NPOO}^\bullet$ ), генерируемых при распаде AIBN, может возникать ХЛ, которая в случае необходимости усиливается активатором свечения DBA:



где  $\text{M}^*$  – электронно-возбужденное состояние карбонильного соединения;  $h\nu$  – квант света (хемилюминесценция). Нумерация констант скоростей реакций соответствует, принятым в работах [8, 18].

Если считать, что ХЛ ( $I_0$ ) возбуждается лишь в реакции рекомбинации  $\text{NPOO}^\bullet$ , то интенсивность ХЛ должна быть пропорциональна квадрату концентрации перекисных радикалов:  $I_0 \sim [\text{NPOO}^\bullet]^2$ . При добавлении в систему флавоноидов как акцепторов пероксирадикалов наблюдается уменьшение интенсивности ХЛ-свечения (1) по реакции:

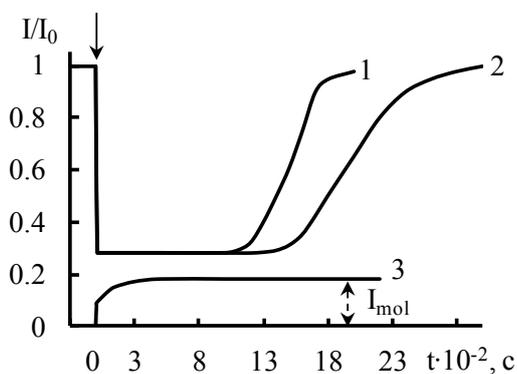


Рис. 1. Кинетика относительной интенсивности ХЛ ( $I/I_0$ ) при окислении АИБН в бензоле после введения катехина (моль·л<sup>-1</sup>): 1 –  $7 \cdot 10^{-5}$ ; 2 –  $1.1 \cdot 10^{-4}$ ; 3 – без добавок катехина и АИБН. Момент введения катехина показан стрелкой.  $T = 323 \pm 2 \text{ K}$ ,  $v_i = 5 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $[\text{DBA}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

Видно (рис. 1), что относительная интенсивность ( $I/I_0$ ) ХЛ сразу после введения антиоксиданта резко снижается, затем, по мере его расходования, восстанавливается до начального уровня.

При высоких концентрациях наблюдается период индукции ( $\tau_{0.5}$ ) – время полувосстановления ХЛ, когда  $I$  становится равной половине  $I_0$ . Однако, в периоде индукции ХЛ не ослабляется до нуля. Это, вероятно, связано с возбуждением ХЛ в каких-либо нерадикальных (молекулярных) реакциях ( $I_{\text{mol}}$ ), на которые перехватчик радикалов  $\text{FlavOH}$  не влияет.

Константу  $k_7$  скорости реакции (2) определяли в бензоле методом, предложенным в работе [8], при условии низких скоростей инициирования ( $W_i$ ) и достаточно высоких концентрациях антиоксиданта. Расчет  $k_7$  проводится в начальный момент времени, когда концентрация  $\text{FlavO}^\bullet$  крайне мала и реакциями (3), (4) пероксирадикалов с продуктами превращения  $\text{FlavOH}$  можно пренебречь:



С учетом реакций (1), (2), (3) изменение концентрации перекисных радикалов описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{d[\text{NPOO}^\bullet]}{dt} = W_i - k_6[\text{NPOO}^\bullet]^2 - k_7[\text{NPOO}^\bullet][\text{FlavOH}] - k_8[\text{NPOO}^\bullet][\text{FlavO}^\bullet]. \quad (5)$$

В начальный момент, когда  $[\text{FlavO}^\bullet] \rightarrow 0$ , последним членом в уравнении (5) можно пренебречь. Тогда его решение при условии  $k_7[\text{FlavOH}]_0 \gg \sqrt{k_6 W_i}$  и после преобразований будет иметь вид [8]:

$$\ln \sqrt{\frac{I_0}{I}} = k_7[\text{FlavOH}]_0 t, \quad (5a)$$

где  $k_7[\text{FlavOH}]_0 = k'$  – угловой параметр линейной зависимости (5a), равный константе скорости реакции первого порядка, с<sup>-1</sup>;  $[\text{FlavOH}]_0$  – начальная концентрация флавоноида, моль/л;  $t$  – время, с.

Начальный участок ХЛ-кривой (рис. 2a) спрямляется (рис. 2б) в полулогарифмических координатах кинетического уравнения (5a).

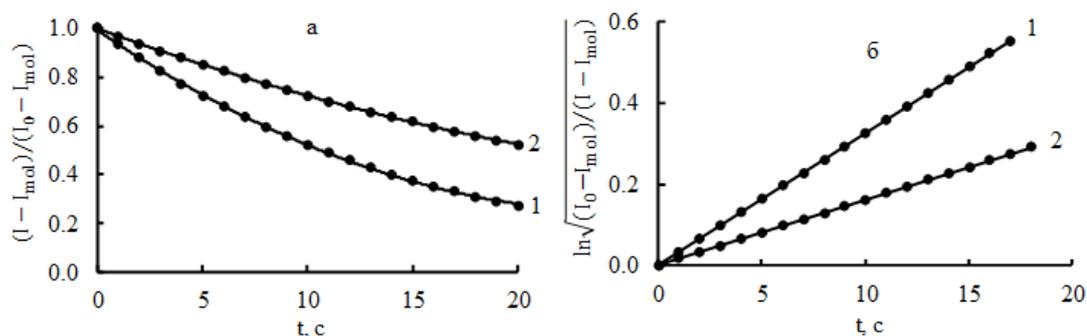


Рис. 2. а) Кинетика относительной интенсивности ХЛ при окислении AIBN в бензоле после введения ArOH ( $C = 5 \cdot 10^{-5}$  моль·л $^{-1}$ ): 1 – кверцетин; 2 – катехин. б) Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых ХЛ (а).  $T = 323$  К,  $\nu_i = 5 \cdot 10^{-9}$  моль л $^{-1}$ с $^{-1}$ ,  $[DBA] = 3 \cdot 10^{-3}$  моль·л $^{-1}$

По угловому параметру полученных в программе Statistica Demo 6.0 линейных регрессионных зависимостей, определялись непосредственно абсолютные величины констант скоростей взаимодействия перекисных радикалов с ингибитором ( $k_7$ ) (табл. 1). Представленный метод расчета констант  $k_7$  [8] крайне удобен, поскольку позволяет исключить влияние на кинетику реакции продуктов превращения флавоноидов, а также не требует знания величины константы скорости  $k_6$ , определение которой возможно только после детального изучения ХЛ реакций самого инициатора и образующихся при его распаде радикалов [16].

Таблица 1  
Экспериментальные константы скорости  $k_7$  и прочности О–Н-связи молекул флавоноидов ( $D_{O-H}$ ), вычисленные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p), PCM. Растворитель – бензол

Соединение	$k_7$ , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$	$D_{O-H}^a$ , кДж·моль $^{-1}$	Структурная формула
1 – катехин	355±12	308 (3')	
2 – галлокатехин	200±9	319 (3')	
3 – кемферол	98±4	337 (4')	
4 – кверцетин	675±14	305 (3')	
5 – изорамнетин	100±5	333 (4')	
6 – морин	95±4	342 (4')	
7 – мирицетин	211±9	321 (3')	
8 – кверцитрин	428±13	311 (3')	
9 – дигидрокверцетин	347±12	313 (3')	

<sup>a</sup> в скобках указано положение О–Н-группы в бензольном кольце В с наименьшей прочностью связи.

Анализ полученных констант  $k_7$  (см. табл. 1), которые являются характеристикой АРА флавоноидов, показал, что в бензоле при  $T = 323$  К с  $NPOO^{\bullet}$  реагируют все исследуемые вещества. Следует отметить четыре структурных фрагмента, вносящих определенный вклад в общую реакционную способность вещества: наличие двойной связи в положении 2, 3 и карбонильной группы  $>C=O$ ; О–Н-группы в положениях 3 и 5; гидроксигруппы кольца А в положениях 5 и 7; гидроксильные группы кольца В.

Обращает на себя внимание тот факт, что в неполярных апротонных средах заметна явная зависимость величины  $k_7$  от количества О–Н-групп в кольце В: чем меньше их количество, тем ниже реакционная способность вещества. Так, флавоноиды с двумя О–Н-группами (4) проявляют большую активность, чем с одной гидроксигруппой (3). Причем наличие трех О–Н-групп в орто-положении (соединения 2, 7) не усиливает АРА вещества по сравнению с 1 и 4, поскольку в этом случае

образуются внутримолекулярные водородные связи за счет Н гидроксигруппы и в итоге «активной» остается только одна фенольная группа с низкой прочностью О–Н-связи. Гликозид флавоноида – кверцитрин – проявляет более низкую активность, чем его агликон – кверцетин, что, по-видимому, связано с влиянием гликозидной группы в положении 3, наличие которой приводит к падению АРА вещества за счет уменьшения подвижность молекулы в реакции с радикалами из-за объемной структуры углеводной части.

Выбор молекулярного дескриптора проводился с учетом механизма действия антиоксиданта. Известно [19–21], что в неполярных средах радикалы дезактивируются путем отрыва атома Н от О–Н-группы фенольных антиоксидантов. В этом случае механизм-зависимым дескриптором является энергия гомолитического разрыва (прочность) наиболее слабой О–Н-связи в молекуле ArOH ( $D_{O-H}$ ). Ее величина должна зависеть от скорости лимитирующей стадии (реакция 2), поэтому следует ожидать корреляционную зависимость между  $D_{O-H}$  и реакционной способностью вещества ( $k_7$ ). Значение  $D_{O-H}$  рассчитывалось DFT-методом в программе Gaussian 09.

$$D_{O-H} = ((E_{tot} + E_{ZPE} + N_{corr})_{ArO\cdot} + (E_{tot} + E_{ZPE} + N_{corr})_H) - (E_{tot} + E_{ZPE} + N_{corr})_{ArOH},$$

где  $E_{tot}$ ,  $E_{ZPE}$ ,  $N_{corr}$  – полные электронно-ядерные энергии, энергии нулевых колебаний и температурные поправки к энтальпии фенокисильного радикала, атома водорода и соответствующей нейтральной молекулы фенола.

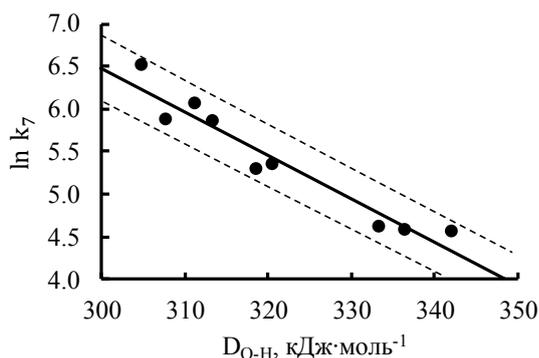


Рис. 3. Линейная зависимость параметра АРА природных фенолов в реакции с  $NPOO\cdot$  ( $\ln k_7$ ) от расчетного значения прочности О–Н-связи их молекул ( $D_{O-H}$ ). Растворитель – бензол,  $T = 298$  К. DFT B3LYP/6-311++G(d,p), PCM.

По результатам расчета видно (рис. 3), что в бензоле с ростом  $D_{O-H}$  значения экспериментальной константы скорости уменьшаются, а зависимость описывается линейным однофакторным регрессионным уравнением:

$$\ln k_7 = (21.9 \pm 1.7) - (5.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} D_{O-H(\text{benz})}$$

$$n = 9; \tilde{r} = 0.964; \tilde{r}^2 = 0.928; F = 91;$$

$$p < 0.00003; S_{est} = 0.21 \quad (6)$$

Установленная зависимость (уравнение 6) характеризуется высоким коэффициентом корреляции  $\tilde{r}$  и детерминации  $\tilde{r}^2$ , который показывает, что изменение  $\ln k_7$  на 96.4 % обусловлено изменением  $D_{O-H(\text{benz})}$ , влияние посторонних факторов составляет 3.6 %. Все

полученные результаты входят в границы доверительного интервала. Высокое значение F-критерия Фишера линейной модели регрессии ( $F = 91$ ) и его низкий уровень значимости ( $p < 0.00003$ ), при котором может быть принята нуль-гипотеза (о равенстве нулю истинного углового коэффициента уравнения регрессии), свидетельствуют об адекватности полученной линейной модели.

При использовании методологии QSAR важно контролировать прогностическую способность построенных моделей. Один из наиболее надежных подходов к решению этой задачи состоит в использовании контрольной выборки. Последняя необходима для независимого контроля предсказательной способности моделей. Такой подход позволяет в большинстве случаев избежать случайных корреляций.

В качестве такой группы были использованы гидроксиацетофеноны (соединения 10–16) как вещества, относящиеся к природным растительным фенолам [1] и имеющие

близкую с ними химическую структуру и одинаковый антирадикальный механизм действия. Гидроксиацетофеноны редко встречаются в растительных тканях [1], но при этом используются при исследовании окислительно-восстановительных свойств флавоноидов [22], поскольку моделируют фрагменты молекулы флавонолов, которые формируют кольца А и С.

По молекулярному дескриптору гидроксиацетофенонов ( $D_{O-H}$ ), рассчитанному по аналогии с флавоноидами, были спрогнозированы константы скорости  $k_{7(\text{calc})}$  их реакции с  $\text{NPOO}^\bullet$  по уравнению (6) (табл. 2). Видно, что если гидроксильная группа расположена в орто- или пара-положении по отношению к функциональной О–Н-группе, то прочность ее связи снижается (соединения **14**, **15**). Фенольная группа, расположенная в мета-положении по отношению к электроноакцепторной кетогруппе  $>\text{C}=\text{O}$ , также предрасположена к уменьшению прочности О–Н-связи (соединение **11**). Изменения в  $D_{O-H}$  молекул приводят к соответствующим изменениям в их реакционной способности по отношению к гидразильному радикалу в неполярных средах. С увеличением числа О–Н-групп в молекулах гидроксиацетофенонов величина  $D_{O-H}$  снижается, а их антирадикальная активность растет.

Таблица 2  
Экспериментальные  $k_7$  и расчетные  $k_{7(\text{calc})}$  константы скорости реакции (2) и прочности О–Н-связи молекул гидроксиацетофенонов ( $D_{O-H}$ ), вычисленные методом DFT B3LYP/6-311++G(d,p), PCM.  
Растворитель – бензол

Соединение	$k_7$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_{7(\text{calc})}$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\Delta_k$ , %	$\bar{\Delta}_k$ , %	$D_{O-H}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
<b>10</b> – 2-гидроксиацетофенон	54.38±1.9	66.9	14.6	14.5	347
<b>11</b> – 3-гидроксиацетофенон	88.04±3.5	100.6	14.2		339
<b>12</b> – 4-гидроксиацетофенон	79.11±3.5	90.8	14.8		341
<b>13</b> – 2,4-дигидроксиацетофенон	78.85±3.5	90.8	15.2		341 <sup>a</sup>
<b>14</b> – 2,5-дигидроксиацетофенон	171±12	195.2	14.1		326 <sup>b</sup>
<b>15</b> – 3,4-дигидроксиацетофенон	231±14	265.1	14.7		320 <sup>c</sup>
<b>16</b> – 3-метокси-4-гидроксиацетофенон	86.12±3.5	74.1	14.0		345

<sup>a, b, c</sup> величины прочностей связи О–Н-группы, расположенной в положении 4, 5 и 3 ароматического цикла молекулы гидроксиацетофенона соответственно.

Чтобы иметь более наглядное суждение о качестве предложенной модели из относительных отклонений для каждой константы ( $\Delta_k = (k_7 - k_{7(\text{calc})}) / k_7 \cdot 100\%$ ) определялась средняя ошибка аппроксимации ( $\bar{\Delta}_k = 1/n \sum \Delta_k$ ). Установлено (см. табл. 2), что единичные относительные отклонения предсказанных констант изменяются от 14.0 до 15.2 %, а средняя ошибка аппроксимации не превышает 15 %, что свидетельствует о хорошем подборе линейной модели [23].

**Выводы.** Подбор молекулярных дескрипторов флавоноидов зависит от механизма их окислительных превращений в реакции с пероксирадикалами. Путем использования контрольной выборки (группы гидроксиацетофенонов) была показана высокая прогностическая способность построенной линейной модели связи химической структуры и антирадикальной активности флавоноидов с относительной ошибкой аппроксимации не более 15 %. Полученная количественная связь «дескриптор – активность» представляет собой не только готовое полуэмпирическое однофакторное уравнение для подбора эффективных антиоксидантов, но и является основой скрининга антирадикальной активности природных фенолов в реакции с пероксирадикалами в органических субстратах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vermerris W. Phenolic Compound Biochemistry / W. Vermerris, R. Nicolson. – Dodrecht: Springer, 2006. – 276 p.
2. Костюк В.А. Биорадикалы и биоантиоксиданты / В.А. Костюк, А.И. Потапович. – Минск: БГУ, 2004. – 179 с.
3. Alov P. Computational Studies of Free Radical-Scavenging Properties of Phenolic Compounds / P. Alov, I. Tsakovska, I. Pajeva // Current Topics in Medicinal Chemistry. – 2015. – Vol. 15, No 2. – P. 85–104.
4. QSAR Modelling of Rat Acute Toxicity on the Basis of PASS Prediction / A. Lagunin, A. Zakharov, D. Filimonov, V. Poroikov // Molecular Informatics. – 2011. – Vol. 30, No 2–3. – P. 241–250.
5. Javan A.J. Electronic structure of some thymol derivatives correlated with the radical scavenging activity: Theoretical study / A.J. Javan, M.J. Javan // Food Chemistry. – 2014. – Vol. 165. – P. 451–459.
6. Reaction enthalpies of OH bonds splitting-off in flavonoids: The role of non-polar and polar solvent / A. Vaganek, J. Rimarčík, K. Droupkova, [et al.] // Computational and Theoretical Chemistry. – 2014. – V. 1050. – P. 31–38.
7. Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai. – Burlington: Elsevier Science, 2003. – 608 p.
8. Хемиллюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / В.Я. Шляпинтох, О.Н. Карпунин, Л.М. Постников [и др.]. – М.: Наука, 1966. – 300 с.
9. Беляков В.А. Кинетика окси-хемиллюминесценции и ее использование для анализа антиоксидантов / В.А. Беляков, Р.Ф. Васильев, Г.Ф. Федорова // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45, № 3. – С. 355–362.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., X.Li, Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision B.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
11. Proton-Coupled Electron Transfer / D.R. Weinberg, C.J. Gagliardi, J.F. Hull [et al.] // Chem Rev. – 2007. – Vol. 107, No 11. – P. 5004–5064.
12. Структура переходного состояния и механизм реакции гидроксibenзолов с N-центрированным радикалом в неионизирующих средах / Н.И. Белая, А.В. Белый, О.М. Заречная [и др.] // Журн. общ. химии. – 2018. – Т. 88, № 7. – С. 1057–1069.
13. Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chem. Rev. – 2005. – V. 105, N 8. – P. 2999–3094.
14. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations / A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114, N 25. – P. 10024–10035.
15. Алексеев А.В. Определение антиоксидантов методом активированной хемиллюминесценции с использованием 2,2'-азо-бис(2-амидинопропана) / А.В. Алексеев, Е.В. Проскурнина, Ю.А. Владимиров // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2012. – Т. 53, № 3. – С. 187–193.
16. Вепринцев Т.Л. Особенности термической хемиллюминесценции 2,2'-азодиизобутиронитрила / Т.Л. Вепринцев, В.В. Наумов, А.В. Трофимов // Бутлеров. сообщ. – 2011. – Т. 25, № 5. – С. 96–100.
17. Кинетика окси-хемиллюминесценции этилбензола в присутствии антиоксидантов из тканей морского беспозвоночного Eupentacta fraudatrix. Оценка содержания и реакционной способности природных антиоксидантов / Р.Ф. Васильев, Т.Л. Вепринцев, Л.С. Долматова [и др.] // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 157–162.
18. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 247 с.
19. Food Antioxidants: Chemical Insights at the Molecular Level / A. Galano, G. Mazzone, R. Alvarez-Diduk [et al.] // Annu. Rev. Food Sci. Technol. – 2016. – V. 7. – P. 335–352.
20. Mazzone G. Antioxidant properties comparative study of natural hydroxycinnamic acids and structurally modified derivatives: Computational insights / G. Mazzone, N. Russo, M. Toscano // Comput. Theor. Chem. – 2016. – V. 1077. – P. 39–47.
21. Litwinienko G. Solvent Effects on the Rates and Mechanisms of Reaction of Phenols with Free Radicals / G. Litwinienko, K.U. Ingold // Acc. Chem. Res. – 2007. – V. 40, N 3. – P. 222–230.

22. Гидроксиацетофеноны - новые модели при изучении электроокисления кверцетина / Д.А. Черников, В.А. Пальшин, Б.Н. Баженов, А.В. Сафронов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 8. – С.43–47.
23. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / К. Дерффель. – М.: Мир, 1994. – 268 с.

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

## RELATIONSHIP "DESCRIPTOR – ACTIVITY" IN THE REACTION OF FLAVONOIDS WITH CYANOISOPROPANPEROXYLES

*A.V. Belyj, N.I. Belaya, G.A. Tikhonova*

Using the method of chemiluminescence the kinetics and mechanism of the reaction of the interaction of flavonoids with cyanoisopropane peroxyyls in benzene have been investigated. The relationship between the activity and the molecular descriptor of flavonoids, associated with the mechanism of their antiradical action has been established. The estimation of the predictive ability of the established model on the control sample was carried out, the average approximation error was 15 %. The obtained relationship “descriptor – activity” is the basis for predicting the antiradical properties of flavonoids and similar structures in non-polar solvents that mimic organic substrates and materials based on them.

**Keywords:** antiradical activity, flavonoid, antioxidant, antiradical activity, reaction mechanism.

### **Белый Александр Владимирович**

кандидат химических наук, доцент;  
доцент кафедры физической химии  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк, ДНР.  
E-mail: belyj@donnu.ru

### **Belyj Alexandr Vladimirovich**

Candidate of Chemical Sciences, Docent;  
Associate Professor at the Department of  
Physical Chemistry, SEI HPE “Donetsk  
National University”, Donetsk, DPR.

### **Белая Наталья Ивановна**

кандидат химических наук, доцент;  
доцент кафедры физической химии  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк, ДНР.  
E-mail: nbelaya@donnu.ru

### **Belaya Natalya Ivanovna**

Candidate of Chemical Sciences, Docent;  
Associate Professor at the Department of  
Physical Chemistry, SEI HPE “Donetsk  
National University”, Donetsk, DPR.

### **Тихонова Галина Анатольевна**

Заведующая лабораторией кафедры физической химии  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк, ДНР.  
E-mail: tixonovagala@donnu.ru

### **Tikhonova Galina Anatol'evna**

Head of the educational laboratory at the  
Department of Physical Chemistry, SEI HPE  
“Donetsk National University”, Donetsk, DPR.

УДК 661.666.232;54-732

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЩНОСТИ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СИНТЕЗ И СТРУКТУРУ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2021. *А.Н. Заритовский, Е.Н. Котенко, В.А. Глазунова*

---

Рассматриваются вопросы микроволнового каталитического синтеза и строения композитных наноструктур графен / УНТ. Исследовано влияние мощности микроволнового излучения на процесс синтеза и на морфологические характеристики образующихся продуктов. Приведены данные анализа полученных веществ (электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ).

**Ключевые слова:** гибридные углеродные наноматериалы; графены; углеродные нанотрубки.

---

**Введение.** Открытие новых аллотропных форм углерода (двумерных 2D графенов и одномерных 1D углеродных нанотрубок (УНТ)) с их уникальными свойствами привело к интенсификации исследований в области углеродных наноструктур, углублению теоретических представлений о процессах, происходящих при реорганизации различных углеродных матриц. Полученная информация способствовала созданию новых конструкционных материалов и изделий, позволила определить сферы их квалифицированного применения в различных областях, в первую очередь в области энергетики.

При этом отмечается [1], что, несмотря на выявленные и продемонстрированные возможности производства и применения двумерных наноструктур на основе графена для энергетических устройств, до настоящего времени в этом направлении остаётся нерешенной проблема эффективного использования большой удельной поверхности графена и его исключительных электрических (высокая электропроводность) свойств. Связано это с тем, что листы графена имеют тенденцию образовывать необратимые агломераты из-за сильных  $\pi$ - $\pi$ - и ван-дер-ваальсовых взаимодействий между слоями, вследствие чего графен, используемый в качестве электродного материала, имеет резко уменьшенную площадь поверхности, ограничивающую его практическое применение в энергетических приложениях.

Один из путей решения данной проблемы заключается в синтезе трехмерных гибридных углеродных наноструктур графена, в том числе композитных наноструктур графен / УНТ, которые, в значительной степени, лишены указанных выше недостатков.

В связи с этим перспективным направлением в сфере материаловедения и нанотехнологий является развитие исследований по разработке методов синтеза и изучению свойств 3D гибридных углеродных наноструктур графен / УНТ.

Синтезированные к настоящему времени гибридные 3D материалы оказались перспективны для использования в устройствах хранения / преобразования энергии (при изготовлении электродов суперконденсаторов с высокими рабочими характеристиками, в качестве активных наноструктурированных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, материалов противоиэлектрода сенсibilизированных солнечных элементов с улучшенными фотоэлектрическими свойствами, компонентов для источников питания гибких электронных устройств). Кроме того, полученные вещества могут служить носителями катализатора для топливных элементов, электрохимическими сенсорами (биосенсоры глюкозы).

Высокая гидрофобность синтезированных композитов, большой объем пор, отличная сорбционная емкость и скорость сорбции, высокий уровень обратимой деформации позволяет использовать их в качестве эффективных сорбентов для очистки территорий от загрязнений органического и неорганического характера при ликвидации последствий техногенных катастроф.

Из предложенных в литературе, подчас диаметрально противоположных, подходов к градации методов получения трехмерных наноструктур, на наш взгляд, наиболее приемлемым является описанное в работе [1] разделение на два общих метода. Первый – метод «сборки», предполагающий самостоятельный синтез графена и УНТ и последующую сборку конечного продукта физическим или химическим путем, отличается простотой, однако приводит к образованию продуктов низкого качества.

Другой метод, имеющий название «на месте», устраняет эти недостатки и заключается в выращивании УНТ на графене *in situ* или же происходит одновременное выращивание графена и УНТ. Данный метод обеспечивает контроль над морфологией конечной углеродной наноструктуры за счет регулирования условий проведения процесса и позволяет получать продукт с лучшими характеристиками, в первую очередь с более высокой проводимостью.

При этом, метод «на месте» может быть с успехом реализован при осуществлении синтеза трехмерных наноструктур с использованием микроволнового (МВ) излучения, известного как скоростной метод проведения твердофазных процессов, связанных с построением и перестройкой углеродных нанообъектов [1, 2].

Микроволновые методы синтеза трехмерных углеродных наноструктур, представленные в обзорах, считаются высокоэффективными и имеют большую перспективу для создания экономически обоснованного производства гибридных углеродных наноматериалов.

Вместе с тем, исследования по выяснению факторов, влияющих на протекание данных процессов, не получили достаточного развития и носят разрозненный, несистемный характер.

До настоящего времени остаются нерешенными ряд вопросов, связанных с подбором параметров проведения процессов с участием микроволнового излучения, выяснением влияния химических свойств реагирующих агентов, представлены противоречивые данные о влиянии мощности и продолжительности микроволновой обработки [3, 4], характера среды в зоне реакции на протекание процесса, структуру и свойства образующихся продуктов.

Отчасти, на наш взгляд, эти исследования осложняются одновременным быстрым протеканием при микроволновом синтезе целого ряда взаимосвязанных процессов (восстановительное образование графена, получение мелкодисперсного катализатора, его частичная агломерация и осаждение на графеновые плоскости и их дефекты, испарение и разложение предшественников – доноров углерода, синтез УНТ и пр.), которые не могут быть отделены друг от друга.

**Результаты и обсуждение.** Проанализировав опубликованные данные, мы предположили, что основными параметрами процесса микроволнового синтеза УНТ, являются электрофизические показатели реагирующей системы, т.к. они определяют её начальную способность поглощать электромагнитную энергию и активировать реагирующие молекулы.

Не менее важным фактором при проведении микроволновых синтезов УНТ, существенным образом влияющим на протекание процесса и морфологию образующихся продуктов, по нашему мнению, должна быть мощность

сверхвысокочастотного электромагнитного излучения (СВЧ), подаваемого в реакционную зону.

В связи с этим, нами были проведены исследования по изучению влияния мощности СВЧ-излучения на процесс микроволнового каталитического синтеза углеродных нанотрубок в структуре гибрида графен / УНТ.

Эксперименты проводились с использованием многоатомных фенолов в качестве источника углеродного материала для постройки каркаса нанотрубок, окиси графита как реагента – предшественника графена и сусцептора, эффективно поглощающего и преобразовывающего энергию МВ-поля в тепловую. В качестве источников кобальтового катализатора для роста УНТ использовались органические (оксалаты, ацетаты, ацетилацетонаты) соли кобальта (II). Синтезы осуществлялись в течение 1–3 минут в нормальных условиях без использования вакуума или инертной атмосферы. Регулируемая мощность электромагнитного излучения, используемая в синтезах, варьировалась от 800 до 1000 Вт.

В случае мощности 1000 Вт процесс характеризуется лавинообразным, неконтролируемым развитием, интенсивным газообразованием, образованием микродуговых разрядов и искрением, разложением углеродного предшественника с частичным сгоранием или улетучиванием, скоростным ростом температуры реакционной массы.

Считается, что наблюдающееся искрение и образование микродуговых разрядов является результатом электронного возбуждения, происходящего при МВ-облучении проводящих реагирующих материалов и приводящего к ионизации окружающей атмосферы и возникновению газовой плазмы, являющейся дополнительным источником локализованного нагревательного эффекта [5]. Указанное развитие процесса является нежелательным, т.к. не позволяет управлять протеканием синтеза.

Влияние на процесс искрообразования может оказывать морфология, размер, плотность и проводимость частиц сусцептора, которым в данном случае выступают наночастицы окиси графита и образующегося графена.

В то же время в случае микроволновой обработки реакционной смеси с мощностью 800 Вт процесс протекает более гладко, не сопровождается интенсивным искрообразованием, бурным выделением газообразных продуктов и поддается контролю путем подбора временных параметров обработки массы или применением сусцепторов, которые, как известно, способствуют преобразованию электромагнитной энергии в тепловую. В качестве преобразователей использовался металлический (железный) стержень диаметром 1–1,5 мм, погруженный в реакционную массу.

Исследования морфологии и внутренней структуры, синтезированных наноматериалов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-200A фирмы «JEOL». Полученные при МВ-синтезе различной мощности наноматериалы, представляют собой сложную смесь углеродных наноструктур различной морфологии. В продуктах реакции обнаружены обширные пакеты графеновых наноллистов протяженностью в десятки микрометров с размещенными на их поверхности углеродными нанотрубками (рис. 1). Многочисленные углеродные нанотрубки, наблюдаемые на микрофотографиях, имеют внешний диаметр в диапазоне 15–65 нм и длину, достигающую нескольких десятков микрометров.

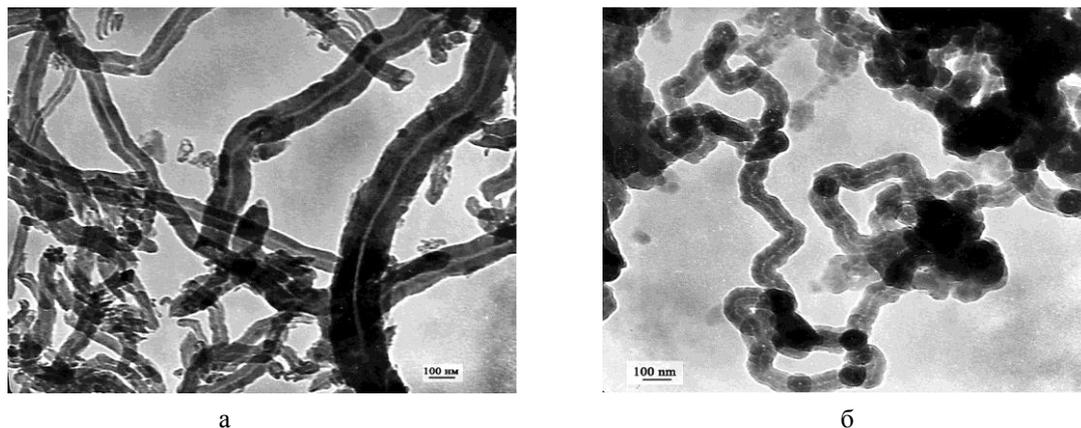


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии продуктов, полученных при обработке смеси окиси графита и пирокатехина в присутствии ацетилацетоната кобальта (II) МВ-излучением мощностью: а – 800 Вт (образец *MV8*); б – 1000 Вт (образец *MV1*)

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки синтезированных образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda_{K\alpha}(cp) = 0,15418$  нм). Индексирование плоскостей ( $hkl$ ) проводили в рамках гексагональной ячейки.

Для исследуемых образцов наблюдаемые на дифрактограммах рефлексы  $00l$  имеют низкую (по сравнению с пирографитом) интенсивность, что свидетельствует о том, что продукты синтеза слабо текстурированы. На дифрактограммах профили отражений от плоскостей ( $002$ ) имеют несимметричную форму, причем ассиметрия наблюдается со стороны меньших углов  $2\Theta$ . Уширение и ассиметрия линий ( $002$ ) объясняется наложением дифракционных пиков нескольких фаз. Составляющие сложных экспериментальных ( $002$ ) профилей определяли, представив их в виде суперпозиции кривых Лоренца. С целью выяснения количества и природы фаз, содержащихся в продуктах реакции, с помощью программы Origin 7 для каждого образца была проведена процедура деконволюции основного рефлекса ( $002$ ). Сравнение положений расчетных линий ( $002$ ) с экспериментальными показывает неоднородность состава образцов, т.е. их многофазность.

На рис. 2 представлены результаты РФА анализа продуктов *MV8* и *MV1*, полученных обработкой смеси окиси графита и пирокатехина в присутствии ацетилацетоната кобальта (II) МВ-излучением мощностью 800 Вт и 1000 Вт, соответственно.

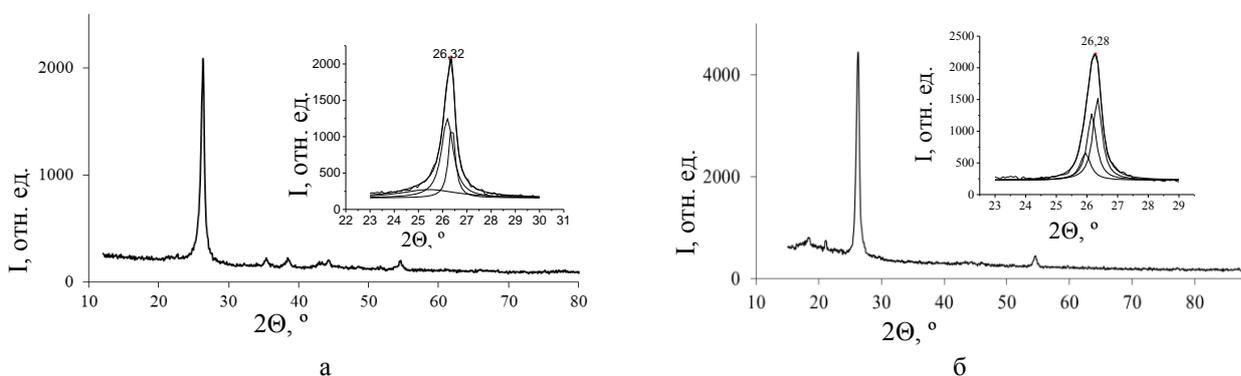


Рис. 2. Дифрактограмма и деконволюция пика  $002$  продуктов *MV8* и *MV1*, полученных обработкой смеси окиси графита и пирокатехина в присутствии ацетилацетоната кобальта (II) МВ-излучением мощностью: а – 800 Вт; б – 1000 Вт.

Основной пик  $002$  на дифрактограммах исследуемых образцов оказался суперпозицией трёх дифракционных отражений, каждое из которых характеризуется

своим межплоскостным расстоянием. По рассчитанному истинному положению максимума рефлекса ( $002$ ) установлена основная фаза в структуре синтезированных нанотрубок.

Результаты деконволюции профилей  $002$  и рассчитанная степень графитации  $\gamma$  для найденных фаз исследованных образцов, представлены в табл. 1. По рассчитанным углам скольжения  $2\Theta$ (расч.) и межплоскостным расстояниям  $d_{(002)}$ (расч.) определён фазовый состав полученных наноконструктов.

Таблица 1

Данные деконволюции профилей  $002$  и степень графитации  $\gamma$  для найденных фаз продуктов МВ-синтеза углеродных наноконструктов.

Образец	Параметр	Фаза			
		Основная	I	II	III
MV8	$2\Theta$ (расч.), °	26,515	26,194	26,380	25,437
	$d_{(002)}$ , нм	0,3362	0,3402	0,3379	0,3502
	$\gamma$	0,91	0,44	0,71	
MV1	$2\Theta$ (расч.), °	26,496	26,157	26,342	25,948
	$d_{(002)}$ , нм	0,3364	0,3407	0,3383	0,3434
	$\gamma$	0,88	0,38	0,66	

Как видно из табл. 1, для исследуемых образцов рассчитанные отражения всех фаз находятся в интервале детектирования углеродных нанотрубок ( $2\Theta \sim 26 \div 26,5^\circ$  [6]).

Природа основной фазы продуктов структурно идентична так, как межплоскостные расстояния  $d_{(002)ср.} = (0,3363 \pm 0,0001)$  нм основной фазы в исследуемых образцах равны. Материал имеет высокую трёхмерно упорядоченную кристаллическую структуру со степенью графитации  $\gamma$  от 0,88 до 0,91 (у пирографита  $\gamma = 1$ ). Структура основной фазы синтезированных продуктов соответствует смеси многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с разным содержанием коаксиально вложенных цилиндров. Наличие в синтезированных продуктах большого количества различных МУНТ качественно подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии на рис. 1.

Первую фазу при  $2\Theta$ (расч.)ср.  $\sim 26,2$  и  $d_{(002)ср.} = (0,3401 \pm 0,0003)$  нм можно с большой вероятностью отнести к фазе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [7]. Углеродный материал имеет среднюю степень совершенства кристаллической структуры (степень графитации  $\gamma$  от 0,38 до 0,44).

Вторая фаза при  $2\Theta$ (расч.)ср.  $\sim 26,4^\circ$  и  $d_{(002)ср.} = (0,3381 \pm 0,0002)$  нм соответствует смеси многостенных углеродных нанотрубок разной структурной упаковки, обладающих средней степенью упорядоченности углеродных цилиндров в упаковке МУНТ (степень графитации  $\gamma$  от 0,66 до 0,71).

Третья фаза для образцов MV8 и MV1 согласуется с рефлексами катализатора.

В исследуемых образцах отсутствует аморфный углерод.

Таким образом, по данным рентгенофазового анализа синтезированные продукты представляют собой многофазовые композитные наноструктуры графен / углеродные нанотрубки. В составе продуктов синтеза присутствуют многостенные и одностенные углеродные нанотрубки, турбостратный углерод (на микрофотографиях синтезированных наноматериалов (рис. 1) наблюдаются пакеты графеновых плоскостей микронных размеров), остаточные количества катализатора ( $\sim 2$  мас. %) или структурно изменённый Со (II). При увеличении мощности микроволновой обработки от 800 до 1000 Вт фазовый состав и структура основного компонента синтезированных композитов графен / УНТ не претерпевают заметных изменений.

**Выводы.** Установлено, что непродолжительная микроволновая обработка смеси окиси графита, пирокатехина и ацетилацетоната кобальта (II) приводит к образованию трехмерных гибридных наноструктур графен / УНТ.

Показано, что изменение мощности микроволнового излучения в изученных пределах (800 Вт и 1000 Вт) не оказывает существенного влияния на морфологические характеристики образующихся гибридных углеродных наноструктур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mao S. Three-dimensional graphene-based composites for energy applications / S. Mao, G. Lu, J. Chen // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 6924–6943.
2. One-pot synthesis of carbon nanotube–graphene hybrids via syngas production / T. Odedairo, J. Ma, Y. Gu [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2014. – Vol. 2. – P. 1418 – 1428.
3. Schwenke A.M. Microwave synthesis of carbon nanofibers – the influence of MW irradiation power, time, and the amount of catalyst / A.M. Schwenke, S. Hoeppeper, U.S. Schubert // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – Vol. 3, Is. 47. – P. 23778–23787.
4. Bajpai R. Fast growth of carbon nanotubes using a microwave oven / R. Bajpai, H.D. Wagner // *Carbon*. – 2015. – Vol. 82. – P. 327–336.
5. Microwave heating processes involving carbon materials / J.A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo [et al.] // *Fuel Process. Technol.* – 2010. – Vol. 91, Is. 1. – P. 1–8.
6. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок / В.Г. Удовицкий // *ФИП ФИП PSE*. – 2009. – Т. 7, № 4. – С. 351–373.
7. Macroscopic wall number analysis of single-walled, double-walled, and few-walled carbon nanotubes by X-ray diffraction / Don N. Futaba, T. Yamada, K. Kobashi [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 15. – P. 5716–5719.

*Поступила в редакцию 25.12.2020 г.*

#### STUDY OF THE EFFECT OF MICROWAVE PROCESSING POWER ON THE SYNTHESIS AND STRUCTURE OF HYBRID CARBON NANOMATERIALS

*A.N. Zaritovsky, E.N. Kotenko, V.A. Glazunova*

The issues of microwave catalytic synthesis and structure of grapheme / CNT composite nanostructures are considered. The effect of microwave radiation power on the synthesis process as well as on the morphological characteristics of resulting products has been studied. The data of analysis of the obtained substances (electron microscopy, X-ray phase analysis) are presented.

**Keywords:** hybrid carbon nanomaterials; graphenes; carbon nanotubes.

##### **Заритовский Александр Николаевич**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: zaritovski@gmail.com

##### **Zaritovskiy Alexandr Nikolaevich**

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher, SI “L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, DPR.

##### **Котенко Елена Николаевна**

младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: likakot@yandex.ru

##### **Kotenko Elena Nikolaevna**

Junior researcher, SI “L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, DPR.

##### **Глазунова Валентина Александровна**

научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: glasunova-2007@rambler.ru

##### **Glazunova Valentina Alexandrovna**

Researcher, SI “Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin”, Donetsk, DPR.

УДК 541.122: 541.132:547.288.4

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛЯРНОЙ ГОЛОВНОЙ ГРУППЫ  
И МОСТИКОВОГО ЗВЕНА ДИМЕРНЫХ КАТИОННЫХ ПАВ  
НА МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ЩЕЛОЧНОГО  
ГИДРОЛИЗА 4-НИТРОФЕНИЛДИЭТИЛФОСФОНАТА**

© 2021. *Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова, Н.Г. Разумова, Б.В. Панченко,  
Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов*

Изучены кинетические закономерности реакций щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната в мицеллярной псевдофазе димерных катионных морфолиниевых ПАВ. Мицеллярные эффекты бис-морфолиниевых ПАВ сопоставлены с таковыми для димерных детергентов с иной природой полярных групп (тетраалкиламмониевые, имидазолиевые) и мостикового звена. Максимальный каталитический эффект при переносе процесса из воды в мицеллы детергентов достигает  $\sim 10^2$  раз. Увеличение скорости реакции связано не только с концентрированием эфира, но и изменением реакционной способности гидроксид-иона, которое обусловлено характером микроокружения.

**Ключевые слова:** димерные катионные ПАВ, мицеллярный «катализ», эффект концентрирования, полярная группа, мостиковое звено.

**Введение.** Проблема разложения и утилизации экотоксикантов (пестицидов, боевых отравляющих веществ и др.), в том числе, и фосфорорганических соединений (ФОС), отличающихся высокой токсичностью, была и остается крайне актуальной и напрямую связана с задачами обеспечения экологической безопасности, минимизацией последствий техногенных аварий и актов террористического воздействия [1]. Решение данной проблемы невозможно без проведения комплексного исследования, включающего анализ реакционной способности уже существующих систем для расщепления экотоксикантов, установления факторов, контролирующих скорости реакции деструкции экотоксикантов, и создания теоретического базиса, позволяющего провести количественную оценку взаимосвязи «структура–свойство–реакционная способность» в таких системах [2–10].

Одним из путей получения эффективных реагентов является использование организованных наноразмерных систем (ОНС) (мицеллы, ламеллы, микроэмульсии и др.). Системы такого типа имеют ряд очевидных преимуществ и удовлетворяют требованиям «green chemistry», при этом особое внимание было уделено изучению реакций разложения ФОС в присутствии ПАВ. Во-первых, в мицеллярных растворах удается достичь скоростей реакции в  $\sim 10^2$ – $10^3$  раз больших, чем в воде. Во-вторых, изменяя условия эксперимента, возможно регулировать скорость процесса. В третьих, использование ОНС позволяет солюбилизировать труднорастворимые в воде ФОС. И, наконец, наблюдаемое увеличение скорости за счет реализации мицеллярного «катализа» имеет место при крайне низких концентрациях ПАВ ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  моль/л). Более того, модифицируя структуру ПАВ, возможно синтезировать детергенты, подвергающиеся биодеградации [11–15].

В последние годы синтезирован и исследован ряд новых поколений детергентов (Gemini Surfactant, GS) [16]. Изучение реакционной способности нуклеофильных реагентов в водных средах на основе димерных катионных ПАВ показало, что мицеллярные эффекты зависят от целого ряда факторов и, прежде всего, природы головной группы, мостикового звена и гидрофобных свойств алкильного «хвоста». Несомненно, что полярность головного

Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Разумова Н.Г., Панченко Б.В.,  
Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.

фрагмента играет важную роль в аномалиях кинетического поведения как «нормальных», так и  $\alpha$ -нуклеофилов. Гидрофильные головные группы в GS нового поколения представлены пиридиновыми, имидазолиевыми, пирролидиниевыми, пиперидиниевыми и другими группировками [17–20]. В настоящей работе рассмотрен синтез и физико-химические характеристики ПАВ на основе морфолина (I, II), а также реакционная способность гидроксид-иона в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната (НФДЭФС) в организованных наноразмерных системах на основе этих детергентов. Мицеллярные эффекты GS (I, II) в реакциях щелочного гидролиза сопоставлены с влиянием GS с иной природой головной группы и варьируемой структурой мостикового звена (III–VII). Установление взаимосвязи «структура ПАВ–свойство–мицеллярные эффекты» служит базисом для направленной модификации ПАВ.

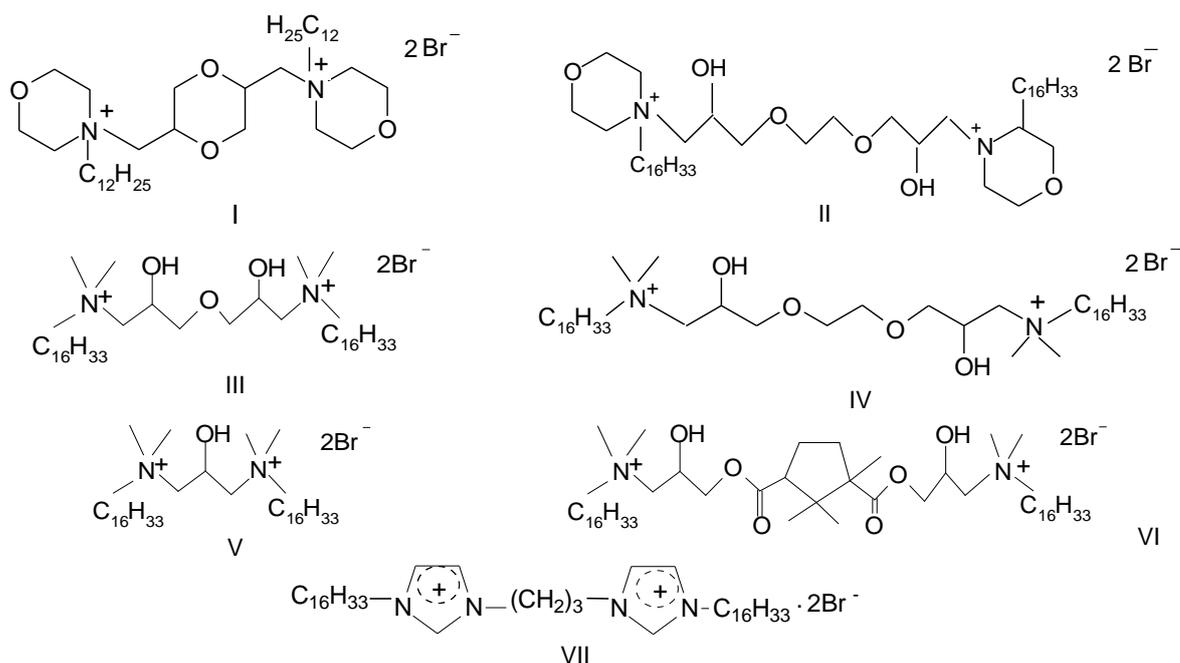


Рис. 1. Структурные формулы катионных димерных ПАВ

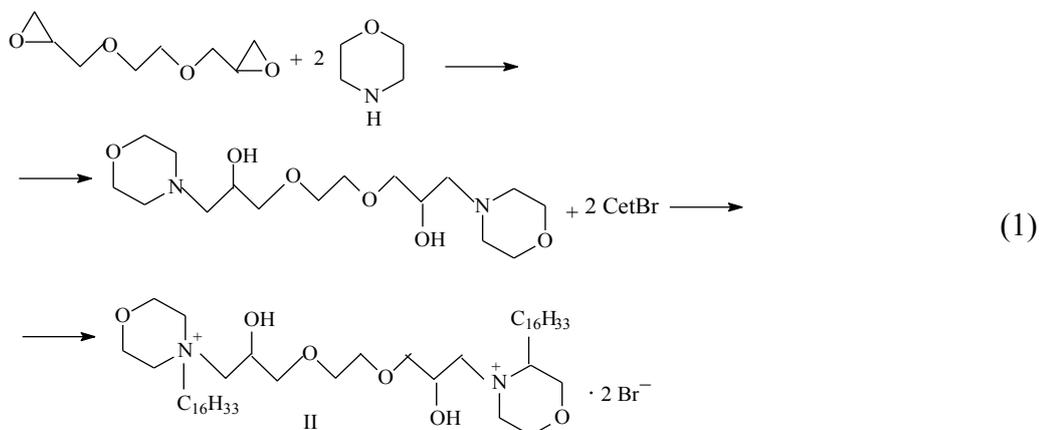
**Экспериментальная часть.** Новые димерные детергенты I и II синтезированы и очищены по методикам, приведенным ниже.

*Димерный ПАВ I* – 4,4'-[1,4-диоксан-2,5-диилди(метилден)]бис(4-додecilморфолиум)-дибромид. ПАВ I был синтезирован из 0,019 молей (5,47 г) 2,5-ди(1-морфолинметил)-диоксана] путем добавления 0,038 молей (9,53 г) додецилбромид в ацетонитриле при нагревании в ампуле в течение 70 ч в воздушном термостате при 120 °С. Полученный продукт из ампулы переносили в коническую колбу, добавляли сухой  $\text{CH}_3\text{CN}$ , тщательно перемешивали, отфильтровывали на фильтре Шотта при слабом вакууме и дважды промывали  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Выход продукта 72 %,  $T_{\text{пл}}$  234–237 °С. Найдено, %: С 58,13; Н 9,75; Вr 20,31; N 3,56.  $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 58,15; Н 9,76; Вr 20,36; N 3,57.  $\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ .

*Димерный ПАВ II* – 4,4'-{этан-1,2-диилбис[окси(2-гидроксипропан-3,1-диил)]бис-(4-гексадецилморфолиниум)дибромид. Синтез соединения проводили по схеме 1.

Навеску морфолина растворяли в *изо*-пропиловом спирте, затем добавляли диглицидиловый эфир этиленгликоля. Выдерживали 2 ч и затем отгоняли остатки спирта и амина при атмосферном давлении, затем колба вакуумировалась с поддувом воздуха через капилляр. Полученный продукт помещали в ампулу, добавляли 7 %-ный избыток цетилбромид (CetBr) в  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Ампула запаивалась и прогревалась на

спиртовке при периодическом встряхивании, затем ее помещали в термостат при 110 °С на 1 ч. Содержимое ампулы гомогенизируется. Выход продукта 98 %,  $T_{пл}$ . 59–61 °С. Найдено, %: С 60,06; Н 10,28; Br 16,63; N 2,91.  $C_{48}H_{98}Br_2N_2O_6$ . Вычислено, %: С 60,11; Н 10,30; Br 16,66; N 2,92.



Структура соединений подтверждена данными элементного анализа и спектроскопии ЯМР<sup>1</sup>H («Bruker Avance II 400»).

Электрохимические и коллоидные данные димерных ПАВ I и II были получены, как описано в [13, 14].

Неорганические реактивы квалификации «ч.д.а» и «ос.ч.» применяли без дополнительной очистки. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду.

Все растворы готовили непосредственно перед проведением кинетических измерений. Необходимые значения pH устанавливали при 25 °С путем добавления малых количеств концентрированного KOH. Для измерения pH использовали pH-метр Metrohm 744. Контроль за проведением реакции осуществляли спектрофотометрически по накоплению 4-нитрофенолят-иона (вода, 25 °С,  $\lambda$  400 нм), спектрофотометр Genesys 10S UVVIS (Thermo Electron Corp.). Константы скорости псевдопервого порядка ( $k_{набл.}$ , с<sup>-1</sup>) определялись из изменения поглощения во времени:  $\ln(A_{\infty} - A_t) = \ln(A_{\infty} - A_0) - k_{набл.} \cdot \tau$ , где  $A_0$ ,  $A_t$  и  $A_{\infty}$  – поглощение в начальный, текущий момент времени и по завершению реакции, соответственно.

Экспериментальные данные в рамках соответствующих кинетических моделей обрабатывали по методу наименьших квадратов, их точность охарактеризована средним квадратичным отклонением. Сплошные линии на рисунках соответствуют обработке экспериментальных результатов в рамках псевдофазной распределительной модели.

**Результаты и их обсуждение.** Легкость структурной модификации димерных катионных ПАВ дает возможность осуществлять целенаправленный дизайн GS. Так, варьирование строения полярных головных групп, мостикового звена с введением в его состав гидроксильных и карбоксильных фрагментов позволяет увеличить растворимость детергентов в воде и изменять эффективность солубилизации гидрофобных субстратов в мицеллах ПАВ.

В таблице 1 представлен ряд физико-химических характеристик GS как синтезированных впервые (I, II), так и изученных ранее (III–VII) [11–14].

Установлено, что растворимость в воде (S) соединений III, IV и VI на порядок выше, чем в случае V. Это объясняется двумя факторами. Во-первых, для детергентов III, IV и VI имеет место увеличение длины спейсера, что влечет за собой возрастание

Таблица 1  
Физико-химические и коллоидные характеристики  
димерных ПАВ

ПАВ	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$T_K, ^\circ\text{C}$	$S \cdot 10^4,$ моль/л	$\alpha$
I	234–237		71	$0,368 \pm 0,012$
II	59–61	< 0	49	$0,675 \pm 0,017$
III	102–106	< 0	236	$0,550 \pm 0,007$
IV	41–43	< 0	97	$0,560 \pm 0,010$
V	123–126	$40,6 \pm 0,1$	5,4	$0,428 \pm 0,007$
VI	52–55	< 0	126	$0,697 \pm 0,009$

Примечание:  $T_K$  – температура Крафта

числа конформационных степеней свободы головного ядра молекулы и способствует организации мицеллярной фазы димерного детергента. С другой стороны, указанное изменение длины спейсера сопровождается также увеличением количества гидроксильных групп и атомов кислорода. Это приводит к гидрофиллизации головного ядра молекулы ПАВ и, следовательно, к изменению физико-химических и коллоидных характеристик GS I, II, а также

стабилизации мицеллярной фазы в водном растворе.

По-видимому, введение в головную группу ПАВ морфолиниевое фрагмента не слишком отражается на растворимости в воде, тем не менее, факт наличия в спейсере ПАВ I фрагмента диоксана с двумя атомами кислорода и спейсера в молекуле II (ср. ПАВ IV), делает соединения I и II намного более стабильными в воде по сравнению с ПАВ V, в “коротком” спейсере которого присутствует лишь одна гидроксильная группа.

Сравнение величины  $\alpha$  (степень диссоциации мицелл) для соединений I–VI (табл. 1) показывает, что максимальной степенью диссоциации обладают мицеллы наиболее гидратируемых форм II–IV, а также ПАВ VI, а минимальной – мицеллы I и V. Ранее было показано в работе [13], что между величинами  $\alpha$  и  $\log S$  в ряду соединений существует корреляционная зависимость, характеризуемая тангенсом угла наклона прямой  $0,19 \pm 0,05$  и коэффициентом корреляции 0,9. Эти данные свидетельствуют, что по мере возрастания сродства димерного детергента к воде происходит разрыхление двойного электрического слоя мицеллы за счет образования водородсвязанной гидратной оболочки.

Кинетические закономерности щелочного гидролиза в мицеллах ПАВ I, II аналогичны установленным ранее для GS III–VII. Наблюдаемые константы скорости в присутствии мицелл I, II возрастают как с увеличением концентрации детергента, так и pH среды (рис. 2 и 3). В условиях эксперимента щелочной гидролиз протекает по двум параллельным маршрутам в мицеллярной (м) и водной (в) фазе с константами скорости второго порядка  $k_2^M$  и  $k_2^B$ , характеризующими нуклеофильную реакционную способность гидроксид-иона в мицеллах ПАВ и в воде, соответственно (схема 2):



При этом распределение субстрата и реагента между водной и мицеллярной псевдофазой характеризуется соответствующими коэффициентами распределения:

$$\begin{aligned}
 P_S &= [S]_M / [S]_B, \\
 P_{HO^-} &= [HO^-]_M / [HO^-]_B.
 \end{aligned} \quad (2)$$

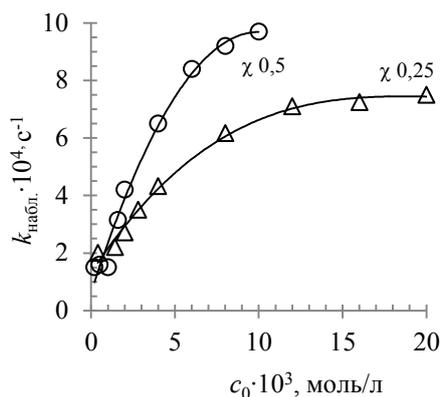


Рис. 2. Зависимость величин  $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$  от концентрации ПАВ,  $c_0$ , моль/л для щелочного гидролиза НФДЭФС в сомицеллах I/ЦТАБ при разных долях GS ( $\chi$ ). рН 10,7; боратный буфер, вода, 25 °С.

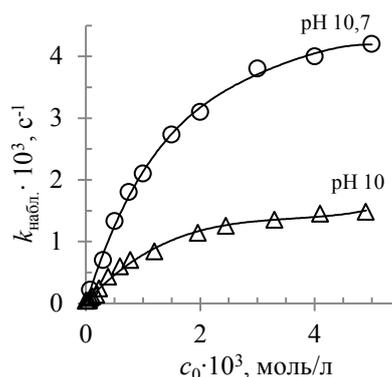


Рис. 3. Зависимость величин  $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$  от концентрации GS II для щелочного гидролиза НФДЭФС при различных значениях рН. Боратный буфер, вода, 25 °С.

Для обработки результатов кинетических измерений была использована псевдофазная распределительная модель (PPM) [11–23]. С учетом схемы 2 и уравнения 2 наблюдаемая скорость реакции ( $k_{\text{набл.}}, \text{с}^{-1}$ ) в рамках PPM описывается следующим выражением:

$$k_{\text{набл.}} = \frac{\chi(k_2^{\text{M}}/V_{\text{M}})K_{\text{S}} \cdot K_{\text{НО}^-} \cdot c + k_2^{\text{B}}}{(1 + K_{\text{S}}c)(1 + K_{\text{НО}^-}c)} \cdot [\text{ОН}^-]_0 = \frac{\chi k_{\text{M}} \cdot K_{\text{S}} \cdot K_{\text{НО}^-} \cdot c + k_2^{\text{B}}}{(1 + K_{\text{S}}c)(1 + K_{\text{НО}^-}c)} \cdot [\text{НО}^-]_0, \quad (3)$$

где  $\chi$  – мольная доля димерного катионного ПАВ в сомицеллах GS/ЦТАБ;  $c = c_0 - \text{ККМ}$ , моль/л (ККМ – критическая концентрация мицеллообразования);  $c_0$  – аналитическая концентрация ПАВ;  $V_{\text{M}}$ , л/моль – парциальный мольный объем ПАВ;  $K_{\text{S}} \approx P_{\text{S}} \cdot V_{\text{M}}$  и  $K_{\text{НО}^-} \approx P_{\text{НО}^-} \cdot V_{\text{M}}$ , л/моль – константы связывания субстрата и нуклеофила;  $k_2^{\text{B}}$  и  $k_2^{\text{M}}$ , л/(моль·с) – константы скорости второго порядка, характеризующие нуклеофильность  $\text{НО}^-$ -иона в воде и мицеллярной псевдофазе;  $k_{\text{M}} = (k_2^{\text{M}}/V_{\text{M}})$ ,  $\text{с}^{-1}$  – приведенная константа скорости реакции в мицеллярной псевдофазе.

Во всем изученном интервале концентраций полученные кинетические данные хорошо описываются уравнением (3). Величина парциального мольного объема в случае GS принималась равной 0,597 моль/л, как предложено ранее [22–26]. Для ЦТАБ использовано общепринятое значение  $V_{\text{M}} = 0,37$  моль/л [21]. Константа связывания гидроксид-иона  $K_{\text{НО}^-}$  принималась постоянной и равной 30 моль/л [12]. В таблице 2 приведен ряд физико-химических параметров для щелочного гидролиза НФДЭФС в ОНС на основе димерных катионных ПАВ I–VII.

Величина ККМ – важная характеристика процесса мицеллообразования; для димерных ПАВ типа III–VI в литературе представлены значения ККМ, определенные кондуктометрическим методом [13, 14]. В качестве растворителя в этих методах используется вода, отвечающая соответствующим физико-химическим параметрам. В условиях кинетического эксперимента полученные величины ККМ могут несколько отличаться от приведенных в [24–26], как показано в таблице 2 для GS III, VI. Это обусловлено влиянием ряда причин, в том числе, присутствием буферных добавок. Значения ККМ возрастают с уменьшением длины алкильного заместителя (ср. ККМ для I и II). В такой же последовательности следует ожидать и изменения гидрофобных свойств ПАВ.

Таблица 2

Физико-химические параметры щелочного гидролиза НФДЭФС в мицеллах димерных катионных ПАВ I–VII, вода, 25 °С

ПАВ	ККМ·10 <sup>5</sup> , моль/л	pH	$\chi^3$	$K_S$ , моль/л	$k_m$ , с <sup>-1</sup>	$k_2^M$ , л/(моль·с)	$k_{набл.}^M$ , <sup>4</sup> с <sup>-1</sup>	[ $c_0$ ], моль/л	$k_{набл.}^M/k_{набл.}^B$
I	113 ± 0,6 <sup>2</sup>	10,7	0,25	76 ± 6	0,13	0,065	7,5 · 10 <sup>-4</sup>	0,02	10
		10,7	0,5	159 ± 15	0,13	0,065	9,7 · 10 <sup>-4</sup>	0,01	13
II	5,3 ± 0,7 <sup>2</sup>	10,0	1	581 ± 41	0,76	0,38	1,45 · 10 <sup>-3</sup>	0,004	97
		10,7	1	471 ± 25	0,46	0,13	4,00 · 10 <sup>-3</sup>	0,004	53
III	4,0 ± 0,5 <sup>2</sup> 5,0 ± 0,5 <sup>2</sup> 2,9 ± 0,1 <sup>1</sup>	10,0	1	300 ± 80	0,3	0,15	5,34 · 10 <sup>-4</sup>	0,002	35
		10,7	1	200 ± 40	0,25	0,13	1,65 · 10 <sup>-3</sup>	0,002	22
IV	5,3 ± 0,7 <sup>2</sup> 4,8 ± 0,3 <sup>1</sup>	10,0	1	300 ± 80	0,65	0,33	1,15 · 10 <sup>-3</sup>	0,002	77
		10,7	1	200 ± 55	0,36	0,18	2,57 · 10 <sup>-3</sup>	0,002	34
V	2,0 ± 0,1 <sup>1</sup>	10,0	1	316 ± 34	0,54	0,27	7,00 · 10 <sup>-4</sup>	0,0025	47
VI	7,5 ± 0,5 <sup>2</sup> 7,0 ± 0,5 <sup>2</sup> 2,7 ± 0,2 <sup>1</sup>	10,0	1	150 ± 20	0,9	0,45	1,48 · 10 <sup>-3</sup>	0,01	98
		10,7	1	100 ± 10	0,8	0,4	4,8 · 10 <sup>-3</sup>	0,01	64
VII	0,6 ± 0,05 <sup>2</sup>	11,0	1	382 ± 7	0,17	0,085	3,01 · 10 <sup>-3</sup>	0,005	20

Примечания: 1 – величины ККМ определены кондуктометрическим методом; 2 – величины ККМ определены кинетическим методом; 3 – доля GS в сомицеллах GS/ЦТАБ; 4 – наблюдаемые константы скорости в воде оценены, исходя из значений pH и  $k_2^B = 0,15$  л/(моль·с)

Гидрофобные взаимодействия – один из основных факторов, ответственных за процесс мицеллообразования. Следовательно, отмеченное уменьшение ККМ с ростом длины алкильного заместителя как раз и отражает его эффективность. Уменьшение длины алкильного «хвоста» приводит и к повышению растворимости ПАВ в воде (ср. I и II, в табл. 1). Однако, наряду с увеличением растворимости, возрастают и критические концентрации мицеллообразования. Следовательно, процесс мицеллообразования происходит при более высоких концентрациях ПАВ, а одни и те же наблюдаемые скорости разложения НФДЭФС реализуются при различных значениях  $c_0$ . Например, величина  $k_{набл.}^M \approx 7,5 \cdot 10^{-4}$ , с<sup>-1</sup> при расщеплении НФДЭФС в ОНС на базе детергента I достигается при  $c_0 \approx 0,02$  моль/л, а в присутствии V при  $c_0 \approx 0,0025$  моль/л.

В случае щелочного гидролиза НФДЭФС основными факторами, приводящими к увеличению наблюдаемых скоростей реакции в присутствии детергентов, по-видимому, выступают эффекты концентрирования реагентов и изменение микроокружения при переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу.

Эффекты концентрирования реагентов, прежде всего, отражают способность мицеллярной псевдофазы сольubilизировать различные соединения [22]. Для мицелл в водных растворах сольubilизация тесно связана с гидрофобностью и дифильностью сольubilизата. Изученный в настоящей работе субстрат (НФДЭФС) – электронейтральное соединение, и его связывание с мицеллами ПАВ, в основном, определяется гидрофобными взаимодействиями. Величины констант связывания  $K_S$ , характеризующие эффективность сольubilизации субстрата, возрастают с увеличением длины алкильной цепи (см.  $K_S$  для I и II в таблице 2). В случае димерных катионных и функционализированных имидазолиевых детергентов реализуется такая же взаимосвязь между константами связывания и длиной алкильного «хвоста»: с ростом числа метиленовых звеньев увеличиваются как значения  $K_S$ , так и мицеллярные эффекты ПАВ [27–29]. При этом определяющую роль в мицеллярном «катализе» играют эффекты концентрирования реагентов. Следует отметить, что сольubilизирующая способность мицеллярной псевдофазы существенно зависит не

столько от природы головной группы, как от строения мостикового звена. Введение гидроксильных и карбоксилатных фрагментов в спейсер также способствует росту  $K_S$ , а, следовательно, и концентрированию реагентов в мицеллярной псевдофазе, о чем свидетельствует изменение величины  $k_{\text{набл.}}^M/k_{\text{набл.}}^B$  (см. табл. 2).

Второй фактор, который следует учитывать при анализе мицеллярных эффектов, – влияние микроокружения на скорость щелочного гидролиза. Для всех изученных ПАВ константы скорости второго порядка в мицеллярной псевдофазе сопоставимы или несколько выше, чем реакционная способность гидроксид-иона в воде (см. табл. 2,  $k_2^B = 0,15$ , л/(моль·с) [30]). При этом мицеллярные эффекты составляют  $\sim 10\text{--}10^2$  раз. В этой ситуации нет ничего необычного. Такой характер изменений мицеллярных эффектов является как следствием благоприятного распределения субстрата между водной и мицеллярной псевдофазой, так и близкой реакционной способности гидроксид-иона в воде и мицеллах GS II–VI. Максимальные каталитические эффекты отмечены для детергентов II, IV, VI (рис. 4 и табл.2). Однако следует отметить, что

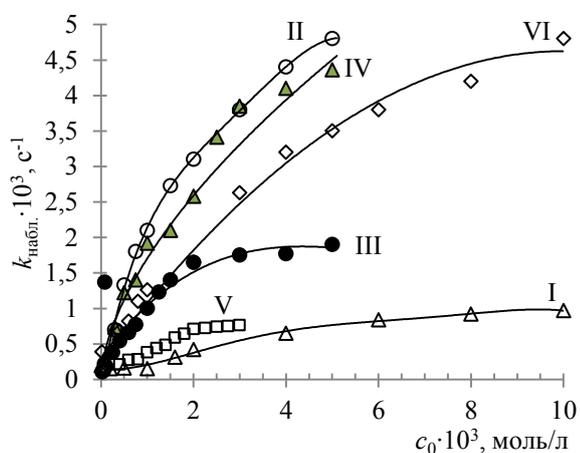


Рис. 4. Зависимость  $k_{\text{набл.}}$ ,  $\text{с}^{-1}$  от концентрации GS I–VI для щелочного гидролиза НФДЭФС. рН 10,7, боратный буфер, 25 °С.

Уменьшение длины алкильного заместителя приводит к повышению растворимости ПАВ в воде. Этот факт, несомненно, свидетельствует в пользу получения ПАВ с более коротким алкильным заместителем.

В случае труднорастворимых в воде димерных ПАВ проблема растворимости частично может быть решена использованием сомицеллярных систем, когда одним из детергентов выступает мономерный ЦТАБ, при этом различные типы мицелл в разных пропорциях ведут себя как агрегаты, имеющие свойства составляющих их ПАВ, что дает возможность управлять размером и свойствами смешанных мицелл только путем изменения их состава.

Мицеллярные эффекты исследованных димерных ПАВ в реакциях щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната составляют  $\sim 10\text{--}10^2$  раз. Основными факторами, ответственными за мицеллярный «катализ», выступают эффекты концентрирования субстрата и изменение полярности микроокружения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Destruction and detection of chemical warfare agents / K. Kim, O.G. Tsay, D.A. Atwood, D.G. Churchill // Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111. – P. 5345-5403.

2. Review on chemically bonded geminis with cationic heads: second-generation interfactants / M.H. Mondal, A. Roy, S. Malik [et al.] / *Res. Chem. Intermed.* – 2015. – Vol. 42, No 3. – 1913-1928.
3. Micellization Thermodynamic Behavior of Gemini Cationic Surfactants. Modeling its Adsorption at Air/Water Interface / V. Domínguez-Arca, J. Sabin, P. Taboada [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2020. – Vol. 308, No 15. – P. 1-48.
4. Duirk S. E. Transformation of Organophosphorus Pesticides in the Presence of Aqueous Chlorine: Kinetics, Pathways, and Structure-Activity Relationships Environ / S. E. Duirk, L.M. Desetto, G.M. Davis // *Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43, No 7. – P. 2335-2340.
5. Added-Value Surfactants / S.Polarz, M. Kunkel, A. Donner, M. Schlött / *Chem. Eur. J.* – 2018. – Vol. 24, No 71. – P. 18842-18856.
6. Physico-biochemical studies on cationic gemini surfactants: Role of spacer / P. Kushan, B. Mistry, S. Jana [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol. 206. – P. 19-28.
7. Supramolecular catalysis. Part 1: non-covalent interactions as a tool for building and modifying homogeneous catalysts / M. Raynal, P. Ballester, A. Vidal-Ferran van Leeuwen, W.N.M. Piet // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Vol. 43. – P. 1660-1733.
8. Deraedt C. Supramolecular nanoreactors for catalysis / C. Deraedt, A. Didier // *Coord. Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 324. – P. 106-122.
9. Supramolecular systems based on gemini surfactants for enhancing solubility of spectral probes and drugs in aqueous solution / A.B. Mirgorodskaya, L.Ya Zakharova, E.I. Khairutdinova [et al.] // *Colloids and Surfaces A.* – 2016. – Vol. 510. – P. 33-42.
10. Zakharova L.Ya. Supramolecular systems based on cationic surfactants and amphiphilic macrocycles / L.Ya. Zakharova, A.I. Konovalov // *Colloid Journal.* – 2012. – Vol. 74, No 2. – P. 194-206.
11. Реакционная способность неорганических  $\alpha$ -нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: II. Системы на основе катионных димерных ПАВ в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната / Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова, Т.М. Прокопьева [и др.] // *Журн. орган. химии.* – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 70-77.
12. Мицеллярная система на основе расщепляемого дикатионного димерного ПАВ для разложения фосфорорганических соединений / Т.М. Зубарева, А.В. Анিকেев, Е.А. Карпичев [и др.] // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 36-369.
13. Агрегационные свойства и электрохимические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе дипоксидов / А.В. Анিকেев, Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова [и др.] // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2010. – Т. 1, № 4. – С. 40-409.
14. Некоторые физико-химические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов / А.В. Анিকেев, Т.М. Прокопьева, Т.М. Зубарева, А.Ф. Попов // *Укр. хим. журн.* – 2010. – Т. 76, № 5-6. – С. 51-55.
15. Buncl Erwin. The  $\alpha$ -effect and its modulation by solvent / Buncl Erwin, Um I-Hwan // *Tetrahedron Letters.* – 2004. – Vol. 60, No 36. – P. 7801-7825.
16. Synthesis and properties of a novel class of gemini pyridinium surfactants / L.M. Zhou, X.H. Jiang, Y.T. Li [et al.] // *Langmuir.* – 2007. – Vol. 23. – P. 1140-11408.
17. Self-organization and lipoplex formation of cationic surfactants with morpholinium head group / A.B. Mirgorodskaya, E.I. Yackevich, D.R. Gabdrakhmanov [et al.] // *J. Mol. Liq.* – 2016. – Vol. 220. – P. 992-998.
18. Ghosh S. Interaction of Sodium N-lauroylsarcosinate with N-alkyl-pyridinium Chloride Surfactants: Spontaneous Formation of pH Responsive, Stable Vesicles in Aqueous Mixtures / S. Ghosh, J. Dey // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 358, No 1. – P. 208-216.
19. Aggregation behavior, anticorrosion effect, and antimicrobial activity of alkylmethylmorpholinium bromides / A.B. Mirgorodskaya, S.S. Lukashenko, E.I. Yatskevich [et al.] // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2014. – Vol. 50, No 4. – P. 538-542.
20. Is the counterion responsible for the unusual thermodynamic behaviour of the aqueous solutions of gemini bispyridinium surfactants? / E. Fiscaro, C. Compari, F. Bacciottini [et al.] // *Colloids and Surfaces A.* – 2014. – Vol. 443. – P. 249-254.
21. Bunton Clifford A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism // *Adv. Coll. Interface Sci.* – 2006. – Vol. 123-126. – P. 333-343.
22. Samiey B. Effects of Surfactants on the Rate of Chemical Reactions / B.Samiey, C.-H. Cheng, J. Wu // *J. Chem.* – 2014. – Vol. 2014. – P. 1-13.
23. Березин И.В., Физико-химические основы мицеллярного катализа / И.В. Березин, К. Мартинек, А.К. Яцимирский // *Усп. хим.* – 1973. – Т. 42. – P. 1729-1756.

24. Wetting S.D. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution / S.D. Wetting, P. Novak, R.E. Verrall // *Langmuir*. – 2002. – P. 5354-5359.
25. Wettig S.D. Thermodynamic Studies of Aqueous m-s-m Gemini Surfactants / S.D. Wettig, R.E. Verrall // *J. Coll. Interface Sci.* – 2001. – Vol. 235. – P. 310-316.
26. Small-Angle Neutron-Scattering Studies of Mixed Micellar Structures Made of Dimeric Surfactants Having Imidazolium and Ammonium Headgroups / J. Pal, S. Datta, V.K. Aswal, S. Bhattacharya // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116. – P. 13239-13247.
27. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. II. Влияние длины гидрофобных алкильных заместителей на мицеллярные эффекты функционализированных мономерных и димерных имидазолиевых ПАВ / И.В. Капитанов, И.А. Белоусова, А.Е. Шумейко [и др.] // *Журн. орган. химии*. – 2014. – Т. 50, № 5 – С. 706-715.
28. Функциональные детергенты, содержащие имидазолиевое ядро и типичные фрагменты  $\alpha$ -нуклеофилов – основа высокоэффективных мицеллярных систем для расщепления эфиров кислот фосфора / Т.М. Прокопьева, И.В. Капитанов, И.А. Белоусова [и др.] // *Журн. орган. химии*. – 2015. Т. 51. – P. 1105-1112.
29. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4-нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы: IV. Мицеллярные эффекты функционализированных ПАВ с варьируемой природой головной группы и гидрофобностью в реакциях переноса фосфонильной группы / Т.М. Прокопьева, И.А. Белоусова, М.К. Туровская [и др.] // *Журн. орган. химии*. – 2018. – Т. 54. – P. 1621-1628.
30. Реакционная способность неорганических  $\alpha$ -нуклеофилов в процессах переноса фосфорильной и фосфонильной групп / А.Ф. Попов, Т.М. Прокопьева, И.П. Супрун, Ю.С. Симаненко // *Теорет. и эксперим. химия*. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 226-232.

*Поступила в редакцию 16.12.2020 г.*

#### INFLUENCE OF THE NATURE OF POLAR HEAD GROUP AND SPACER UNIT OF DIMERIC CATIONIC SURFACTANTS ON MICELLAR EFFECTS IN ALKALINE HYDROLYSIS OF 4-NITROPHENYL DIETHYLPHOSPHONATE

*T.M. Zubareva, I. A. Belousova, N.G. Razumova, B.V. Panchenko, T.M. Prokop'eva, V.A. Mikhailov*

Kinetic regularities in alkaline hydrolysis of 4-nitrophenyl diethylphosphonate in micellar pseudophase of dimeric cationic morpholinium surfactants were studied. Micellar effects of bis-morpholinium surfactants were compared with those for dimeric surfactants with different nature of the polar groups (tetraalkylammonium and imidazolium) and the spacer unit. Maximum catalytic effect in transferring the reaction from water into micellar phase is calculated to be  $\sim 10^2$ -fold. Ester concentrating effect and changes in reactivity of hydroxide ion due to microenvironment are both responsible for enhanced reaction rate.

**Key words:** dimeric cationic surfactants, micellar catalysis, concentrating effect, polar group, spacer.

**Зубарева Татьяна Михайловна**

кандидат химических наук, научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Белоусова Ирина Алексеевна**

кандидат химических наук, научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Разумова Нина Григорьевна**

младший научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Zubareva Tatyana Mikhailovna**

Candidate of Chemical Sciences, Researcher, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Belousova Irina Alekseevna**

Candidate of Chemical Sciences, Researcher, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Razumova Nina Grigoryevna**

Junior researcher, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Разумова Н.Г., Панченко Б.В.,  
Прокопьева Т.М., Михайлов В.А.

**Панченко Борис Васильевич**

кандидат химических наук, научный сотрудник,  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Прокопьева Татьяна Мефодиевна**

кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник, ГУ «Институт физико-органической  
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,  
г. Донецк, ДНР.

**Михайлов Василий Александрович**

кандидат химических наук, зав. отделом  
исследований нуклеофильных реакций  
ГУ «Институт физико-органической химии  
и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,  
г. Донецк, ДНР.  
E-mail: v\_mikhailov@yahoo.com

**Panchenko Boris Vasilyevich**

Candidate of Chemical Sciences, Researcher,  
State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical  
Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Prokop'eva Tatyana Mefodievna**

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher,  
State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical  
Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Mikhailov Vasilii Aleksandrovich**

Candidate of Chemical Sciences, Head of Department  
of Nucleophilic Reactions Study, State Institution  
«L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and  
Coal Chemistry», », Donetsk, DPR.

УДК 548.32

**ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ СВИНЦА САМАРИЕМ В СТРУКТУРЕ  
 $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$** 

© 2021. А.В. Игнатов, Е.Г. Дидоренко, К.А. Чебышев, Н.В. Яблочкова, А.О. Жегайло

Полукерамическим методом при температуре 800 °С получены образцы в системе  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ), исследование которых проводилось методами рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа порошка и сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что замещение по схеме  $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \text{Na}^+$  в структуре  $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  протекает в области составов  $0 \leq x \leq 0,5$  и сопровождается уменьшением параметров элементарных ячеек структуры апатита. Ионы  $\text{Sm}^{3+}$  в кристаллической решетке заселяют катионное положение М2, что приводит к уменьшению межатомных расстояний  $\langle \text{M2} - \text{O}(1,2,3) \rangle$  и  $\text{M2} - \text{M2}$ .

**Ключевые слова:** структура апатита; изоморфизм; твердый раствор; самарий; кальций; фосфат натрия свинца.

**Введение.** Большинство современных неорганических твердофазных материалов представляют собой не индивидуальные соединения, а являются сложными системами, образующимися при замещении одних структурных единиц другими в кристаллической решетке. При модифицировании индивидуальных соединений изоморфными добавками можно изменять не только структурные параметры, такие как размеры элементарной ячейки, межатомные расстояния, заселенность кристаллографических позиций и характер химической связи, но и функциональные свойства материала. Одной из наиболее изучаемых с точки зрения изоморфизма является структура апатита, в которой кристаллизуется большое число разнообразных по химическому составу соединений.

Состав всех соединений со структурой апатита можно описать общей формулой  $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$ , где  $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$ , лантаниды  $\text{Ln}^{3+}$  и т.д.;  $\text{Z} = \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{P}^{5+}, \text{V}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{S}^{6+}, \text{Cr}^{6+}$  и т.д.;  $\text{X} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{O}^{2-}, \square$  (вакансия) и т.д. [1]. Разнообразие составов и свойств соединений со структурой апатита и твердых растворов на их основе предопределяет их широкое практическое применение в качестве биоматериалов в медицине [2], люминесцентных [3, 4] и лазерных материалов [5, 6], сорбентов [7–9], сенсоров [10–12], твердых электролитов [13–15], катализаторов [16, 17] и т.д.

Структура апатита характеризуется наличием двух неэквивалентных катионных положений М1 и М2. Положение М1 имеет координационное окружение, состоящее из девяти атомов кислорода, каждый из которых входит в состав тетраэдра  $\text{ZO}_4$ . Шесть атомов кислорода и анион X составляют координационное окружение кристаллографического положения М2. Катионы в положении М2 образуют повернутые друг относительно друга на  $60^\circ$  треугольники, которые формируют канал вдоль оси  $c$  элементарной ячейки. В центрах этого канала располагаются анионы X, отрицательные заряды которых создают электронную плотность и стабилизируют структуру апатита [18]. Полное удаление анионов из каналов структуры апатита приводит к ее разрушению, за исключением тех случаев, когда канал образован катионами, содержащими  $6s^2$  – пары электронов ( $\text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ ). Такие электронные пары, располагаясь в каналах, являются стереохимически активными, создают электронную плотность и стабилизируют структуру апатита, которая в отсутствие анионов X называется лакунарной [19].

Одним из примеров лакунарных апатитов является двойной фосфат свинца натрия  $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ , при изучении в структуре которого гетеровалентного замещения свинца на редкоземельные элементы (La, Pr, Nd, Sm – Ho, Yb, Tm) по схеме  $2Pb^{2+} + \square \rightarrow 2Ln^{3+} + O^{2-}$  были получены твердые растворы  $Pb_{8-x}Ln_xNa_2(PO_4)_6O_{x/2}$  [20–26]. В кристаллической решетке твердого раствора ионы  $Ln^{3+}$  преимущественно заселяют катионное положение M2, а степень замещения свинца редкоземельным элементом уменьшается по мере возрастания разницы между величинами их ионных радиусов. При изучении электрофизических параметров полученных образцов было установлено, что с увеличением содержания редкоземельного элемента в структуре твердого раствора происходит изменение типа проводимости с катионного на анионный.

Гетеровалентное замещение свинца на редкоземельные элементы в структуре апатита может протекать и по другим схемам. Например, в работе [27] методом твердофазного синтеза были получены твердые растворы состава  $Pb_{10-2x}Ln_xM_x(PO_4)_6X_2$  ( $Ln = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Y$ ;  $M = Na, K$ ;  $X = F, Cl$ ), как результат замещения ионов свинца одно и трехзарядными катионами по схеме  $2Pb^{2+} \rightarrow Ln^{3+} + M^+$  в кристаллической структуре фтор- и хлорапатита. Замещение свинца редкоземельным элементом и щелочным металлом в структуре лакунарных апатитов ранее изучено не было, поэтому целью данной работы является изучение замещения по схеме  $2Pb^{2+} \rightarrow Sm^{3+} + Na^+$  в структуре  $Ca_2Pb_2Na_2(PO_4)_6$ . Последнее соединение можно рассматривать как результат изовалентного замещения свинца кальцием в двойном фосфате свинца натрия, которое было изучено в работе [28]. О получении и исследовании соединения  $Ca_2Pb_2Na_2(PO_4)_6$  также сообщается в работах [29–31].

**Экспериментальная часть.** Исходные вещества  $PbO$  квалификации «х.ч.»,  $CaCO_3$  («х.ч.»),  $Na_2CO_3$  («х.ч.»),  $(NH_4)_2HPO_4$  («х.ч.») и  $Sm_2O_3$  («СМО-1») взвешивались на электронных аналитических весах с погрешностью  $\pm 0,2$  мг в соотношениях, исходя из предполагаемого состава образующихся твердых растворов, который можно описать общей формулой  $Ca_2Pb_{6-2x}Sm_xNa_{2+x}(PO_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ). Смеси навесок исходных веществ растворяли в разбавленной азотной кислоте («х.ч.»), затем к полученным растворам добавляли по 2 мл глицерина («класс 9») и медленно удаляли растворитель поддерживая растворы в предкипящем состоянии. Полученный остаток выжигали при температуре  $500^\circ C$  в течение одного часа, а образовавшуюся шихту гомогенизировали в агатовой ступке. Синтез твердых растворов проводился в алундовых тиглях при температуре  $800^\circ C$ . Контроль протекания реакции осуществлялся методом рентгенофазового анализа после каждых 6–7 часов прокаливания до достижения постоянства фазового состава. Суммарное время прокаливания при температуре  $800^\circ C$  составило 35 часов. Вся совокупность полученных образцов в дальнейшем будет упоминаться как «система  $Ca_2Pb_{6-2x}Sm_xNa_{2+x}(PO_4)_6$ ».

Исследование образцов проводилось методами рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа порошка и сканирующей электронной микроскопии.

Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометрах ДРОН-3М (модифицированный с электронным управлением) и Rigaku Ultima IV ( $CuK_\alpha$  – излучение, Ni – фильтр). Идентификацию фазового состава образцов проводили с помощью программы Match и рентгеновской базы данных pdf-2 (ICDD). Параметры элементарных ячеек твердых растворов рассчитывали с помощью программы DICVOL из пакета FullProf Suite Program (version: September 2020) [32]. Для уточнения методом Ритвельда особенностей кристаллической структуры некоторых твердых растворов использовали массив данных, полученный из рентгенограммы порошка, снятой в интервале углов  $15\text{--}140$  ( $2\theta$ ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке

составляли соответственно  $0,05^\circ$  и 3 с. Уточнение проводили с помощью программы FULLPROF.2k с графическим интерфейсом WinPLOTR [33], входящих в указанный выше пакет программ.

Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония), оснащённом рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия).

**Результаты и их обсуждение.** Результаты рентгенофазового анализа образцов системы  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  представлены на рис 1.

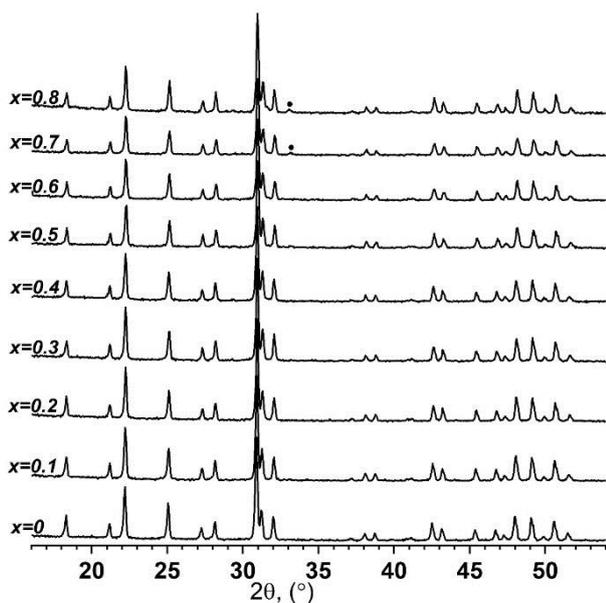


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$

На дифрактограммах всех полученных образцов присутствует фаза со структурой апатита. При этом на дифрактограммах образцов в области составов  $0 \leq x \leq 0,6$  присутствуют рефлексы только вышеуказанной фазы. В случае образцов состава  $x = 0,7$  и  $0,8$  на дифрактограммах также присутствует рефлекс незначительной интенсивности (обозначен черным кружком), фазовую принадлежность которого установить не удалось.

Зависимости параметров  $a$  и  $c$  элементарной гексагональной ячейки структуры апатита образцов системы  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  от состава приведены на рис. 2. Параметры элементарной ячейки незамещенного образца ( $x = 0$ ) хорошо согласуются с данными работ [28–30], в то время как в

случае [31] эти величины несколько завышены (табл. 1).

Таблица 1  
Параметры элементарной ячейки (Å)  
структуры  $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$

$a$	$c$	ссылка
$9,653 \pm 0,002$	$7,083 \pm 0,002$	данная работа
$9,656 \pm 0,002$	$7,079 \pm 0,003$	[28]
9,660	7,082	[29]
$9,658 \pm 0,008$	$7,081 \pm 0,006$	[30]
$9,6834 \pm 0,0001$	$7,1064 \pm 0,0001$	[31]

В самарий-содержащих образцах в области составов  $0 \leq x \leq 0,5$  происходит уменьшение как параметра  $a$  элементарной ячейки, так и параметра  $c$  (рис. 2). При этом изменение параметра  $a$  в указанной области подчиняется линейной зависимости, в то время как для параметра  $c$  наблюдается отрицательное отклонение от правила Вегарда, что, предположительно,

связано с преимущественным заселением катионами кристаллографических положений M1 и M2 структуры апатита. В области составов  $x \geq 0,5$  изменения величин параметров элементарной ячейки фазы структуры апатита лежат в пределах точности их определения.

Уменьшение параметров элементарных ячеек твердых растворов системы  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  в области  $0 \leq x \leq 0,5$  связано с различием в размерах замещающихся структурных единиц (табл. 2). Поскольку ионный радиус  $\text{Pb}^{2+}$  (величины ионных радиусов в табл. 2 для координационных чисел (к.ч.) 6 и 9

приводятся согласно работе [34]) больше средневзвешенной величины ионных радиусов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$ , то при увеличении степени замещения происходит уменьшение параметров элементарной ячейки структуры апатита.

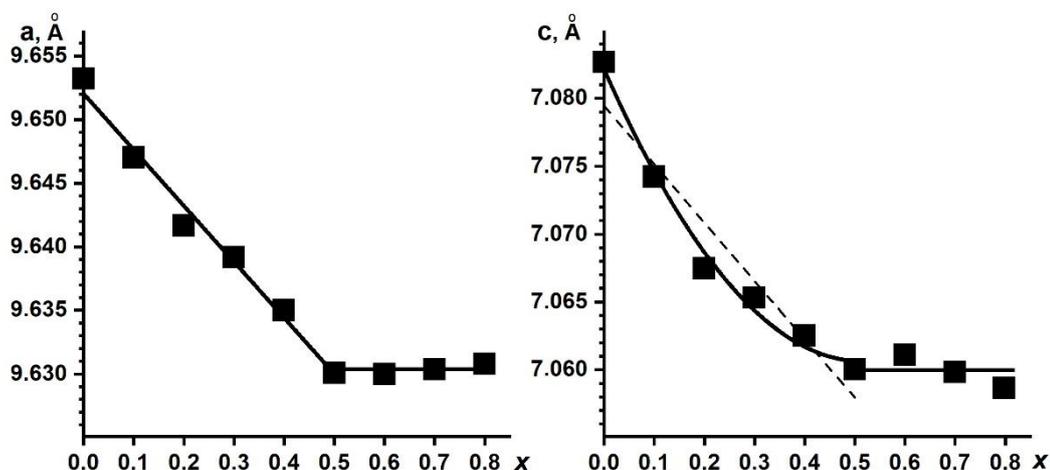


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной гексагональной ячейки структуры апатита образцов системы  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  от состава  $x$ .

Таблица 2

Соотношение размеров замещающихся структурных единиц

к. ч.	$r(\text{Pb}^{2+})$ , Å	$r(\text{Na}^+)$ , Å	$r(\text{Sm}^{3+})$ , Å	$r_{\text{средн}}^*$	$\Delta r^{**}$
6	1,19	1,02	0,958	0,989	0,201
9	1,35	1,24	1,132	1,186	0,164

$$* r_{\text{средн}} = \frac{r(\text{Na}^+) + r(\text{Sm}^{3+})}{2}; \quad ** \Delta r = r(\text{Pb}^{2+}) - r_{\text{средн}}$$

Таким образом, согласно приведенным на рис. 2 зависимостям, замещение свинца самарием в структуре  $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  протекает в области составов  $x \leq 0,5$ .

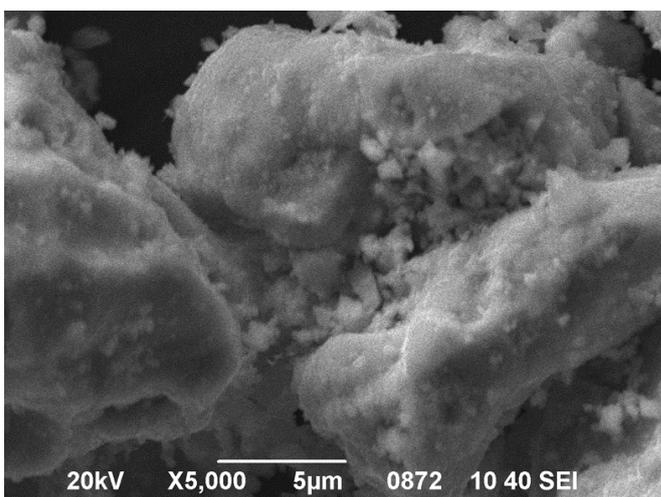


Рис. 3. Микрофотография образца состава  $x = 0,4$  системы  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  (увеличение 5000 раз)

Образование однородных образцов системы  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  в области составов  $0 \leq x \leq 0,5$  подтверждается результатами исследований методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные образцы представляют собой хорошо спеченные поликристаллические порошки с размером отдельных зерен порядка 1 мкм и агрегатов от 5 до 25 мкм (рис. 3). Химические элементы равномерно распределены по поверхности зерен, а их содержание, определенное методом безэталонового рентгеноспектрального микроанализа, удовлетворительным образом, для данного метода анализа, согласуется с

теоретически рассчитанными величинами (табл. 3). Зерен с иным содержанием основных компонентов не обнаружено.

Таблица 3  
Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов системы  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  (мас. %)

состав	содержание			
	$x = 0$		$x = 0.4$	
	теор.	эксп.	теор.	эксп.
Ca	4,13	4	4,35	5
Pb	64,11	66	58,47	64
Sm	–	–	3,26	3
Na	2,37	2	3,00	3
P	9,58	10	10,08	9
O	19,80	18	20,84	16

при проведении уточнения также использовались следующие положения: 1) все химические элементы, входящие в состав твердого раствора, находятся в ионной форме; 2) соблюдается принцип электронейтральности; 3) все кристаллографические позиции структуры апатита (за исключением положения X) заполнены и не содержат вакансий.

Результаты уточнения особенностей кристаллической структуры методом Ритвельда твердого раствора  $x = 0,5$  системы  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  приведены в табл. 4 и 5. Как видно из табл. 4, заселенность катионного положения M1 структуры апатита остается практически неизменным, а ионы  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$ , которые, согласно схеме замещения, входят в кристаллическую решетку твердого раствора вместо ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , располагаются в катионном положении M2.

Таблица 4  
Заселенность катионных позиций в структуре  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  и факторы достоверности.

Состав	$x = 0$ [28]	$x = 0.5$
Pb(1) (4f)	0,40(1)	0,34(2)
Na(1) (4f)	1,60(1)	1,66(2)
Ca(1) (4f)	2,00	2,00
Sm(1) (4f)	–	0,00
Pb(2) (6h)	5,60(1)	4,66(2)
Na(2) (6h)	0,40(1)	0,84(2)
Ca(2) (6h)	0,00	0,00
Sm(2) (6h)	–	0,50
$R_B$	4,62	7,49
$R_F$	3,57	5,03
$R_P$	5,95	6,16
$R_{WP}$	7,60	7,70
$\chi^2$	1,43	1,66

Таблица 5  
Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$

Состав	$x = 0$ [28]	$x = 0,5$
(M1-O1)×3	2,397(18)	2,458(21)
(M1-O2)×3	2,574(18)	2,525(21)
(M1-O3)×3	2,889(4)	2,830(14)
<M1-O1,2,3>	2,620	2,604
M2-O1	2,935(20)	2,952(29)
M2-O2	2,212(16)	2,193(18)
(M2-O3)×2	2,584(3)	2,521(18)
(M2-O3)×2	2,477(1)	2,432(15)
<M2-O1,2,3>	2,545	2,509
(M2-M2)×3	4,305(4)	4,283(5)
P-O1	1,555(28)	1,577 (38)
P-O2	1,570(19)	1,560(20)
(P-O3)×2	1,547(6)	1,622 (16)
<P-O1,2,3>	1,555	1,595

Преимущественное заселение катионных положений в структуре твердого раствора  $\text{Ca}_2\text{Pb}_5\text{Sm}_{0,5}\text{Na}_{2,5}(\text{PO}_4)_6$  находит свое отражение в изменении величин межатомных расстояний (табл. 5), которые были рассчитаны исходя из уточненных значений координат атомов и параметров элементарной ячейки.

Можно отметить, что в координационном полиэдре M1 средние межатомные расстояния <M1 – O(1,2,3)> незначительно уменьшаются, в отличие от полиэдра M2, в котором средние расстояния <M2 – O(1,2,3)> при замещении уменьшаются более

существенно (особенно обращает на себя внимание уменьшение межатомных расстояний M2 – O3). Кроме того, необходимо отметить, что при замещении свинца самарием происходит сжатие канала структуры апатита, поскольку уменьшаются межатомные расстояния M2 – M2 в треугольниках, которые формируют этот канал. Изменение величин межатомных расстояний в кристаллической структуре твердого раствора  $\text{Ca}_2\text{Pb}_5\text{Sm}_{0.5}\text{Na}_{2.5}(\text{PO}_4)_6$  связано с различием в размерах замещающихся структурных единиц.

**Выводы.** Методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы твердые растворы в системе  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$ . Установлено, что замещение свинца самарием по схеме  $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \text{Na}^+$  в структуре  $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  протекает в области составов  $0 \leq x \leq 0,5$ . В кристаллической структуре твердого раствора замещение протекает в катионном положении M2 и сопровождается уменьшением межатомных расстояний  $\langle \text{M2} - \text{O}(1,2,3) \rangle$  и M2 – M2.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ptáček, P. Apatites and their Synthetic Analogues. Synthesis, Structure, Properties and Applications / P. Ptáček – BoD – Books on Demand, 2016. – 514 p.
2. Combes, C. Apatite Biominerals / C. Combes, S. Cazalbou, C. Rey // Minerals. – 2016. – Vol. 6, No 34. – doi:10.3390/min6020034
3. High Thermal Stability Apatite Phosphors  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  for White Light Emission: Synthesis, Structure, Luminescence Properties and Energy Transfer / N. Liu, L. Mei, L. Liao [et al.] // Sci Rep. – 2019. – Vol. 9. – P. 15509. – doi: 10.1038/s41598-019-51915-1
4. Sahu, P.K. Photoluminescence Studies of Rare Earth Doped Apatite Structured Phosphors / P.K. Sahu, M. Ramrakhiani, S. Agrawal // J Fluoresc. – 2019. – Vol. 29. – P. 1249–1255. – doi:10.1007/s10895-019-02439-4
5. Ytterbium-doped apatite-structure crystals: A new class of laser materials / S.A. Payne, L.D. DeLoach, L.K. Smith [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 76. – P. 497–503. – doi: 10.1063/1.357101
6. Furuse, H. Transparent non-cubic laser ceramics with fine microstructure / H. Furuse, N. Horiuchi, B.N. Kim // Sci Rep. – 2019. – Vol. 9. – P. 10300. – doi: 10.1038/s41598-019-46616-8
7. In-vitro synthesis of marble apatite as a novel adsorbent for removal of fluoride ions from ground water: An ultrasonic approach / D. Mehta, P. Mondal, V.K. Saharan, S. George // Ultrasonics Sonochemistry. – 2018. – Vol. 40. – P. 664–674. – doi:10.1016/j.ultsonch.2017.08.015
8. Qian, G. Removal of  $\text{Fe}^{3+}$  from Aqueous Solution by Natural Apatite / G. Qian, M. Li, F. Wang, X. Liu // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2014. – Vol. 4. – P. 14–20. – doi:10.4236/jsemat.2014.41003
9. Jerdioui, S. Study of cobalt adsorption on an oxygenated apatite surface / S. Jerdioui, L.L. Elansari, B. Bouammali // J. Mater. Environ. Sci. – 2015. – Vol. 6 (3). – P. 852–860.
10. The oxidation state of sulfur in lunar apatite / M. Brounce, J. Boyce, F.M. McCubbin [et al.] // American Mineralogist. – 2019. – Vol. 104 (2). – P. 307–312. – doi: 10.2138/am-2019-6804
11. An experimental calibration of a sulfur-in-apatite oxybarometer for mafic systems / B.A. Konecke, A. Fiege, A.C. Simon [et al.] // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2019. – Vol. 265, No 15. – P. 242–258. – doi: 10.1016/j.gca.2019.08.044
12. Hosoya, A. A catalytic combustion-type carbon monoxide gas sensor incorporating an apatite-type oxide / A. Hosoya, S. Tamura, N. Imanaka // ISIJ International. – 2016. – Vol. 56, No 9. – P. 1634–1637.
13. Ionic conductivity of apatite-type solid electrolyte material,  $\text{La}_{10-x}\text{Ba}_x\text{Si}_6\text{O}_{27-x/2}$  ( $X = 0-1$ ), and its fuel cell performance / Y. Nojiri, S. Tanase, M. Iwasa [et al.] // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195, No 13. – P. 4059–4064. – doi:10.1016/j.jpowsour.2010.01.050
14. Synthesis, structure and electrical properties of rare-earth doped apatite-type lanthanum silicates / J. Xiang, Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, F.-Y. Yan // Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 65. – P. 251–256. – doi:10.1016/j.electacta.2012.01.048
15. Oxide ion and electron transport properties in lanthanum silicate oxyapatite ceramics / A. Mineshige, H. Mieda, M. Manabe [et al.] // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 262. – P. 555–558. – doi:10.1016/j.ssi.2014.04.009

16. Catalysis of a hydroxyapatite-bound Ru complex: efficient heterogeneous oxidation of primary amines to nitriles in the presence of molecular oxygen / K. Yamaguchi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda // Chem. Commun. – 2001. – P. 461–462. – doi:10.1039/b009944i
17. Gruselle, M. Apatites: A new family of catalysts in organic synthesis / M. Gruselle // Journal of Organometallic Chemistry. – 2015. – Vol. 793. – P. 93–101. – doi:10.1016/j.jorganchem.2015.01.018
18. Kanazawa, T. Inorganic phosphate materials / T. Kanazawa. – Elsevier Science Ltd, 1989. – 288 p.
19. The crystal structure of lacunar apatite  $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$  / M. El Koumiri, S. Oishi, S. Sato [et al.] // Mat. Res. Bull. – 2000. – Vol. 35. – P. 503–513.
20. Изучение кристаллической структуры соединения состава  $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$  / Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода [и др.] // Вестник Донецкого национального университета. Сер.А: Естественные науки. – 2009. – Вып. 2. – С. 217–219.
21. Твердые растворы в системе  $\text{Pb}_{8-x}\text{Pr}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$  / А.В. Игнатов, Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода [и др.] // Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Вып. 17. – С. 71–76.
22. Study the crystal structure of the composition  $\text{Pb}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$  / Е.И. Getman, A.V. Ignatov, M.A.B. Abdul jabar, S.N. Loboda // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24(63), № 3. – С. 48–56.
23. Твердые растворы в системе  $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$  / Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, С.Н. Лобода [и др.] // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9-10. – С. 30-34.
24. Abdul jabar, M.A.B New gadolinium-substituted lead sodium apatite structure / M.A.B. Abdul jabar, E.I. Getman, A.V. Ignatov // Functional Materials. – 2018. – Vol. 25, No 4. – P. 713–719.
25. Isomorphous Substitution of Rare-Earth Elements in Lacunary Apatite  $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  / E.I. Getman, S.N. Loboda, A.V. Ignatov [et al.] // Inorg. Chem. – 2016. – Vol. 55. – P. 2165–2173.
26. Brixner, L. Optical and electronic properties of some new rare earth-doped lead sodium apatites / L. Brixner, P. Bierstedt // J. Solid State Chem. – 1975. – Vol. 13. – P. 24-31.
27. Mayer, I. Lead phosphate apatite substituted by rare earth, sodium, and potassium ions / I. Mayer, A. Semadja, V. Weiss // Journal of solid state chemistry. – 1980. – Vol. 34. – P. 223–229.
28. Изоморфное замещение свинца кальцием в системе  $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  / А.В. Игнатов, А.О. Жегайло, Н.В. Яблочкова, Е.И. Гетьман // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: химия, биология, фармация. – 2017. – №4. – С. 7–13.
29. Engel, G. Mischkristallbildung und Kationenordnung im System Bleihydroxylapatit-Calciumhydroxylapatit / G. Engel, F. Kreig, G. Reif // J. Solid State Chem. – 1975. – Vol. 15. – P. 117–126.
30. Structure and ionic conductivity of the lacunary apatite  $\text{Pb}_6\text{Ca}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  / T. Naddari, H. El Feki, J.M. Savariault [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 158. – P. 157–166.
31. Elaboration, Rietveld refinements and vibrational spectroscopic study of  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{CaPb}_3(\text{PO}_4)_3$  lacunar apatites ( $0 \leq x \leq 1$ ) / S. Lahrich, M.A. Elmhammedi, B. Manoun [et al.] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – Vol. 145. – P. 493–499.
32. Rodriguez-Carvajal J., Program FullProf.2k (version 2.20 – September 2002 – LLB JRC) (unpublished).
33. Roisnel, T. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis / Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. // Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), Barcelona, 2000. – Barcelona, 2000. – P.118–123.
34. Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – A32. – P. 751–767.

*Поступила в редакцию 16.12.2020 г.*

### ISOMORPHOUS SUBSTITUTION OF LEAD ON SAMARIUM IN THE STRUCTURE $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$

*A.V. Ignatov, E.G. Didorenko, K.A. Chebyshev, N.V. Yablochkova, A.O. Zhigailo*

Samples with general composition  $\text{Ca}_2\text{Pb}_{6-2x}\text{Sm}_x\text{Na}_{2+x}(\text{PO}_4)_6$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ) were synthesized at 800 °C. The obtained samples have investigated by SEM and XRD with Rietveld refinement methods. It was established that substitution under the scheme  $2\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \text{Na}^+$  in the structure  $\text{Ca}_2\text{Pb}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  occurs in the range  $0 \leq x \leq 0,5$ . The unit cell parameters of apatite structure are decreased with degree of substitution raising.  $\text{Sm}^{3+}$  ions occupy in the structure of apatite M2 sites. It results in decreasing of interatomic distances  $\langle \text{M2} - \text{O}(1,2,3) \rangle$  and  $\text{M2} - \text{M2}$ .

**Keywords:** apatite structure; isomorphism; solid solution; samarium; calcium; sodium and lead double phosphate.

**Игнатов Алексей Владимирович**

кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: a.ignatov@donnu.ru

**Ignatov Aleksey Vladimirovich**

Candidate of Chemical Sciences, Associated Professor, Head the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE Donetsk National University, Donetsk, DPR.

**Дидоренко Екатерина Геннадиевна**

младший научный сотрудник кафедры неорганической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: didorenko\_ekaterina@mail.ru

**Didorenko Ekaterina Gennadievna**

Junior Researcher, Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE Donetsk National University, Donetsk, DPR.

**Чебышев Константин Александрович**

научный сотрудник кафедры неорганической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: chebyshev.konst@mail.ru

**Chebyshev Konstantin Aleksandrovich**

Researcher, Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE Donetsk National University, Donetsk, DPR.

**Яблочкова Наталья Васильевна**

кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк, ДНР.

E-mail: n.iablochkova@donnu.ru

**Yablochkova Natalya Vasil'evna**

Candidate of Chemical Sciences, Associated Professor at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE Donetsk National University, Donetsk, DPR.

**Жегайло Алиса Олеговна**

старший преподаватель кафедры неорганической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк, ДНР.

E-mail: zhegailoalisa@mail.ru

**Zhegailo Alisa Olegovna**

Senior Lecturer at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE Donetsk National University, Donetsk, DPR.

УДК 552.573:661.183.2

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО АНТРАЦИТА МЕТОДОМ ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИИ В ПЛОТНОМ СЛОЕ

© 2021. *В.В. Кравченко, Н.В. Алемасова, М.А. Зозуля, С.Р. Сухова,  
Л.А. Прокофьева, И.К. Носолев, М.В. Савоськин*

Определены оптимальные условия проведения парогазовой активации антрацита в лабораторной установке в плотном слое. Активация антрацита Донецкого региона водяным паром при 900 °С в течение 3 часов позволяет получить пористые материалы с характеристиками, не уступающими промышленным аналогам. Варьирование скорости подачи воды при активации позволяет управлять пористой структурой получаемого сорбента с преобладанием микро- или мезопор. Получаемый активированный антрацит имеет площадь удельной поверхности по БЭТ 450–500 м<sup>2</sup>/г, йодное число 500–600 мг/г, адсорбционную активность по метиленовому голубому 140–190 мг/г и бензолу 0,23 г/г.

**Ключевые слова:** антрацит; парогазовая активация; активированный уголь; сорбционные свойства.

**Введение.** Использование ископаемых углей в качестве ценного химического сырья остается актуальным и перспективным, т.к. позволяет получить продукцию, пользующуюся повышенным спросом со стоимостью значительно превышающей стоимость исходного сырья. Развиваются как уже ставшие традиционными направления нетопливного использования угля: активация углей для производства сорбентов разного назначения, носителей катализаторов [1], изготовления электродной продукции [2, 3], переработка угля в жидкое топливо [4], так и новые направления, целью которых является применение угля для получения синтетических углеродных наноматериалов: наноалмазов, фуллеренов, нанотрубок, нановолокон и графена [5].

Активированные угли могут быть получены из практически любого материала, имеющего высокое содержание углерода: древесины, углей различной степени метаморфизма, отходов сельскохозяйственного производства (жмых, лузга, скорлупа, косточки плодовых культур) и др. [1]. Характеристики получаемого активированного угля различны и зависят как от свойств используемого сырья, так и от способа активации.

Донецкий и Луганский регионы располагают богатыми залежами антрацита. Благодаря высокой степени карбонизации, высокой механической прочности, пористой структуре и относительно невысокой цене антрацит является дешевым и доступным предшественником для получения пористых углеродных материалов с хорошими сорбционными свойствами и высокой механической прочностью [6, 7].

Существует два способа активации угля условно названные химической и физической. При химической активации [3, 8–11] уголь обрабатывают химическими реагентами, например, гидроксидами щелочных металлов, растворами азотной или фосфорной кислот, хлоридами магния или цинка. Однако при таком способе образуется значительное количество высокоминерализованных сточных вод щелочного или кислого характера. Процесс парогазовой (физической) активации с использованием перегретого водяного пара, углекислого газа или их смесей лишен этого недостатка. Активирующие агенты доступны, дешевы и экологичны [6, 12–16]. Стоит отметить особенность парогазовой активации, которая заключается в сохранении оригинальной микроструктуры сырья в конечном активированном угле.

Кравченко В.В. , Алемасова Н.В. , Зозуля М.А. , Сухова С.Р. ,  
Прокофьева Л.А. , Носолев И.К. , Савоськин М.В.

Целью представленной работы являлось получение путём парогазовой активации в плотном слое активированного антрацита с характеристиками, не уступающими промышленным образцам. Установка с плотным слоем более проста по сравнению с установкой кипящего слоя, не требует больших затрат газа и пара, позволяет получать сорбенты без изменения их формы за счет отсутствия истирания частичек угля вследствие ударов, трения друг о друга и о стенки реактора.

**Экспериментальная часть.** В качестве сырья использовали антрацит для бытовых нужд населения (г. Донецк, класс Р) и антрацит ОП «Шахтерская Глубокая» (г. Шахтерск, пласт *h8* класс П). Определение технических характеристик углей (зольность, содержание влаги, выход летучих веществ, содержание общей серы) проводили по стандартным методикам [17-20].

Перед активацией образцы антрацита измельчали с помощью ударно-дисковой электромельницы типа 214 (VEB Spezialmaschinenbau) и рассеивали по фракциям с использованием вибрационного грохота ANALYSETTE 3 PRO.

Активацию антрацита проводили в лабораторной установке в плотном слое (рис. 1). Лабораторная установка позволяет проводить активацию антрацита в диапазоне масс от 35 до 130 г без существенных изменений характеристик получаемого сорбента. Реактор активации – труба из нержавеющей стали, вертикально установленная в трубчатой электрической печи. Управление нагревом печи осуществляли с помощью электронного регулятора по ПИД-закону. Температуру во внутреннем пространстве реактора, в трубчатой печи нагрева реактора и в печи-парогенераторе контролировали хромель-алюмелевыми термопарами. Нагрев антрацита до температуры активации и охлаждение до комнатной температуры проводили в атмосфере аргона. Во время подачи водяного пара продувку аргоном прекращали.

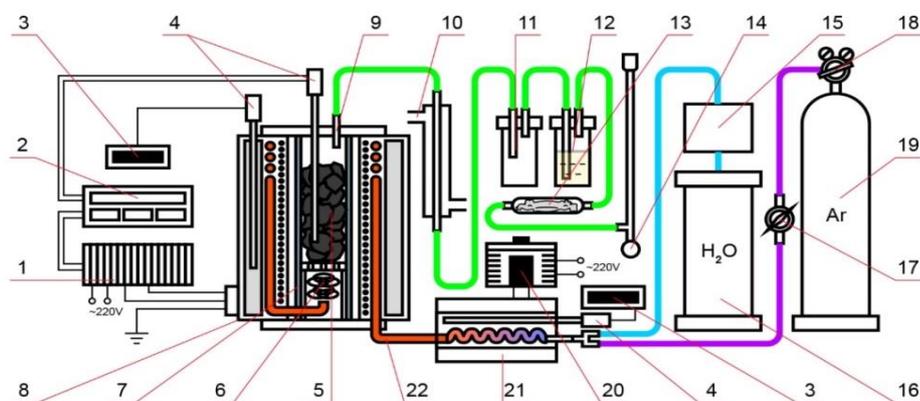


Рис. 1. Схема лабораторной установки для активации антрацита:

- 1 – твердотельное реле; 2 – прибор измерительный и регулирующий РТЭ-4.1М; 3 – прибор измерительный; 4 – хромель-алюмелевая термопара; 5 – антрацит; 6 – нагревательная камера с насадкой; 7 – реактор; 8 – трубчатая печь; 9 – газоотводная труба; 10 – холодильник; 11 – приёмник конденсата; 12 – поглотительная склянка; 13 – поглотительная трубка; 14 – пенный измеритель потока; 15 – перистальтический насос; 16 – емкость с дистиллированной водой; 17 – игольчатый кран; 18 – редуктор; 19 – баллон с аргоном; 20 – лабораторный автотрансформатор; 21 – трубчатая печь-парогенератор; 22 – подача перегретого пара/аргона

В печь-парогенератор с помощью перистальтического насоса подавали воду. Изменением объемной скорости подачи воды регулировали количество пара для активации. Нагрев пара проводили в нагревателе, находящемся внутри трубчатой печи активации. Далее перегретый пар поступал в нижнюю зону реактора (нагревательная

камера), где он приобретал температуру, необходимую для активации. Активацию антрацита в плотном слое проводили в основной зоне реактора, отделенной от нагревательной камеры газораспределительной сеткой из нержавеющей стали. Выделяющиеся при этом газообразные продукты через газоотводную трубку направлялись в холодильник, где образующийся конденсат накапливался в сборнике конденсата. Объем конденсата учитывали для расчета степени конверсии водяного пара. Сероводород, выделяющийся при активации антрацита, улавливали в поглотительной склянке, наполненной 25 %-ным водным раствором кальцинированной соды. В поглотительной трубке, заполненной ватой, осуществляли дополнительную очистку выделяющихся газов от взвешенных частиц.

Эффективность активации оценивали по величине обгара, насыпной плотности, адсорбционной способности по метиленовому голубому (МГ) и бензолу, йодному числу, площади удельной поверхности. Величину обгара (выраженную в %) рассчитывали по разности масс исходного и активированного антрацита. Насыпную плотность – массу единицы объема свободно насыпанного угля, определяли по стандартной методике [21]. Йодное число – количество поглощённого йода, выраженного в мг на 1 г угля, определяли титриметрическим методом [22]. Спектрофотометрическим методом [23] устанавливали адсорбционную активность по метиленовому голубому. Адсорбционную активность по отношению к парам бензола (масса бензола, поглощенная 1 г сорбента в изотермических условиях) определяли эксикаторным методом [24]. Исследованием изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота по методу БЭТ устанавливали удельную площадь поверхности образцов (СОРБИ-MS, ЗАО «Мета», г. Новосибирск). Степень конверсии воды (выраженную в %) рассчитывали по разности объемов израсходованной на активацию воды и образующегося конденсата.

**Результаты и их обсуждение.** В соответствии с отечественным и международным стандартами содержание золы в активированном угле, применяемом для водоподготовки, не должно превышать 10 % [25] или 15 % [26]. Поэтому антрацит шахты «Шахтерская Глубокая» ( $W^a - 1,4\%$ ;  $A^d - 6,9\%$ ;  $V^{daf} - 2,3\%$ ;  $S_t^d - 0,60\%$ ) представляется перспективным сырьем. Антрацит, используемый для бытовых нужд населения ( $W^a - 1,4\%$ ;  $A^d - 20,0\%$ ;  $V^{daf} - 4,5\%$ ;  $S_t^d - 1,2\%$ ), имеет недопустимо высокое значение исходной зольности. Этот образец использовали для поиска оптимальных условий активации. Активации подвергали фракции угля с размером частиц 0,2 – 1 мм и 0,63 – 1 мм.

При повышении температуры активации с 800 до 900 °С степень конверсии воды, величина обгара и значение йодного числа увеличиваются (рис. 2). Поэтому в дальнейших исследованиях активацию антрацита проводили при 900 °С.

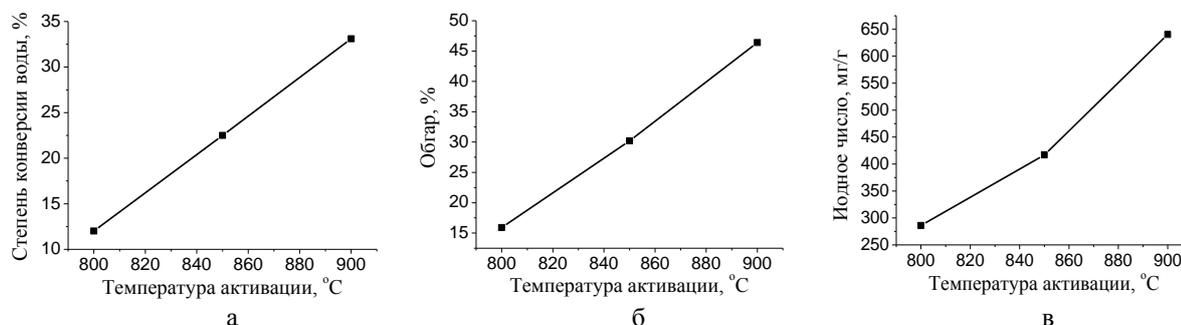


Рис. 2. Графики зависимости степени конверсии воды (а), обгара (б) и йодного числа (в) от температуры активации (объемная скорость подачи воды 1,58 см<sup>3</sup>/мин; время активации 3 часа)

Увеличение длительности активации в диапазоне 2–4 часа сопровождается ростом величины значения йодного числа и обгара. Степень конверсии воды при этом падает (рис. 3). В дальнейших экспериментах использовали длительность активации 3 часа.

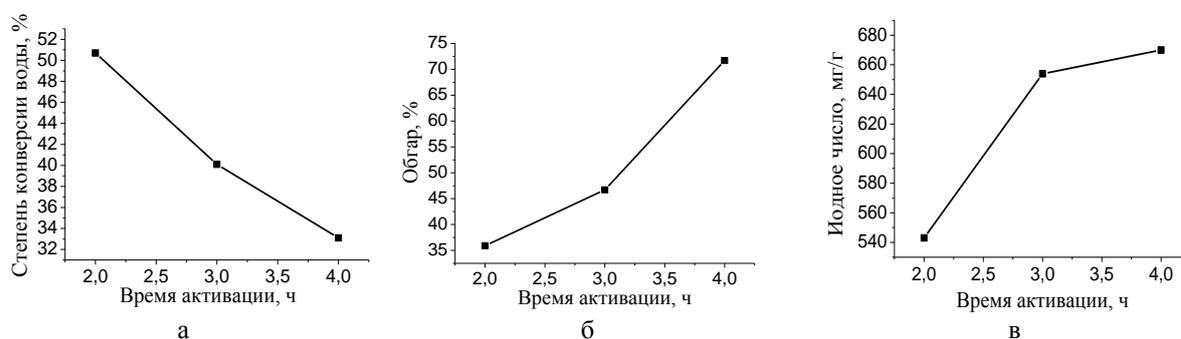


Рис. 3. Графики зависимости степени конверсии воды (а), обгара (б) и йодного числа (в) от времени активации (объемная скорость подачи воды  $1,58 \text{ см}^3/\text{мин}$ , температура активации  $900^\circ\text{C}$ )

Характер влияния объемной скорости подачи воды при активации на показатели пористой структуры получаемых сорбентов неоднозначный. Зависимости изменения йодного числа, удельной поверхности и адсорбционной способности по бензолу имеют схожий характер с максимумом при объемной скорости подачи воды  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$  (рис. 4 а-в).

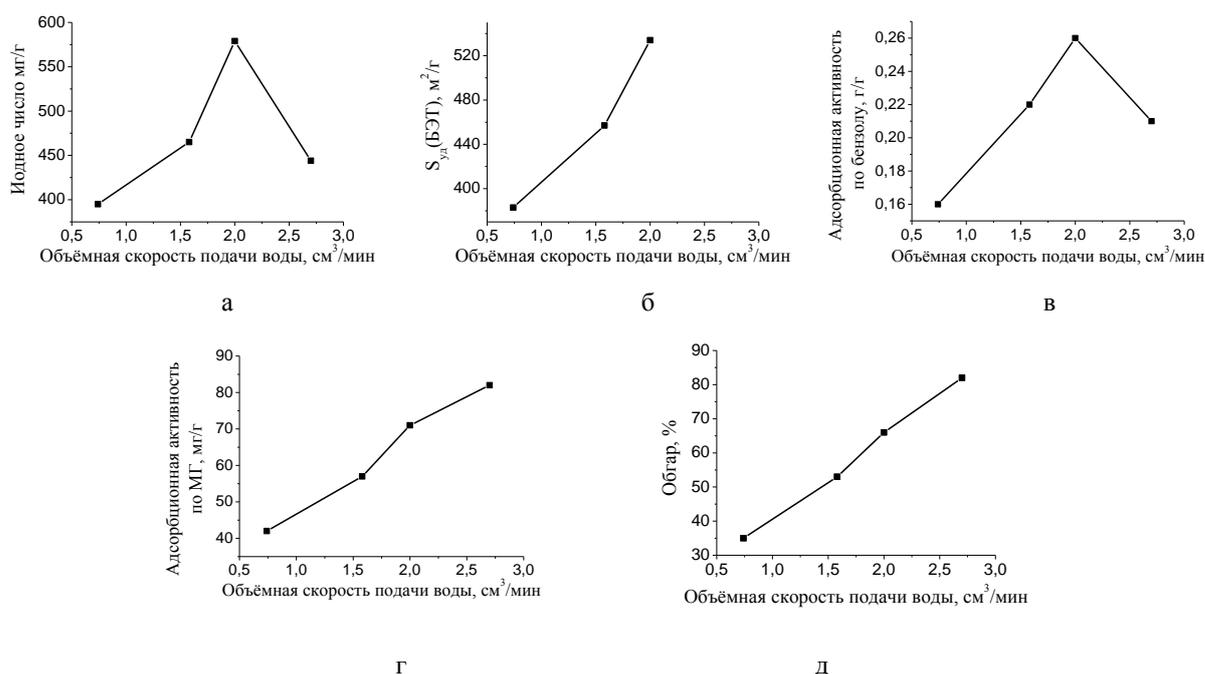


Рис. 4. Графики зависимости йодного числа (а),  $S_{уд}$  (БЭТ) (б), адсорбционной активности по бензолу (в), по метиленовому голубому (г) и величины обгара (д) от объемной скорости подачи воды (температура активации  $900^\circ\text{C}$ , время активации 3 часа)

Краситель метиленовый голубой, йод и бензол являются модельными сорбатами, «молекулярными шупами», позволяющими оценить размер пор исследуемого сорбента [24]. Так, по величине адсорбционной активности метиленового голубого можно судить о содержании в адсорбенте мезопор (размером 2–50 нм). Йод, имеющий размер молекулы 0,2 нм, сорбируется в микропорах (менее 2 нм). Таким образом, характер

изменения йодного числа и адсорбционной способности по отношению к парам бензола отражает характер изменения доли микропор в получаемом сорбенте. Величина обгара и адсорбционная способность по метиленовому голубому (рис. 4 г, д) возрастают с увеличением скорости подачи воды, что свидетельствует о монотонном увеличении количества мезопор. В отличие от последних, количество микропор претерпевает максимум при подаче воды  $2 \text{ см}^3/\text{мин}$  (рис. 4 а, в). Это может свидетельствовать о наличии конкурирующих процессов образования и выгорания микропор, причем при увеличении скорости подачи воды процесс выгорания микропор начинает превалировать над их образованием. Скорость подачи воды является фактором, позволяющим управлять пористой структурой получаемого сорбента.

При увеличении всех рабочих параметров – температуры, времени активации и объемной скорости подачи воды значение насыпной плотности активированного антрацита уменьшается (рис. 5).

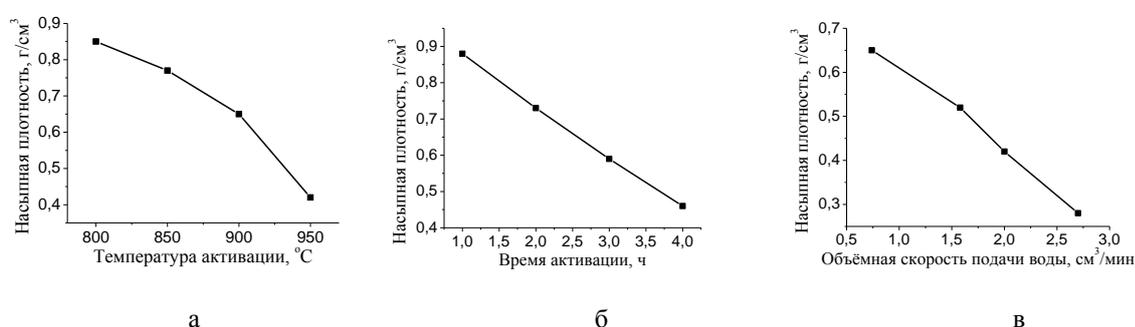


Рис. 5. Зависимости насыпной плотности от:

- а – температуры активации (скорость подачи воды  $1,58 \text{ см}^3/\text{мин}$ , время активации 3 часа);  
 б – времени активации (скорость подачи воды  $1,58 \text{ см}^3/\text{мин}$ , температура активации  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ );  
 в – объемной скорости подачи воды (температура активации  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , время активации 3 часа)

В оптимальных условиях была проведена активация исследуемых образцов антрацита. Характеристики исходного сырья и продуктов активации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики активированного угля

Образец угля	Насыпная плотность, г/см³	Зольность, %	Йодное число, мг/г	$S_{уд}$ (БЭТ), м²/г	Адсорбционная активность	
					по МГ, мг/г	по бензолу, г/г
Антрацит ОП «Шахтерская Глубокая» (фракция 0,63–1 мм): исходный	0,84	3,3	61	–	14	<0,02
	0,48	7,1	626	550	194	0,23
Антрацит для бытовых нужд населения (г. Донецк) (фракция 0,63–1 мм): исходный	0,79	8,8	59	–	21	<0,02
	0,52	17,8	513	457	138	0,22
БАУ-А (производство «БиоЭнергия», Россия)	0,21	5,4	594	–	114	0,28
Активированный уголь из скорлупы кокосового ореха (Haycarb Plc NSF International, Sri Lanka)	0,28	2,4	938	854	255	0,41

Для сравнения представлены характеристики коммерчески доступных активированных углей из скорлупы кокосового ореха и древесного угля БАУ-А. Полученный нами активированный антрацит по величине удельной поверхности и сорбционным характеристикам не уступает промышленно выпускаемому БАУ-А, но все еще проигрывает активированному углю из скорлупы кокосового ореха, который является общепринятым лидером по сорбционным характеристикам.

Зольность полученного пористого материала из антрацита не превышает 10 %, что позволяет использовать его для очистки питьевой воды. Дальнейшие исследования будут направлены на исследование интенсификации процесса парогазовой активации антрацитов Донецкого региона.

**Выводы.** Установлены оптимальные условия проведения парогазовой активации антрацита в плотном слое: температура активации 900 °С, время активации 3 часа. Варьированием скорости подачи воды можно получить сорбенты с разным соотношением микро- и мезопор. Сорбционные характеристики полученных образцов активированного антрацита свидетельствуют, что получаемые сорбенты по характеристикам не уступают коммерчески доступным образцам активированного угля.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization / M. Iwanow, T. Gärtner, V. Sieber, B. König Beilstein // *J. Org. Chem.* 2020. – Vol. 16. – P. 1188–1202.
2. Мандзюк В.І. Пористий вуглець на основі антрациту як електродний матеріал літєвих джерел струму / В. І. Мандзюк, В.А. Поважний, Б. І. Рачій // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2018. – Т. 10, № 4. – 04033 (5cc).
3. Activated carbon with exceptionally high surface area and tailored nanoporosity obtained from natural anthracite and its use in supercapacitors / O. Boujibar, F. Ghamouss, A. Ghosh et al. // *Journal of Power Sources.* – 2019. – Vol. 436. – P. 226882–226892.
4. Малолетнев А.С. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей / А.С. Малолетнев, М.Я. Шпирт // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева.* – 2008. – Т. 52, № 6 – С. 44–52.
5. Hoang V.C. Coal derived carbon nanomaterials – Recent advances in synthesis and applications / V.C. Hoang, M. Hassan, V.G. Gomes // *Applied Materials Today.* – 2018. – Vol. 12. – P. 342–358.
6. Оптимизация пористой структуры активированных углей в процессе технологического производства / В.Ф. Олонцев, Е.А. Фарберова, А.А. Минькова и др. // *Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология* – 2015. – № 4. – С. 9–21.
7. Porosity and Sorption Properties of Activated Carbons Prepared from Anthracite by Steam-Air Activation / N.V. Sych, N.T. Kartel', N.N. Tsyba et al. // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2006. – Vol. 79. – № 4. – P. 555–558.
8. Тамаркина Ю.В. Нанопористая структура адсорбентов, полученных щелочной активацией ископаемых углей разной степени метаморфизма / Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 300–306.
9. Будзуляк И.М. Адсорбционные свойства пористых углеродных материалов, полученных методом химической активации / И.М. Будзуляк, В.М. Вашинский, Б.И. Рачий // *Физическая инженерия поверхности.* – 2015. – Т. 13, № 1. – С. 84–90.
10. Wang B. Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Raw Anthracite / B. Wang // *Materials Science Forum.* – 2015. – Vol. 814. – P. 292–297.
11. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation / N. Vyamba-Ochir, W.G. Shim, M.S. Balathanigaimani, H. Moon // *Applied Surface Science.* – 2016. – Vol. 379. – P. 331–337.
12. Мухин В.М. Получение активного угля на основе антрацита. исследование его пористости и адсорбционных свойств / В.М. Мухин, П.В. Учанов // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2013. – Т. 27, № 9. – С. 35–40.
13. Особенности получения активированного антрацита для очистки воды / С.В. Гречаник, Н.А. Клименко, В.А. Безпояско, Л.А. Савчина // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2017. – Т. 1, № 110 – С. 48–56.

14. Preparation and characterization of activated carbons for SO<sub>2</sub> adsorption from Taixi anthracite / Y. Zhu, J. Gao, F. Sun et al. // 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring. – IEEE. – P. 1270–1274.
15. Нгуен В.Х. Влияние предварительной обработки на порообразование при окислительной активации углеродного материала / В.Х. Нгуен, Б.В. Пешнев // Сборник статей материалов Международной научной конференции. Под ред. Ю.Г. Слижова. – 2019. – С. 117–119.
16. Афанасьева О.В. Аппарат для получения активированного угля на мини-ТЭС / О.В. Афанасьева, Г.Р. Мингалеева // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330, № 9. – С. 42–50.
17. ГОСТ Р 55661-2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности. – М.: Стандартиформ, 2014. – 7 с.
18. ГОСТ Р 52911-2013. Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги. – М.: Стандартиформ, 2014. – 9 с.
19. ГОСТ Р 55660-2013. Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ. – М.: Стандартиформ, 2015. – 11 с.
20. ГОСТ 8606-2015. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. – М.: Стандартиформ, 2016. – 11 с.
21. ГОСТ 32558-2013. Уголь. Определение насыпной плотности. – М.: Стандартиформ, 2014. – 7 с.
22. ГОСТ 33618-2015. Уголь активированный. Стандартный метод определения йодного числа. – М.: Стандартиформ, 2016. – 6 с.
23. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 21 с.
24. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия. – 1984. – 592 с.
25. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 7 с.
26. DIN EN 12915-1-2009. Продукты, используемые для обработки питьевой воды. Гранулированный активированный уголь. Часть 1. Гранулированный активированный уголь прямой гонки. – 2009. – 24 с.

*Поступила в редакцию 28.12.2020 г.*

## OBTAINING OF ACTIVATED ANTHRACITE USING STEAM ACTIVATION METHOD IN A DENSE LAYER

*V.V. Kravchenko, N.V. Alemasova, M.A. Zozulya, S.R. Sukhova, L.A. Prokofieva, I.K. Nosolev, M.V. Savoskin*

The optimal conditions for the anthracite steam activation in a dense layer have been selected. Activation of Donetsk region anthracite by water vapor at 900°C for 3 hours makes it possible to obtain porous materials with characteristics that are not lower than industrial analogues. By changing the rate of water supply during activation, it is possible to control the porous structure of the resulting sorbent with the dominance of micro- or mesopores. The resulting activated anthracite has a BET specific surface area of 450–500 m<sup>2</sup>/g, an iodine adsorption number of 500–600 mg/g, an adsorption activity for methylene blue of 140–190 mg/g and benzene of 0.23 g/g.

**Keywords:** anthracite; steam activation; activated carbon; sorption properties.

### **Кравченко Виолетта Владимировна**

Аспирант, младший научный сотрудник  
отдела супрамолекулярной химии  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: kravchenko\_violetta@mail.ru

### **Kravchenko Violetta Vladimirovna**

Postgraduate, Junior Researcher at the Department of  
Supramolecular Chemistry, Public Institution  
«L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and  
Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

### **Алемасова Наталья Витальевна**

Кандидат химических наук;  
старший научный сотрудник  
отдела супрамолекулярной химии  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: alemasova.nv@gmail.com

### **Alemasova Natalia Vitalievna**

Candidate of Chemical Sciences;  
Senior Researcher at the Department of  
Supramolecular Chemistry, Public Institution  
«L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and  
Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Кравченко В.В. , Алемасова Н.В. , Зозуля М.А. , Сухова С.Р. ,  
Прокофьева Л.А. , Носолев И.К. , Савоськин М.В.

**Зозуля Михаил Александрович**

Инженер отдела супрамолекулярной химии  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: mhailzozulya@yandex.ua

**Сухова Светлана Романовна**

младший научный сотрудник  
отдела супрамолекулярной химии  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: suhovasveta169@gmail.com

**Прокофьева Людмила Алексеевна**

Инженер отдела супрамолекулярной химии  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: prokof\_eva@list.ru

**Носолев Игорь Константинович**

научный сотрудник отдела физики и техники  
высоких давлений и перспективных технологий  
ГУ «Донецкий физико-технический институт  
им. А.А. Галкина», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: nosolev@ukr.net

**Савоськин Михаил Витальевич**

Кандидат химических наук;  
старший научный сотрудник  
отдела супрамолекулярной химии  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: m-savoskin@yandex.ua

**Zozulya Michael Alexandrovich**

Engineer at the Department of Supramolecular  
Chemistry, Public Institution «L.M. Litvinenko  
Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,  
Donetsk, DPR.

**Sukhova Svetlana Romanovna**

Junior Researcher at the Department of  
Supramolecular Chemistry, Public Institution  
«L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and  
Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Prokofieva Lyudmila Alekseevna**

Lead Engineer at the Department of Supramolecular  
Chemistry, Public Institution «L.M. Litvinenko  
Institute of Physical Organic and Coal Chemistry»,  
Donetsk, DPR.

**Nosolev Igor Konstantinovich**

Researcher of the Department of Physics and  
Engineering of High Pressure and Advanced  
Technologies,  
Donetsk Institute for Physics and Engineering named  
after A.A. Galkin, Donetsk, DPR.

**Savoskin Michael Vitalievich**

Candidate of Chemical Sciences;  
Senior Researcher at the Department of  
Supramolecular Chemistry, Public Institution  
«L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and  
Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

УДК 577.182.24 : 543.48

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ III ПОКОЛЕНИЯ ПО РЕАКЦИИ С Cu (II)

© 2021. Т.В. Крюк, Т.Г. Тюрина, Т.А. Кудрявцева

Изучена возможность количественного определения натрия цефотаксима и натрия цефтриаксона методом спектрофотометрии в видимой области, основанного на образовании окрашенных продуктов комплексообразования  $\beta$ -лактамных антибиотиков с ионами Cu (II). Показано, что данная методика позволяет обнаруживать натрия цефотаксим в растворах, содержащих от  $8 \cdot 10^{-5}$  до  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л лекарственного вещества, но неприменима для натрия цефтриаксона. Стабильные результаты были получены, когда время реакции составляло от 15 до 25 мин.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -лактамные антибиотики, цефотаксим, цефтриаксон, меди ацетат, видимая спектрофотометрия.

**Введение.**  $\beta$ -Лактамные антибиотики цефалоспориновой группы характеризуются высокой клинической эффективностью и низкой токсичностью, что позволяет современной фармации использовать их в качестве антимикробной основы при лечении большинства инфекций [1].

Для контроля качества и проведения исследований фармакокинетики, биодоступности, биоэквивалентности, а также для терапевтического мониторинга данной группы лекарственных веществ (ЛВ) используют различные физико-химические методы [2], при этом за последние 10–20 лет отмечается значительный рост публикаций, посвященных разработке методик, основанных на спектрофотометрии в видимой области. Такие методы, как правило, не требуют сложного оборудования и интенсивной пробоподготовки, однако многие из них, на наш взгляд, имеют ряд недостатков, например, длительность цветной реакции (30 мин и более), необходимость нагревания при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , применение токсичных растворителей или концентрированных кислот и др.

Наиболее простыми в методическом плане, по нашему мнению, являются методики анализа цефалоспоринов, которые основаны на их способности легко образовывать окрашенные комплексы с ионами переходных металлов [3]. Реакция протекает в водном растворе в присутствии солей калия или натрия (для создания достаточной ионной силы) при комнатной температуре в течение нескольких минут.

В работе [4] описано спектрофотометрическое исследование отдельных  $\beta$ -лактамных антибиотиков, а именно: ампициллина, амоксициллина, цефалексина и цефрадина, когда в качестве комплексообразующего агента выступает Cu (II) ацетат. Поскольку цефалоспорины I поколения (цефалексин и цефрадин) практически не используются в современной медицине ввиду их низкой терапевтической эффективности, целью нашей работы являлось изучение возможности использования методики, предложенной в [4], для количественного определения широко применяемых антибиотиков цефалоспориновой группы III поколения натрия цефотаксима (NaCtoх) и натрия цефтриаксона.

**Экспериментальная часть.** В качестве объектов исследования использовали продукцию ЗАО «ЛЕККО», РФ (натрия цефотаксим) и АО «Биохимик», РФ (натрия цефтриаксон). Данные препараты представляют собой порошки для приготовления

инъекционных растворов белого цвета; структурные формулы ЛВ представлены на рис. 1.

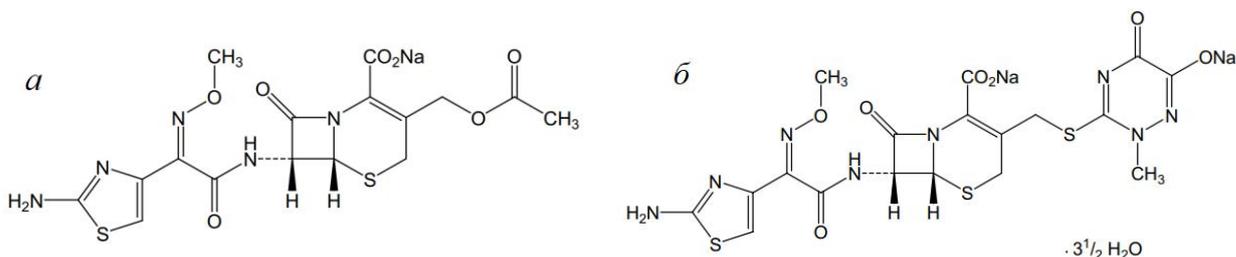


Рис. 1. Структурная формула натрия цефотаксима (а) и натрия цефтриаксона (б)

Исходные растворы ЛВ готовили растворением навески, взвешенной с точностью 0,0002 г, в мерной колбе на 25 мл; использовали свежеприготовленные растворы антибиотиков. В мерной колбе смешивали равные объемы раствора ЛВ и 1 %-ного раствора  $\text{Cu}$  (II) ацетата, доводили объем раствора до 25 мл раствором натрия ацетата концентрацией 0,2 М. Для приготовления всех растворов использовали свежеекипяченную бидистиллированную воду.

После перемешивания выдерживали растворы 5 мин и измеряли оптическую плотность в течение последующих 1–20 мин. Спектры поглощения регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре «Helios Gamma» в области 500–900 нм относительно контрольного раствора (0,2 М натрия ацетата) в кварцевых кюветах с толщиной слоя 10 мм.

**Результаты и их обсуждение.** Для проверки воспроизводимости методики [4] был проведен анализ лекарственного препарата «Амоксиклав» (порошок для приготовления инфузий), состоящего из натриевой соли амоксициллина и калиевой соли клавулановой кислоты в соотношении 5 : 1 по массе.

Установлено, что комплексобразование протекает очень быстро: уже в процессе добавления  $\text{Cu}$  (II) к амоксициллину растворы приобретают светло-зеленый цвет и далее в течении 5–20 мин происходит монотонное усиление окраски до сине-зеленой. В нашем эксперименте максимум на спектрах поглощения анализируемого раствора был выражен не четко, а находился в диапазоне длин волн от 606 до 619 нм (согласно [4] – при 650 нм) и наиболее сильно проявлялся через 20 мин после начала реакции (рис. 2). Этот промежуток времени обозначен в [4] как «максимальное время стабильности цвета».

Основываясь на полученных результатах, была изучена возможность распространения данной методики для анализа других  $\beta$ -лактамных антибиотиков. Следует отметить, что ее применимость может быть ограничена концентрацией ЛВ, так

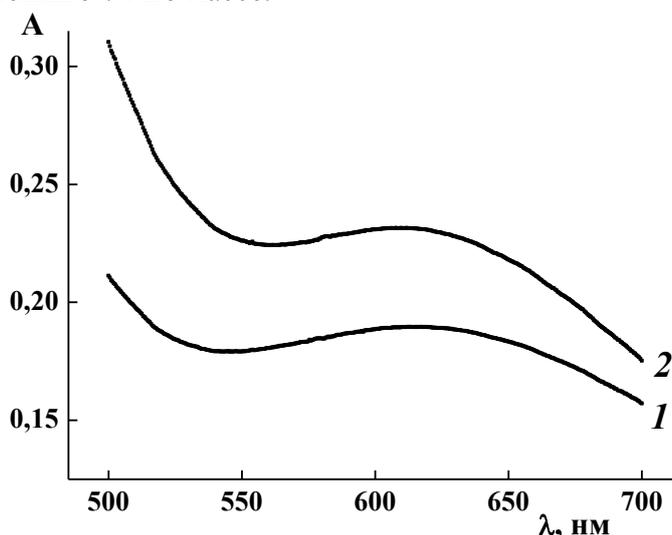


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплекса амоксициллина с  $\text{Cu}$  (II). Концентрация ЛВ  $1,24 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Поглощение измеряли через 10 мин (1), 20 мин (2) после смешения исходных растворов.

как при содержании в растворе более 1 мг/мл амоксициллина через 20 мин наблюдалось помутнение раствора и в дальнейшем – выпадение осадка. В связи с этим анализировали растворы, содержащие антибиотики в количестве от 0,04 до 1,2 мг/мл ( $8 \cdot 10^{-5}$  –  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

В указанном диапазоне концентраций для растворов комплекса натрия цефотаксима с Cu (II) максимальное поглощение наблюдалось в интервале длин волн от 710 до 750 нм. Установлено, что с ростом количества антибиотика в растворе  $\lambda_{\text{макс}}$  монотонно смещалась в длинноволновую область (рис. 3), тогда как увеличение времени реакции приводило к сдвигу в сторону меньших длин волн (рис. 4), который был особенно значительным для концентраций ЛВ менее  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Так, для растворов, содержащих  $2,5 \cdot 10^{-4}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л NaCtoх, максимальное значение оптической плотности через 5, 15 и 25 мин после добавления Cu (II) ацетата регистрируется при 717, 712, 707 нм и 748, 745, 741 нм соответственно.

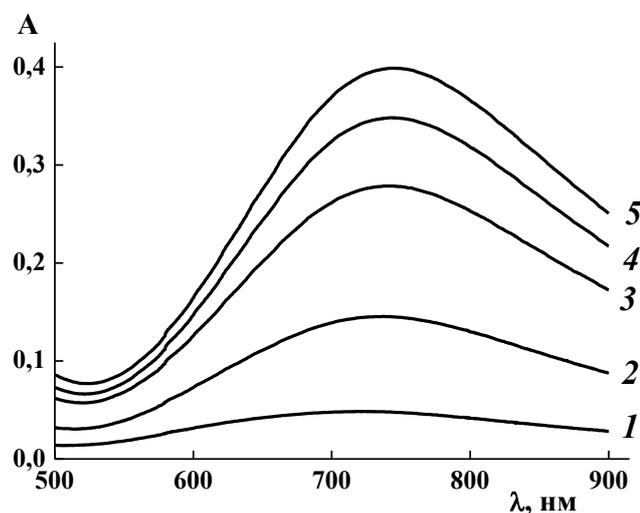


Рис. 3. Электронные спектры поглощения комплекса натрия цефотаксима с Cu (II).  
Концентрация ЛВ, моль/л:  
1 –  $3,4 \cdot 10^{-4}$ , 3 –  $8,4 \cdot 10^{-4}$ ,  
4 –  $1,7 \cdot 10^{-3}$ , 5 –  $2,1 \cdot 10^{-3}$ , 6 –  $2,5 \cdot 10^{-3}$ .

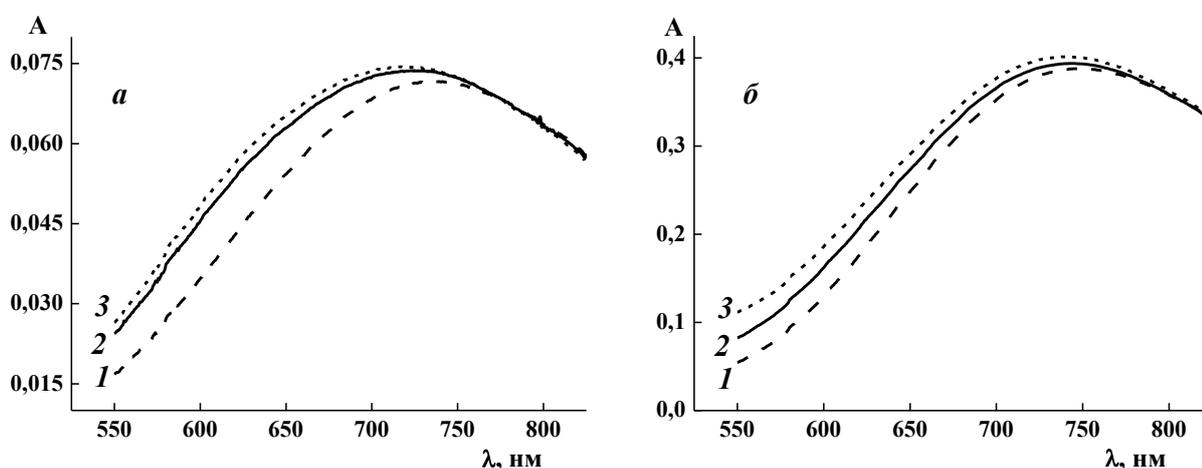


Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов, записанные через 5 (1), 15 (2), 25 мин (3) после добавления Cu (II) ацетата к раствору NaCtoх. Концентрация ЛВ, моль/л:  $4,2 \cdot 10^{-4}$  (а),  $2,5 \cdot 10^{-3}$  (б).

В связи с тем, что  $\lambda_{\text{макс}}$  не является постоянной величиной для изучаемой системы, зависимость « $A - [\text{Ctoх}]$ » рассматривали для различных длин волн (750, 650, 600 нм) и времени реакции (5, 15, 25 мин). Во всех случаях получали прямые с высоким значением коэффициента корреляции (табл.), что позволило найти величину молярного коэффициента поглощения  $\epsilon$ , величины которого приведены в таблице.

Таблица

Молярный коэффициент поглощения водных растворов комплекса натрия цефотаксима с Cu (II)

$\lambda$ , нм	Время реакции, мин	$\varepsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Относительная ошибка, % ( $n = 4, P = 0,95$ )	Коэффициент корреляции, $r^2$
750	5	155,4	–	0,9992
	15	160,0	2,70	0,9987
	25	159,6	–	0,9992
650	5	101,9	–	0,9900
	15	114,9	2,79	0,9882
	25	118,8	–	0,9857
600	5	55,0	–	0,9584
	15	70,2	5,26	0,9590
	25	77,2	–	0,9492

Данные таблицы позволяют говорить о том, что величина  $\varepsilon$  в течение первых 10–15 мин реакции существенно увеличивается и это особенно проявляется при уменьшении длины волны, выбранной для анализа. Таким образом, измерения необходимо проводить не сразу после смешения растворов реагентов. Для записи спектров оптимальным временем реакции можно считать диапазон от 15 до 25 мин: за этот период значение коэффициента поглощения при длине волны 750 нм остается постоянным, при  $\lambda_{650}$  и  $\lambda_{600}$  увеличение  $\varepsilon$  не превышает 10 %.

Особо следует отметить, что стабильность окраски растворов сильно зависит от времени «жизни» исходного раствора фармацевтической субстанции. Во всех статьях по количественному исследованию антибиотиков отмечается, что раствор ЛВ должен быть свежеприготовленным, однако не указывается величина допустимого временного отрезка между приготовлением раствора и началом анализа. Нами установлено, что длительность проведения эксперимента единичного образца в вышеописанных условиях составляет не менее 20 мин, для выполнения параллельных измерений нескольких проб, позволяющих оценить воспроизводимость и правильность результатов, требуется 1 ч. При использовании в качестве исходного раствора антибиотика с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, приготовленного за 5 мин до анализа, окрашенные растворы сохраняли стабильность 1 ч и более во всем диапазоне рассматриваемых концентраций. В случае анализа растворов, которые были получены из концентрированного раствора ЛВ через 1 ч после его приготовления, в пробах, содержащих более  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л NaCtoх, уже через 15 мин наблюдалось помутнение. Таким образом, для рассматриваемой методики следует готовить растворы непосредственно перед фотометрированием.

При проведении описанного исследования с натрия цефтриаксоном установлено, что при концентрации ЛВ более  $4,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствор мутнеет через 15 мин после добавления комплексообразователя, а при содержании антибиотика  $3,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л окраска раствора уже выражена очень слабо. Таким образом, рассмотренная методика не подходит для анализа данной фармацевтической субстанции.

**Выводы.** Показана возможность использования спектрофотометрической методики, основанной на взаимодействии  $\beta$ -лактамных антибиотиков с Cu (II) ацетатом, для количественного определения натрия цефотаксима в лекарственных препаратах. При этом оптимальное время инструментальной обработки образующихся окрашенных растворов составляет 15–25 мин.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Mehta, D. Cephalosporins: a review on imperative class of antibiotics [Text] / D. Mehta, A. K. Sharma // Mol. Pharm. – 2016. – No. 1. – P. 1–6.
2. Trindade, M. T. A critical review of analytical methods for determination of ceftriaxone sodium [Text] / M. T. Trindade, H. R. N. Salgado // Crit. Rev. Anal. Chem. – 2018. – Vol. 48, No 2. – P. 95–101.
3. Page, M. I. The mechanisms of reactions of  $\beta$ -lactams [Text] / The chemistry of  $\beta$ -lactams / Ed. M. I. Page. – Luxembourg : Springer–Science, 1992. – Ch. 4. – P. 129–147.
4. Issopoulos, P. B. Analytical investigations of  $\beta$ -lactam antibiotics in pharmaceutical preparations II. Spectrophotometric determination of cephalixin, cephradine, ampicillin and amoxicillin using copper (II) acetate as a complexing agent [Text] / P. B. Issopoulos // J. Pharm. Biomed. Anal. – 1988. – Vol. 6, No 6. – P. 321–327.

*Поступила в редакцию 20.11.2020 г.*

**SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF THIRD-GENERATION CEPHALOSPORIN  
ANTIBIOTICS BY REACTION WITH Cu (II)**

*T.V. Kryuk, T.G. Tyurina, T.A. Kudryavtseva*

The possibility of cefotaxime sodium and ceftriaxone sodium determination has been studied by visible spectrophotometric method, based on the colored complexation products formation in reaction of  $\beta$ -lactam antibiotics with Cu (II) ions. It has been shown that this technique allows the detection of cefotaxime sodium in solutions containing from  $8 \cdot 10^{-5}$  to  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l of the drug, but it is inapplicable for ceftriaxone sodium. Stable results were obtained with a reaction time of 15 to 25 minutes.

**Keywords:**  $\beta$ -lactam antibiotics, cefotaxime, ceftriaxone, copper acetate, visible spectrophotometry.

**Крюк Татьяна Владленовна**

кандидат химических наук;  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: ktvl2010@mail.ru

**Kryuk Tatyana**

candidate of Chemical Sciences;  
State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical  
Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Тюрина Татьяна Григорьевна**

доктор химических наук;  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: t\_tjurina@mail.ru

**Tyurina Tatyana**

doctor of Chemical Sciences,  
State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical  
Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Кудрявцева Таисия Андреевна**

младший научный сотрудник  
ГУ «Институт физико-органической химии и  
углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: tkudryavceva19@gmail.com

**Kudryavtseva Taisiya**

junior researcher,  
State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical  
Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

УДК 546.96:66.046.4:621.316.8

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУТЕНИЕВЫХ РЕЗИСТОРОВ

© 2021. *Н.С. Лозинский, Я.А. Мороз*

Изучены процессы, протекающие с участием временных органических связующих, при вжигании резистивных паст. Установлено протекание окислительно-восстановительных реакций между этими связующими, кислородом из воздуха и неорганическими компонентами резистивных паст, которые влияют на формирование фазового состава и электрофизических свойств толсто пленочных рутениевых резисторов. Результаты исследований будут полезны при выборе составов резистивных композиций и прогнозировании потребительских свойств новых рутениевых резистивных материалов.

**Ключевые слова:** временные органические связующие; резистивные пасты; рутениевые толсто пленочные резисторы; фазовый состав; электрофизические свойства; термогравиметрический анализ; политермическая резисторометрия.

**Введение.** В толсто пленочном резисторостроении временному связующему отведена роль ингредиента, в котором диспергируются порошки функциональных материалов, для получения резистивной пасты. Резистивная паста – это мазеобразная консистенция с вязкостью, удовлетворяющей требованиям трафаретной печати. Нанесенные через трафарет на термостойкие подложки отпечатки паст подсушиваются при 573 К и термообрабатываются (вжигаются) при пиковых температурах 1123–1143 К, что создает условия для испарения и выгорания компонентов временного связующего [1]. Однако, являясь смесью органических соединений, временное связующее в процессе термообработки резистивных паст, во-первых, сгорает с образованием газообразных продуктов ( $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO$  и  $CO_2$ ), приводящих к образованию в теле резистивной пленки пустот [2–4]; во-вторых, вступает в окислительно-восстановительное взаимодействие с компонентами неорганической композиции, которые обладают по отношению к нему каталитической активностью [1, 2, 5]; и, в-третьих, могут остаться в теле резистора в виде недоокисленного остатка органических соединений [6].

В данной работе представлены результаты по влиянию временных органических связующих на процессы формирования фазового состава и электрофизические свойства толсто пленочных резисторов.

**Экспериментальная часть.** Особенностью использованной в работе методики является то, что образцы исследовались по мере усложнения их состава: сначала только временные связующие (ВС), потом модельные системы: токопроводящая фаза – ВС, постоянное связующее – ВС и, наконец, резистивные пасты.

Образцы модельных систем и резистивные пасты изготавливали по традиционной технологии [7]. В качестве неорганических компонентов выбраны: токопроводящая фаза (ТПФ) – рутенит свинца ( $Pb_2Ru_2O_6$ ) и диоксид рутения ( $RuO_2$ ) с удельными поверхностями порошков ( $S_{уд}$ )  $\sim 0,5$  м<sup>2</sup>/г; постоянные связующие (ПС) – стекла марок П-3, С-2 и П-4, составов, мол. %: 70,8 PbO, 29,2 SiO<sub>2</sub>; 32,3 PbO, 39,9 SiO<sub>2</sub>, 17,2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4,7 CdO и 1,7 PbO, 50,8 SiO<sub>2</sub>, 7,4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,2 MgO, 15,7 BaO, 3,0 SrO 2,3 ZrO<sub>2</sub> с приблизительно равной удельной поверхностью ( $S_{уд}$ )  $\sim 0,9$  м<sup>2</sup>/г. Температуры начала размягчения (Tg) стекол 653, 718 и 800 К, соответственно для марок П-3, С-2 и

П-4. В качестве ВС модельных систем и паст использованы: раствор этилцеллюлозы в терпинеоле (ТЭД-10 [6, 8]), раствор ланолина с добавлением вазелинового масла в циклогексаноле (ОС-1 [6, 8]), парафин, водный раствор поливинилового спирта (ПВС) и вода. Содержание  $Pb_2Ru_2O_6$  в неорганической композиции (НК) паст составляло, мас. %: 20, 35 или 50.

Процедуры изготовления тест-плат и методики испытаний удельного поверхностного сопротивления ( $\rho_s$ ) и температурного коэффициента сопротивления (ТКС) в диапазонах температур 298–398 К и 213–298 К резистивных сборок, а также определения степени трансформации  $Pb_2Ru_2O_6$  в толстых пленках после термообработки соответствующих резистивных паст методом рентгенофазового анализа (РФА), описаны в [7].

Термограммы записаны на дериватографе системы Паулик, Паулик, Эрдей фирмы МОМ со скоростью подъема температуры 5 и 10 град/мин, масса образцов для паст – 0,25 г, для порошков 0,5–1,0 г, эталон – оксид алюминия. Ошибка метода 10 %.

**Результаты и их обсуждение.** Исследования пиролиза органических соединений в пленочных композитных структурах, показывают, что за образование и удерживание нелетучих углеродных соединений в их объеме во время термической обработки отвечают два различных типа химических процессов. Это реакции термического разложения самих органических веществ (полимера или олигомерных молекул) с образованием газообразных и нелетучих соединений и реакции органических соединений, которые сначала связываются с поверхностью неорганических порошков посредством функциональных групп, а затем подвергаются вторичным реакциям окисления и термическому разложению, оставляя заметные количества осмоленного остатка [9, 10].

Термограммы временных связующих приведены на рис. 1.

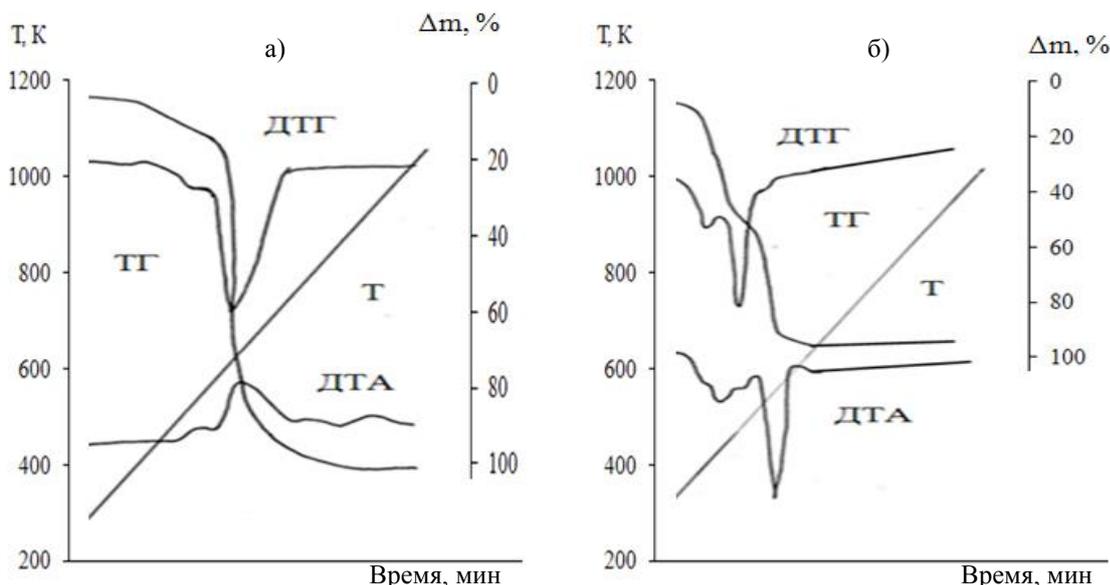


Рис. 1. Термограммы временных связующих: а) – ОС-1; б) – ТЭД-10

На кривой ДТА ТЭД-10 зарегистрировано 4 эндо- и 1 экзотермический эффект. Первые три эндотермические эффекты при температурах 423, 463 и 553 К, по-видимому, обусловлены процессами испарения низкокипящих компонентов, так как связующее ТЭД-10 представляет собой 5%-й раствор этилцеллюлозы в терпинеоле с добавлением пластификатора дибутилфталата (ДБФ). Температура испарения  $\alpha$ -

терпинеола составляет ~ 383 К [10]. В этой области температур этилцеллюлоза претерпевает процессы стеклования, плавления и начала разложения в интервалах 402–406 К, 438–453 К и 473–553 К, соответственно [10, 12, 13]. Эндотермический эффект при 623 К регистрирует разложение целлюлозы и испарение ДБФ, а экзотермический эффект при 743 К, вероятнее всего, – окисление продуктов деструкции остатка временного связующего. При этом интенсивное испарение ТЭД-10 начинается при 363 К, а самая высокая скорость изменения массы достигается в интервале температур 458–463 К (кривые ТГ и ДТГ). Основная масса связующего выгорает при температурах до 593 К, а сухой остаток, который образуется в небольшом количестве, – при температуре 773 К [8].

Этилцеллюлоза сначала разлагается за счет разрыва гликозидных связей С–О, за которым следует ряд конкурирующих реакций, включая депропагацию, случайное разрушение, дегидратацию и сшивание [9].

Полученные результаты согласуются с описанными в литературе. По данным [14] 93,4 мас.% 40 мас.% раствора этилцеллюлозы в эфире выгорает при температуре ниже 593 К и около 99,4 мас.% – при температуре ниже 758 К. Добавление эфира к этилцеллюлозе способствует более полному ее выгоранию. При этом процесс выгорания этого раствора включает две стадии: на первой происходит термическое разложение этилцеллюлозы, а на второй – окислительная деструкция, но количественно материал не выгорает даже при 1023 К. Прерывание нагрева при 433 К на 15 мин уменьшает количество остатка после последующего выгорания при температуре до 1173 К. Прерывание нагрева при 573 К или 658 К на 30 мин снижает температуру, необходимую для полного выгорания органических соединений. Выход углеродных остатков после пиролиза для этилцеллюлозы при стандартных условиях обработки составляет  $6,0 \pm 0,3$  мас.% [9].

На кривой ДТА парафина отмечены один эндо- и три экзотермических эффекта при максимальных температурах 331 К и 563, 621, 668 К, соответственно. Эндотермический эффект обусловлен процессом испарения низкокипящей фракции парафина. Экзотермический эффект при 563 К сопровождается максимальной убылью массы (кривые ТГ и ДТГ). При этой температуре, по-видимому, происходит основная стадия горения парафина с образованием нового продукта, окисление которого с убылью массы (кривые ТГ и ДТГ) продолжается при 668 К.

Известно, что на кривой ДТА поливинилового спирта наблюдаются по два эндо- и экзотермических эффекта при температурах 378, 493 К и 688, 773 К, соответственно [11]. ПВС, являясь гидрофильным полимером, своими гидроксильными группами связывает молекулы воды. При его нагревании эта вода в температурном интервале 373–383 К испаряется, что регистрируется по незначительному уменьшению массы на кривой ТГ и эндотермическому эффекту на кривой ДТА. Второй эндотермический пик на кривой ДТА в области температуры 493 К, отвечает температуре плавления кристаллической фазы, и началу процесса ее дегидратации с образованием продуктов с кратными связями и поэтому сопровождается потерей массы. Дегидратация протекает с выделением тепла, особенно заметным после 573 К. Процессы тотальной деструкции макромолекул ПВС с выделением альдегидов, кетонов, ароматических соединений и графитоподобного осмоленного остатка наблюдаются в области температур от 673 К и выше [11].

Термограммы модельных образцов  $Pb_2Ru_2O_6$  ( $RuO_2$ ) – временное связующее приведены на рис. 2, из которых следует, что вжигание образца на основе ТЭД-10 сопровождается тремя эндотермическими при 443, 510 и 583 К и двумя экзотермическими при 603 и 1158 К эффектами.

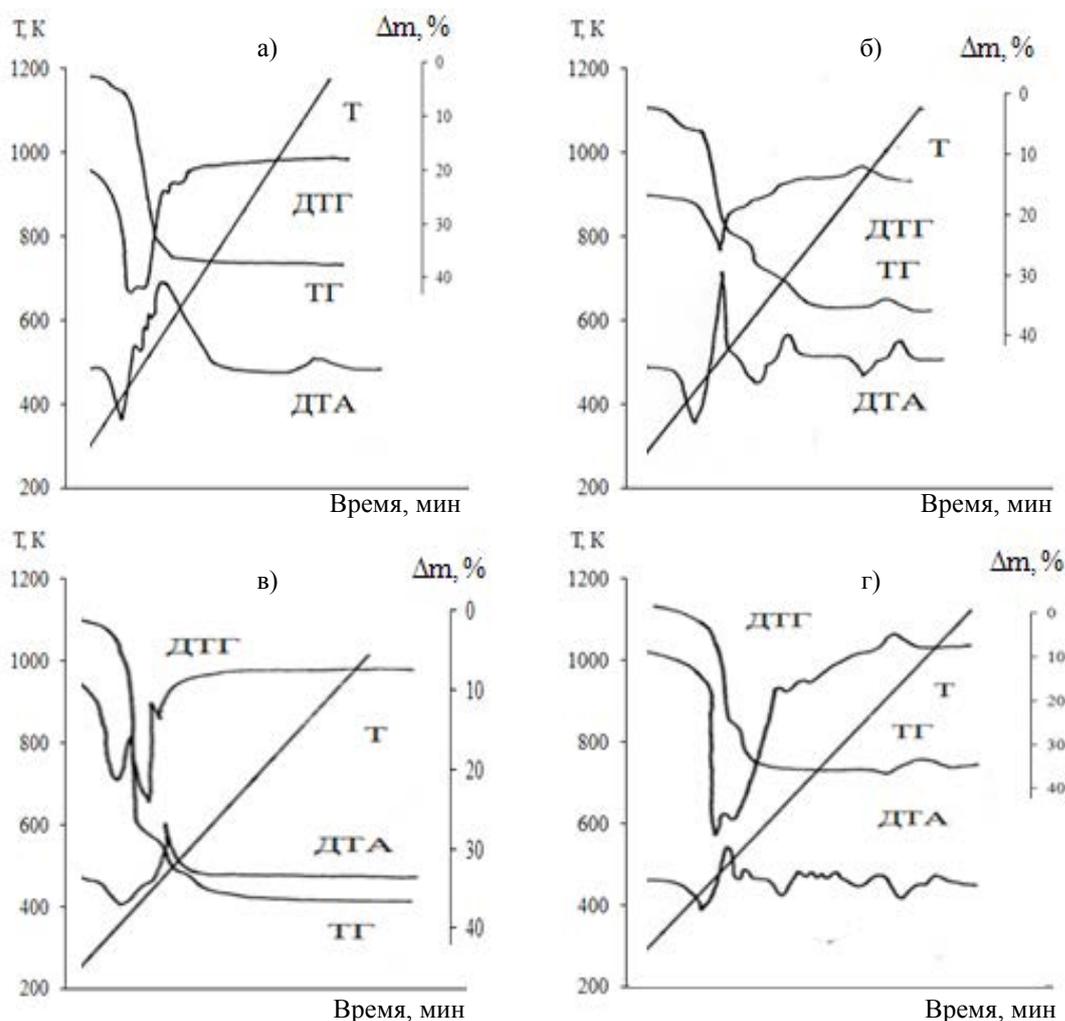


Рис. 2. Термограммы модельных систем ТПФ-ВС: а) –  $Pb_2Ru_2O_6$  и ТЭД-10; б) –  $Pb_2Ru_2O_6$  и ОС-1; в) –  $RuO_2$  – ТЭД-10; г) –  $Pb_2Ru_2O_6$   $RuO_2$  и ОС-1

На кривой ДТА образца с ОС-1 присутствуют по три эндотермические при 513, 708 и 1055 К и экзотермические при 573, 793 и 1158 К эффекта.

Согласно данным рентгенофазового анализа взаимодействие  $Pb_2Ru_2O_6$  со связующим ОС-1 на воздухе сопровождается восстановлением  $Ru^{4+}$  до свободного металла. На рентгенограммах образцов, прокаленных при 873К присутствуют линии пирохлора ( $Pb_2Ru_2O_6$ ), Ru и PbO. Повышение температуры вжигания приводит к окислению металлического рутения в  $RuO_2$ . На рентгенограммах образцов, прокаленных при 1123К, присутствуют линии пирохлора ( $Pb_2Ru_2O_6$ ) и рутила ( $RuO_2$ ).

Таким образом, в низкотемпературной области кривые ДТА смесей  $Pb_2Ru_2O_6$  и  $RuO_2$  со связующим ОС-1 или  $Pb_2Ru_2O_6$  и  $RuO_2$  со связующим ТЭД-10 обнаруживают сходство с кривыми ДТА соответствующих органических связующих и друг с другом (рис. 1, 2). В высокотемпературной области, где по данным РФА образуется металлический рутений с его последующим окислением, кривые ДТГ образцов различаются.

Термическое поведение модельных образцов можно интерпретировать следующим образом. В образце на основе ТЭД-10 при температурах до 583 К протекают процессы, преимущественно связанные с испарением легкокипящих

фракций, а также образования недоокисленного остатка органических соединений [6, 15]. При температуре 603 К протекает окисление высококипящих компонентов и образование недоокисленного остатка органических соединений.

Отнесение эффекта при 1158К выполнено по результатам рентгенофазового анализа. Показано, что при этой температуре в образце кристаллизуется  $\text{RuO}_2$  [16]. Это соединение образуется через стадию восстановления части исходной токопроводящей фазы до оксида свинца и металлического рутения, с последующим окислением последнего в диоксид, что на термограмме (кривые ТГ и ДТГ) фиксируется увеличением массы. Наиболее существенно это взаимодействие протекает в образцах на основе ОС-1. Это временное связующее, в отличие от ТЭД-10, не содержит легкокипящих компонентов. Поэтому для термического поведения материалов на его основе характерно удаление органической части на стадиях окисления (573 и 793 К). При температуре 748 К наблюдается эндотермический эффект, который может быть обусловлен процессом удаления неустановленной органической фазы.

На рис. 3 приведены термограммы резистивных паст состава  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  – стекло С-2 – ТЭД-10 с различным содержанием токопроводящей фазы в неорганических композициях, из которых следует, что наименее сложный вид имеет термограмма пасты, содержащей 20 %  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  в неорганической композиции. При увеличении содержания  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  в неорганической композиции паст характер термограмм изменяется. По-видимому, увеличение содержания соединения рутения в пастах приводит к изменению процессов, протекающих при термообработке. Так, если термограмма пасты с 20 %  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  в неорганической композиции в области температур до 600 К напоминает термограмму связующего ТЭД-10 с характерными эффектами испарения легкокипящих компонентов, то у паст с большим содержанием рутенита свинца такой схожести не наблюдается. Следовательно,  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  уменьшает испарение компонентов ВС вовлекая их в химическое взаимодействие. Об этом, в частности, свидетельствует повышение интенсивности эффектов, предшествующих окислению связующего.

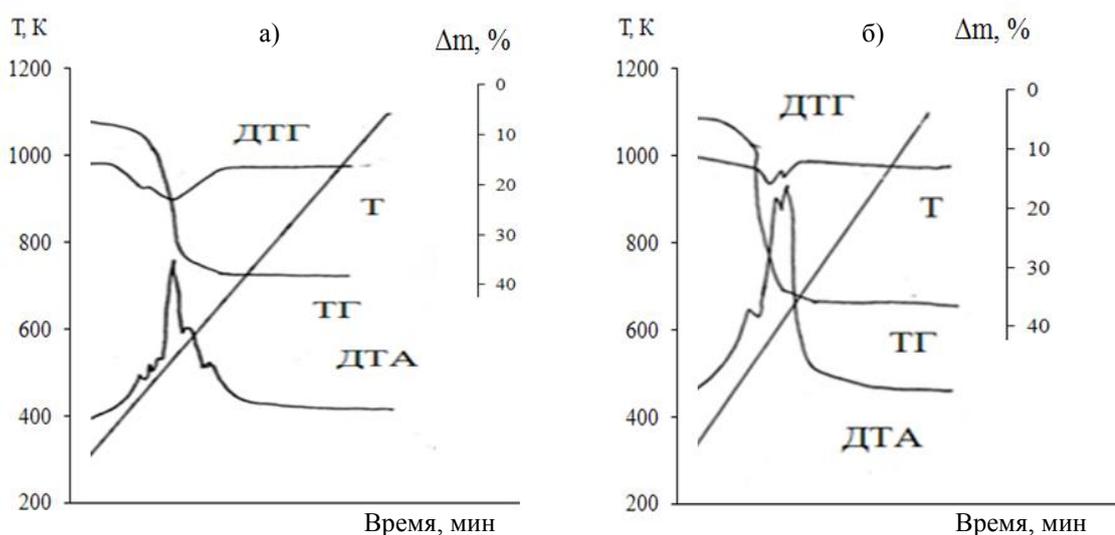


Рис. 3. Термограммы резистивных паст состава:  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ –С-2–ТЭД-10 с различным содержанием ТПФ в неорганической композиции пасты, мас. %: а) – 20; б) – 50.

На рис. 4 представлены термограммы паст, изготовленных на основе неорганической композиции одного состава, но разных временных связующих.

Термограмма пасты на основе парафина аналогична термограмме чистого парафина, тогда как термограмма пасты на основе связующего ОС-1 имеет более сложный вид, чем чистого связующего. Кроме того, на термограмме пасты на основе этого связующего зафиксирован достаточно интенсивный, состоящий из трех стадий процесс, сопровождающийся увеличением массы образца при температурах выше 998 К. По-видимому, эти процессы обусловлены окислением частиц металлов, как минимум свинца и рутения, которые образовались при восстановлении частиц постоянного связующего и  $Pb_2Ru_2O_6$  компонентами и продуктами термолитиза или окисления связующего ОС-1.

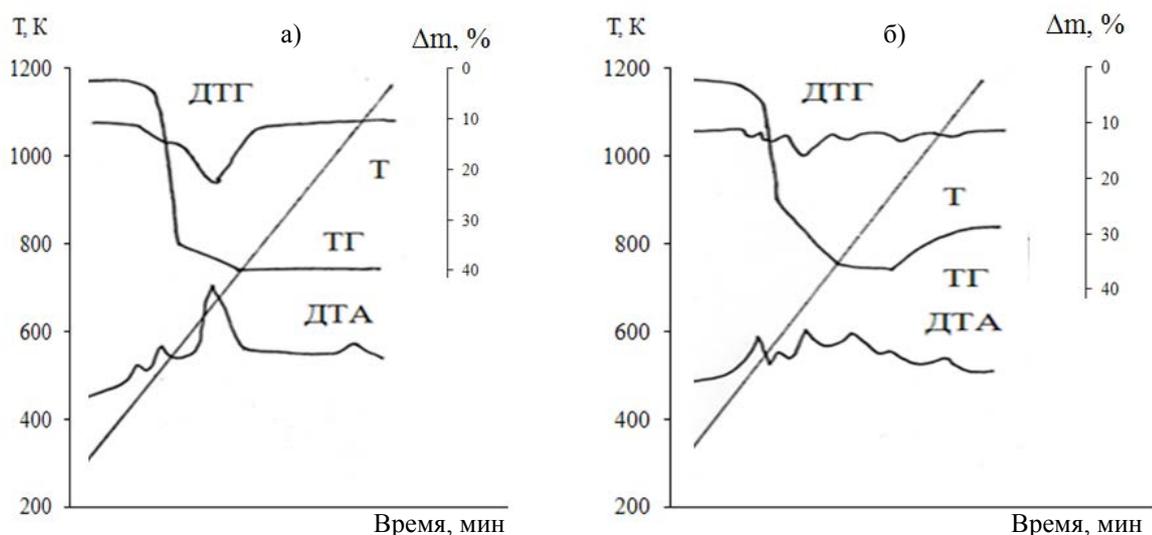


Рис. 4. Термограммы паст с неорганической композицией состава, мас. %:  $Pb_2Ru_2O_6$  – 20; С-2 – 80 на основе временных связующих различного типа: а) – парафин; б) – ОС-1

Характер влияния состава постоянного связующего на термограммы паст можно установить, сопоставив рис. 3 и 5. При переходе в ряду постоянных связующих П-3>С-2>П-4 в стеклах уменьшается содержание оксида свинца, а  $T_g$  стекол возрастает. Самый сложный характер имеет термограмма пасты на основе стекла П-3: четыре экзотермических эффекта при 623, 653, 695 и 793 К и эндотермический при 578 К. На термограммах паст на основе стекол С-2 и П-4 в этой области температур отмечено три экзотермических процесса при 535, 605, 658 К и два экзоэффекта при 543, 628 К, соответственно. Следовательно, свинец, как элемент, наиболее легко подвергающийся восстановлению, участвует в окислительно-восстановительном взаимодействии с компонентами временных связующих и тем существеннее, чем больше его содержится в постоянном связующем резистивной пасты.

Образование металлического рутения в образцах происходит вследствие окислительно-восстановительного взаимодействия между рутенитом свинца и компонентами ВС и продуктами их термодеструкции.

Однако его образование отмечено в образцах, стекла которых содержат 40–72 мол. % оксида свинца и не модифицированы оксидом кадмия (табл. 1). По-видимому, это обусловлено тем, что стекла этого состава размягчаются при температурах в области 673–723 К, то есть в области, где по данным комплексного термического анализа (рис. 2) начинается интенсивное выгорание ВС и окислительно-восстановительное взаимодействие рутенита свинца с органическими компонентами

пасты и продуктами их термодеструкции. Образующиеся частицы металлического рутения смачиваются расплавом легкоплавкой стекломатрицы, что затрудняет их контакт с кислородом воздуха и дальнейшее окисление. В образцах с более тугоплавкими стеклами образующиеся частицы металлического рутения имеют доступ к кислороду газовой среды и, как следствие, окисляются в  $\text{RuO}_2$  до того, как стекло успеет перейти в вязкотекучее состояние и экранирует их от кислорода воздуха. В образцах, стекла которых содержат более 52 мол.%  $\text{PbO}$ , методом комплексного термического анализа (рис. 5) обнаружено наиболее сложное и интенсивное взаимодействие между ними и ВС, поскольку высокосвинцовистые стекла обладают окислительными свойствами [17].

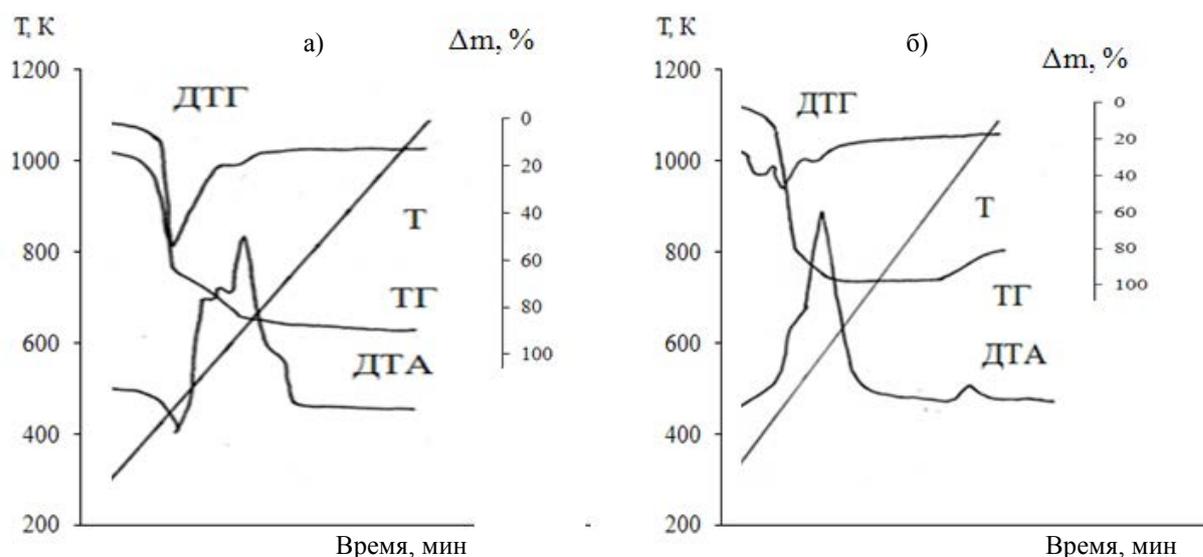


Рис. 5. Термограммы паст с неорганической композицией состава, мас. %:  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ -35, ПС – 65 на основе связующего ТЭД-10: а) – стекло П-3; б) – стекло П-4

Авторы работы [10] подтверждают, что процесс выгорания ВС зависит от состава стекла, так как каждое стекло характеризуется своим значением поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение, в свою очередь, влияет на смачиваемость стекла и ВС. Высокое поверхностное натяжение стекла обуславливает плохую смачиваемость ВС, что предопределяет более высокую скорость его выгорания при термообработке.

Таблица 1

Отношение интенсивностей линий фазы со структурой пирохлора  $\text{I}^{222} \text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  и  $\text{I}^{110} \text{RuO}_2$  рутила на рентгенограммах резистивных пленок, полученных термообработкой паст при 1123 К

Отношение $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ :стекло, масс. %	Тип ВС	$\text{I}^{222} \text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6 / \text{I}^{110} \text{RuO}_2$
35 : 65	ОС-1	0,5
то же	ТЭД-10	10,0
- // -	вода	10,0
20 : 80	ОС-1	0,6
то же	ТЭД-10	10,0
10 : 90	ОС-1	0,5
то же	ТЭД-10	5,0
- // -	вода	5,0

На рис. 6. приведены политермы сопротивления отпечатков резистивных паст, полученных с различными временными связующими. Пасты с органическими

временными связующими имеют более глубокий минимум на политерме сопротивления, что свидетельствует о появлении дополнительного количества проводящей фазы. Ею могут быть частицы, образовавшиеся в результате окислительно-восстановительного взаимодействия между органическими связующими и неорганическими компонентами паст – свинец и рутений [4, 6]. Увеличение концентрации этих продуктов восстановления в ряду паст с органическими связующими от ТЭД-10 до ОС-1 вызывает закономерное увеличение площади ограниченной кривой в области минимума сопротивления. В условиях, благоприятствующих образованию продуктов восстановления, минимум на политермах сопротивления еще более углубляется (рис. 6). К таким условиям относится вжигание паст в обедненной кислородом атмосфере. Вжигание паст в среде инертного газа приводит к исчезновению минимума на политермах сопротивления (рис. 6). В этом случае в теле резистивной пленки образуется цепь из продуктов восстановления, обладающих свойствами проводника.

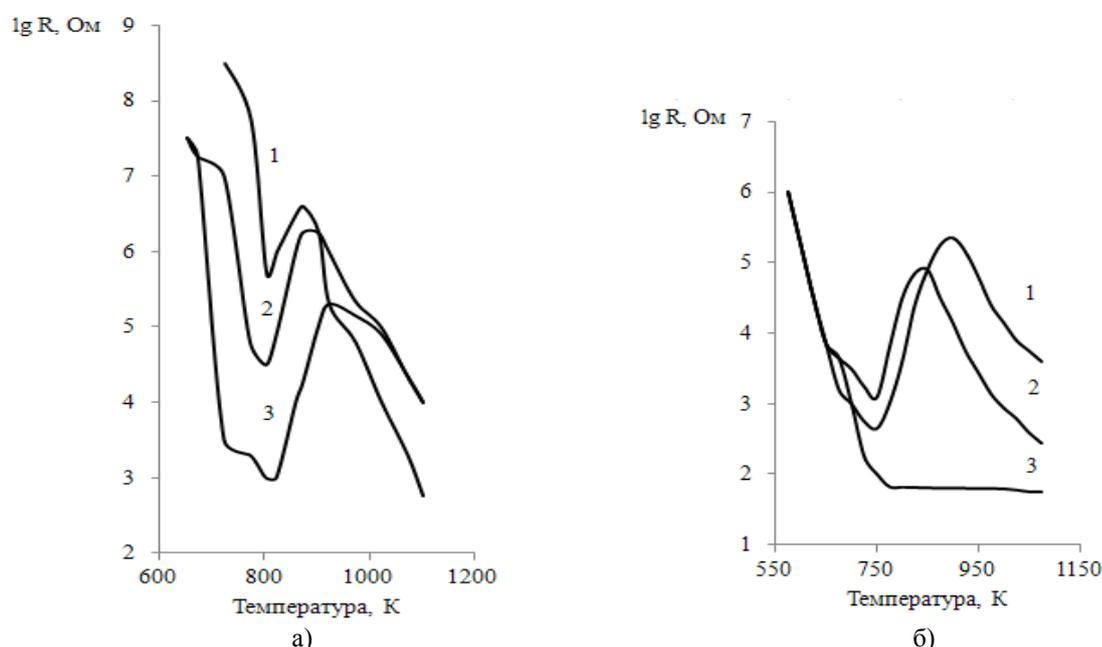


Рис. 6. Политермы сопротивления слоев резистивных паст: а – состава  $Pb_2Ru_2O_6-C-2-BC$  различного типа: 1 – вода; 2 – ТЭД-10; 3 – ОС-1; б – состава  $Pb_2Ru_2O_6-C-2-TЭД-10$  при вжигании: 1 – на воздухе; 2 – в атмосфере обогащенной кислородом; 3 – в инертной атмосфере.

Кроме того, изменяется сам характер взаимодействия. Так в образцах  $Pb_2Ru_2O_6-ОС-1$ , вжигаемых без кислорода, взаимодействие не установлено, тогда как в образцах  $Pb_2Ru_2O_6-TЭД-10$  после термообработки обнаружен металлический рутений.

Появление  $RuO_2$  в резисторах, полученных из паст на основе  $Pb_2Ru_2O_6$ , повышает их проводимость, и тем сильнее, чем больше его образуется (табл. 2), что подтверждают данные работы [7].

Таблица 2

Удельное поверхностное сопротивление, ТКС и содержание  $RuO_2$  в ТПФ толсто пленочных резисторов, полученных из паст, содержащих 35 мас.%  $Pb_2Ru_2O_6$  в НК, и на ВС различных типов

Марка стекла	Тип ВС	Доля $RuO_2$ в ТПФ	$\rho_s$ , кОм/□	ТКС, $10^6 K^{-1}$	
				В интервале 296–398 К	В интервале 213–298 К
П-3	$H_2O$	0	217	-562	-591
	ТЭД-10	0	169	-415	-451

Продолжение табл. 2

П-3	ПВС	25	80	-217	-235
	Парафин	29	22	-192	-211
	ОС-1	37	2,3	266	114
С-2	H <sub>2</sub> O	25	77	676	421
	ТЭД-10	26	75	887	715
	ПВС	40	71	917	772
	Парафин	43	63	1010	801
	ОС-1	46	57	1116	854

В работах [7, 9] установлено, что органические связующие влияют на формирование электрофизических свойств толсто пленочных резисторов, и тем существеннее, чем выше их номинальное сопротивление, но связывают это влияние с качеством контактных свойств поверхности, которое обеспечивают пасты с быстросохнущим связующим.

**Выводы.** Таким образом, при термообработке резистивных паст компоненты временного связующего испаряются, выгорают, т.е. окисляются кислородом воздуха, и взаимодействуют с неорганическими компонентами резистивных пленок. Характер этого взаимодействия зависит от состава и концентрации токопроводящей фазы и постоянного связующего, а также содержания кислорода в атмосфере, в которой происходит вжигание резисторов.

При температурах до 600 К компоненты временного связующего восстанавливают в неорганических ингредиентах Pb<sup>2+</sup> и Ru<sup>4+</sup> до металлов, которые при дальнейшем повышении температуры окисляются в PbO и RuO<sub>2</sub>. Оксид свинца за технологический цикл производства толсто пленочного резистора растворяется в расплаве постоянного связующего, а диоксид рутения (IV), либо остается в виде отдельной фазы, либо взаимодействует со стеклами, содержащими более 52 мол.% оксида свинца в своем составе.

Повышение концентрации кислорода в печи вжигания благоприятствует выгоранию временного связующего, что снижает вероятность участия его ингредиентов в окислительно-восстановительных реакциях с неорганическими компонентами пасты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоминич, Л.Н. Технологии изготовления резисторов, в т.ч. наиболее перспективные / Л.Н. Хоминич, М.А. Сергеев // Информационные технологии, межвузовский сборник научных трудов. – Рязань: Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина, 2019. – С. 242–246.
2. Menot, S.V. Low firing temperature thick-film piezoresistive composites – properties and conduction mechanism Thèse No 3290 (2005) de docteur ès sciences. – Lausanne: École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL). 2005. – 209 p.
3. Hormadaly J. Materials Science concepts for printed films / J. Hormadaly, M. Prudenziati // In book: Printed films Materials science and applications in sensors, electronics and photonics. Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors Electronics and Photonics. Oxford: Woodhead Publishing Limited. – 2012. – P. 63–89.
4. Mechanism for generation of voids bounded on Cu conductors Cu/glass ceramic co-fired multilayer wiring substrates / M. Okamoto et al. // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2008. – Vol. 116, No. 8. – P. 909-914.
5. Pat. 0287231 A2 EU Int. C1<sup>4</sup> C03C 10/00, C03C 1/00, C04B 35/64, H01L 21/48 Methods for accelerating burnout of organic materials. Inventor: Cowan, J.H.; Young, F.E.; Gordon, L. Applicant: Coming Glass Works. No. 88302666.8 Date of filing: 25.03.88 Date of publ.: 19.10.88. Bul. 88/42.– 12 p.
6. Исследование свойств органических связующих для рутениевых резистивных паст и их влияние на качество резисторов Материалы для новой техники / В.А. Добня, В.И. Волков, Н.А. Шевцова [и др.]. – М.: НИИТЭХИМ. – 1985. – С. 150-155.

7. Lopanov, A.N. Chemical processes accompanying the formation of modified ruthenium resistors and their functional properties / A.N. Lopanov, M.S. Lozynskyy, Ya.A. Moroz // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – Vol. 69, No. 9. – P. 1–7.
8. Буц, В.П. Керметные резистивные материалы с улучшенным качеством контактирования / В.П. Буц, В.Г. Недорезов, С.В. Подшибякин // Труды международного симпозиума "Надежность и качество". – Пенза. – 2005. – С. 247–250.
9. Higgins, R.J. The chemistry of carbon retention during non-oxidative binder removal from ceramic greenware Doctor of science in ceramics. – Massachusetts: Massachusetts institute of technology, 1990. – 163 p.
10. Lee, S. Wettability between vehicle and lead/bismuth oxide glasses / S. Lee et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2009. – Vol. 499, No. 1. – P. 242–250.
11. Шаталин, С.С. Особенности термолиза поливинилового спирта в огнезащитных композициях Специальность 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов Дис. ... канд. техн. наук. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения. – 2015. – 87 с.
12. Davidovich-Pinhas, M. Physical structure and thermal behavior of ethylcellulose / M. Davidovich-Pinhas, S. Barbut, A. G. Marangoni // Cellulose – 2014. – Vol. 21, No. 5. – P. 3243–3255.
13. Harika, K. Basic concepts of cellulose polymers- a comprehensive review / K. Harika et al. // Archives of Pharmacy Practice. – 2012. – Vol. 3, No. 3. – P. 202–216.
14. Liu, Z. Burnout of the organic vehicle in an electrically conductive thick-film paste / Z. Liu, D.D.L. Chung // J. of Electron. Mat. – 2004. – Vol. 33, No. 11. – P. 1316–1325.
15. Hrovat, M. An investigation of thick film resistor materials properties during the firing process / M. Hrovat, F. Jan // Hybrid Circuits. – 1987. – No. 14. – P. 25–29.
16. Химическое взаимодействие в резисторах на основе рутенита свинца / Н.С. Лозинский, А.И. Груба, Н.А. Шевцова [и др.] // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 6. – С. 1307–1312.
17. Павлушкин, Н.М. Легкоплавкие стекла / Н.М. Павлушкин, А.К. Журавлев. – М.: Энергия, 1970. – 144 с.

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

## INFLUENCE OF ORGANIC BINDERS ON THE FORMATION PROCESSES AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF RUTHENIUM RESISTORS

*M.S. Lozynskyy, Ya.A. Moroz*

The processes occurring with the participation of temporary organic binders during the burning of resistive pastes were studied. Redox reactions between these binders, oxygen from the air and inorganic components of resistive pastes, which affect the formation of the phase composition and electro physical properties of thick-film ruthenium resistors, were established. The results of the research will be useful in selecting of resistive compositions and predicting the consumer properties of new ruthenium resistive materials.

**Keywords:** temporary organic binders; resistive pastes; ruthenium thick film resistors; phase composition; electro physical properties; thermo gravimetric analysis; polythermal resistorometry.

### **Лозинский Николай Степанович**

кандидат технических наук; научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: lozinsky58@mail.ru

### **Мороз Ярослав Анатольевич,**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: jaroslavchem@mail.ru

### **Lozynskyy Mykola**

Candidate of Chemical Sciences, Research Worker, State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

### **Moroz Yaroslav**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Worker, State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

УДК 547.83+547.78

## СИНТЕЗ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕАЗАПУРИНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ФОСФОДИЭСТЕРАЗ

© 2021. Д.А. Ломов, М.Г. Абрамянц, А.А. Пащенко

С помощью пакета программ для компьютерного моделирования осуществлен докинг ряда производных имидазо[4,5-*b*]- и [4,5-*c*]пиридинов, содержащих в своей структуре дигидропиридазиновый фрагмент, к активным центрам ферментов семейства фосфодиэстераз (ФДЭ2-ФДЭ10). Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования изученных производных как потенциальных ингибиторов фосфодиэстераз. Для дальнейших биологических испытаний синтезирован ряд новых соединений – деазааналогов пурина, имеющих ингибирующую активность *in silico* в отношении данного семейства ферментов.

**Ключевые слова:** синтез; фосфодиэстераза; докинг; имидазо[4,5-*b*]пиридин; имидазо[4,5-*c*]пиридин.

**Введение.** Фосфодиэстеразы (ФДЭ) – семейство ферментов, которые гидролизуют фосфодиэфирную связь в циклических нуклеотидах: циклическом аденозинмонофосфате (цАМФ) и циклическом гуанозинмонофосфате (цГМФ). Как цАМФ, так и цГМФ являются универсальными посредниками передачи внутриклеточного сигнала с внешней стороны клеточной мембраны к эффекторным системам клетки, действие которых вызывает генерализованную реакцию клетки на воздействие внешних биологически активных веществ, например гормонов, биогенных аминов, лекарственных препаратов, токсинов. В свою очередь эта передача запускает каскад важнейших клеточных событий, таких как рост, развитие и др. [1]. После того, как биологически активное вещество прекращает свое воздействие на клетку, запускается механизм удаления внутриклеточных цАМФ и цГМФ. Это удаление осуществляется ферментами семейства фосфодиэстераз, которые превращают циклические нуклеотиды в неактивные метаболиты аденозинмонофосфат (АМФ) и гуанозинмонофосфат (ГМФ) [2, 3].

Три типа фосфодиэстераз циклических нуклеотидов (ФДЭ 4, ФДЭ 7, ФДЭ 8) используют только цАМФ в качестве субстрата, три типа (ФДЭ 5, ФДЭ 6, ФДЭ 9) – специфичны к цГМФ, остальные же не отличаются значительной специфичностью в отношении вышеуказанных субстратов [3]. Соотношение скоростей каталитического гидролиза этих двух нуклеотидов может быть различным. Оно зависит от формы фермента, от соотношения концентраций цАМФ и цГМФ в клетке и от действия регуляторов фосфодиэстеразы [4]. В одной и той же ткани можно обнаружить несколько разных типов фосфодиэстераз, различающихся по сродству к субстратам, молекулярному весу, заряду, регуляторным свойствам и субклеточной локализации.

**Постановка задачи.** Биологическое действие ингибиторов ФДЭ основано на обратимом блокировании активных центров (АЦ) ферментов, в результате чего повышается концентрация цАМФ и цГМФ. Это приводит к нормализации работы сигнальной системы клетки, которая может адекватно реагировать на воздействие внешних сигналов. Различают неселективные и селективные ингибиторы ФДЭ, которые преимущественно ингибируют тот или иной тип фермента.

Несмотря на большое разнообразие препаратов, ингибирующих ФДЭ, ведущими фармацевтическими компаниями осуществляется поиск новых соединений с данным видом активности (рис. 1). При этом предпочтение отдается соединениям с наибольшей селективностью в отношении того или иного семейства ФДЭ и наименьшей концентрацией полуингибирования ( $IC_{50}$ ). Ниже приведены некоторые из них:

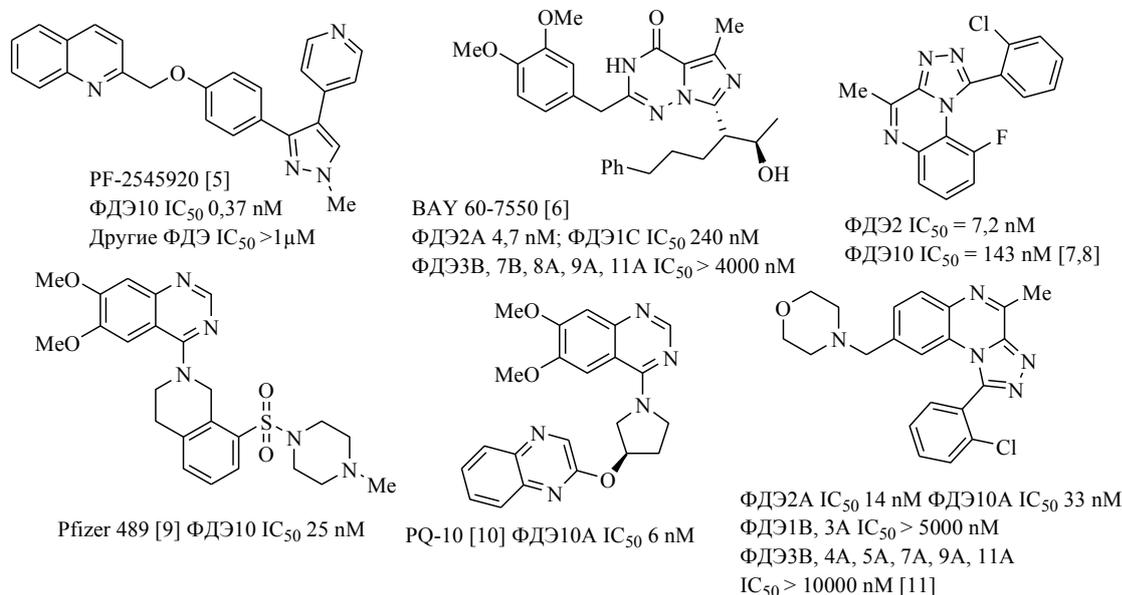


Рис. 1. Потенциальные ингибиторы фосфодиэстераз

**Построение решения задачи.** В качестве объектов исследования нами выбраны производные дезазапурина (имидазо[4,5-*b*] и [4,5-*c*]пиридина), замещенные во втором положении фрагментом 4,5-дигидропиридазин-3-она (**1-14**), следующего строения (рис. 2).

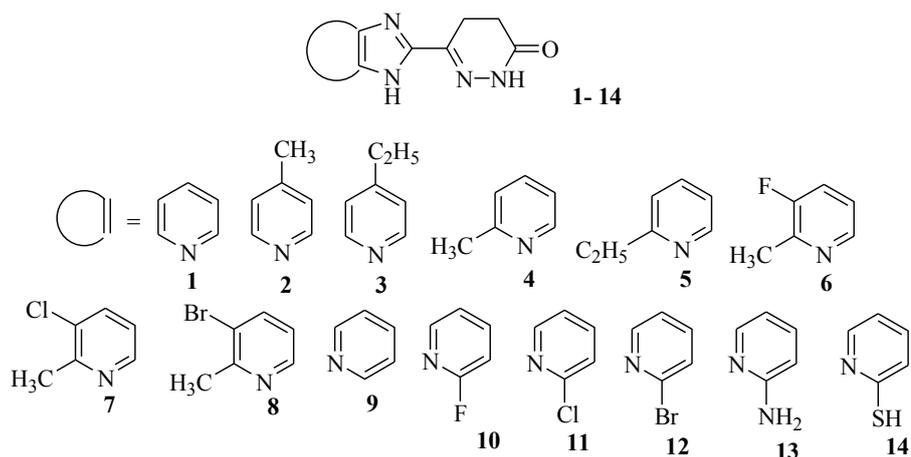


Рис. 2. Производные дезазапурина, выступающие в качестве объектов исследования

Выбор именно этого ряда производных был обусловлен двумя причинами. Во-первых, дигидропиридазиновый фрагмент является структурным элементом лекарственного препарата Левосимендан (Levosimendan) [12], используемого для лечения декомпенсированной сердечной недостаточности (ингибитор ФДЭ 3). Во-вторых, на основании данных патента [13], 6-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-4,5-

дигидропиридазин-3(2H)-он по кардиостимулирующей активности превосходит кофеин более чем в 630 раз.

На первоначальном этапе исследования изучен докинг соединений (1-14) в отношении АЦ фосфодиэстераз с помощью программы *ArgusLab 4.01* [14]. В ней возможна гибкая стыковка лигандов, где лиганд описывается как торсионное дерево, и построены сетки, которые перекрывают сайт связывания. Корневой узел лиганда (группа связанных атомов, которые не имеют вращающихся связей) помещается в точку поиска в месте связывания и создается множество разнообразных и энергетически выгодных конформаций. Для каждой конформации закладываются позы с наибольшей энергией связывания лиганда с АЦ белка-мишени. Позы с наибольшей энергией докинга сохраняются, и конечный набор поз (не более 500) подвергается минимизации и ранжированию [15].

В качестве стартовых молекулярных систем для докинга использовали некоторые структуры комплексов ФДЭ с различными лигандами-ингибиторами, взятыми из PDB банка белковых структур [16]. Из *online* сервиса PDB извлекались рентгеноструктурные модели ферментов с наименьшим разрешением (см. табл. 1).

Таблица 1

Типы ФДЭ, исследованных в работе

Название фермента	PDB ID	Разрешение, Å
сГМФ зависимая 3',5'-циклическая ФДЭ 2А	3itu	1.580
сГМФ-ингибируемая 3',5'-циклическая ФДЭ 3В	1so2	2.400
сАМФ-специфичная 3',5'-циклическая ФДЭ 4А	3i8v	2.250
сАМФ-специфичная 3',5'-циклическая ФДЭ 4В	3g45	2.630
сАМФ-специфичная 3',5'-циклическая ФДЭ 4D	3iak	2.800
сГМФ-специфичная 3',5'-циклическая ФДЭ 5А	3jwr	2.990
сГМФ-специфичная 3',5'-циклическая ФДЭ 6С	3dba	2.570
Высокоспецифичная сАМФ 3',5'-циклическая ФДЭ 7А	3g3n	2.400
Высокоспецифичная сГМФ 3',5'-циклическая ФДЭ 9А	3jsi	2.720
сАМФ-ингибируемая 3',5'-циклическая ФДЭ 10А	2y0j	2.430

**Анализ результатов.** С помощью программы *Accelrys Discovery Studio 2016* [17] выбиралась одна из четырех идентичных субъединиц извлеченного из банка фермента. Затем она очищалась от молекулы ингибитора и молекул небелкового происхождения (главным образом, воды). С помощью программы *ArgusLab 4.01* проводились исследования докинга лигандов с ферментом, согласно известным подходам и методикам [18]. Результаты докинга приведены в таблице 2.

Таблица 2

Энергии докинга соединений (1-14) в отношении АЦ различных семейств фосфодиэстераз

Соединение	Энергия докинга, ккал/моль									
	ФДЭ 2А	ФДЭ 3В	ФДЭ 4А	ФДЭ 4В	ФДЭ 4D	ФДЭ 5А	ФДЭ 6С	ФДЭ 7А	ФДЭ 9А	ФДЭ 10А
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>1</b>	-7,5	-7,8	-7,9	-7,7	-7,3	-8,2	-8,5	-7,5	-7,6	-6,7
<b>2</b>	-8,1	-8,6	-8,0	-8,3	-7,9	-8,8	-8,9	-8,3	-8,1	-7,4

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	-8,5	-8,6	-8,2	-8,6	-8,1	-9,0	-9,0	-8,6	-8,3	-7,6
4	-7,6	-8,7	-8,2	-8,1	-8,1	-8,8	-8,8	-8,3	-8,0	-7,4
5	-7,9	-8,5	-8,4	-8,5	-8,6	-8,9	-8,7	-8,3	-7,9	-7,4
6	-8,0	-8,8	-8,5	-8,3	-8,4	-9,0	-8,9	-8,7	-8,2	-7,3
7	-7,9	-8,9	-8,4	-8,1	-8,4	-9,0	-7,8	-8,7	-8,1	-7,3
8	-7,7	-8,9	-8,3	-8,2	-8,4	-9,0	-7,4	-8,6	-8,1	-7,3
9	-7,1	-8,1	-7,7	-7,4	-7,4	-8,2	-8,0	-7,3	-7,2	-6,5
10	-7,7	-8,5	-8,4	-8,0	-7,8	-8,4	-8,8	-8,0	-7,8	-7,0
11	-7,6	-8,5	-8,1	-8,1	-8,0	-8,1	-8,6	-8,1	-7,7	-7,0
12	-7,4	-8,6	-8,2	-8,3	-8,1	-8,0	-8,6	-8,0	-7,5	-7,1
13	-7,7	-8,1	-7,9	-7,7	-8,0	-7,8	-8,8	-8,1	-7,6	-7,3
14	-6,9	-8,2	-7,7	-7,6	-7,5	-7,6	-8,1	-7,4	-7,2	-6,6
Левосимендан	-8,2	-10,1	-8,3	-8,9	-9,0	-9,0	-8,0	-9,0	-8,5	-8,3

Из данных таблицы 2 следует, что все исследованные *in silico* соединения проявляют ингибирующую активность в отношении АЦ представленных типов ФДЭ, причем она наиболее выражена к ФДЭ 3В и ФДЭ 5А и наименее выражена в отношении к ФДЭ 2А и ФДЭ 10А. Селективность ингибирования ФДЭ у исследованных соединений выражена слабо. Наиболее сильно ингибируют ФДЭ 5А галогенпроизводные имидазо[4,5-*b*]пиридина (**6-8**).

Ключевыми полупродуктами в синтезе потенциальных ингибиторов фосфодиэстераз являются *o*-диаминопиридины (**15-19**) и 6-оксо-1,4,5,6-тетрагидропиридазин-3-карбоновая кислота (**20**). При нагревании эквимольных количеств данных соединений в полифосфорной кислоте (ПФК) при 150–160 °С образуются 2-замещенные дезазапурины (**1, 2, 8, 9, 11**) с выходами 65–83 %. Они представляют собой твердые слабоокрашенные вещества с высокими температурами плавления. Данный метод является общим в синтезе 2-замещенных производных конденсированных 1,3-азолов [19] (рис. 3).

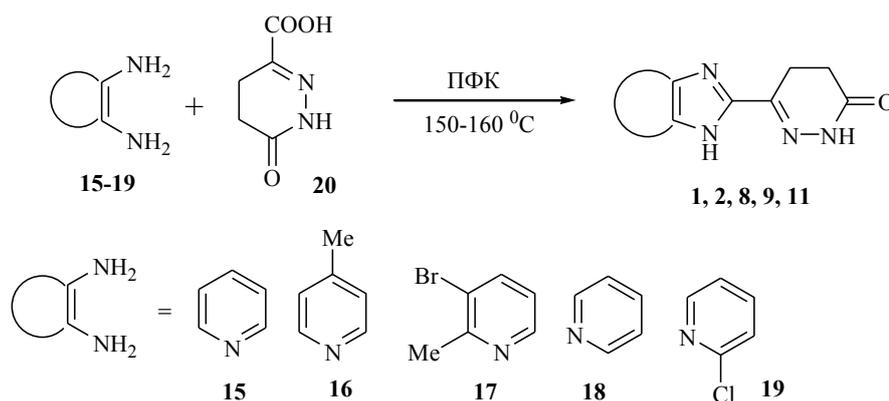


Рис. 3. Схема синтеза 2-замещенных дезазапуринов

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных соединений (**1, 2, 8, 9, 11**) помимо сигналов ароматических протонов, присутствуют два триплета метиленовых групп дигидропиридазинового фрагмента при 2,38–2,42 и 2,89–2,93 м.д. с КССВ 12,0–12,4 Гц. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствуют сигналы двух метиленовых групп при 21,2–21,6 и 30,1–30,6 м.д., карбонильной группы при 164,1–164,6 м.д., а также сигналы, относящиеся к дезазапуриновому фрагменту.

4-Аминопроизводное (**13**) и 4-меркаптопроизводное (**14**) дезазапуринов получены нами из соединения (**11**) путем взаимодействия последнего со спиртовым раствором аммиака или этилксантогената калия с выходами 56 и 64 % соответственно (рис. 4).

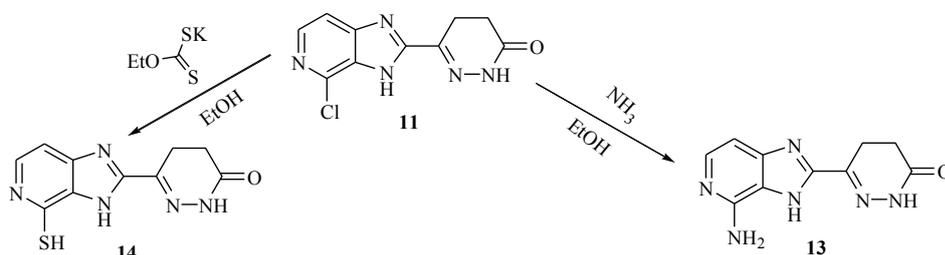


Рис. 4. Схема синтеза amino- и меркаптопроизводных дезазапуринов

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединений (**13**) и (**14**) присутствуют два дублета протонов пиридинового фрагмента при 7.47–7.50 и 7.68–7.72 м.д. и два триплета метиленовых групп при 2.37–2.41 и 2.85–2.87 м.д. с КССВ около 12.0 Гц. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  наблюдается сигнал С=О группы дигидропиридазинового остатка при 164.0–164.1 м.д.

**Выводы.** С помощью пакета программ для компьютерного моделирования проведен докинг ряда 2-замещенных дезазапуринов в отношении активных центров ферментов семейства фосфодиэстераз. Обнаружена наиболее выраженная ингибирующая активность в отношении ФДЭ 3В и ФДЭ 5А. Полученные данные свидетельствуют о перспективности исследований в данном направлении. Для дальнейших биологических испытаний осуществлен синтез ряда производных дезазапуринов, замещенных в положении 2 фрагментом 4,5-дигидропиридазин-3(2Н)-она.

#### Экспериментальная часть.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записывали на приборе *Bruker Avance II 400* с рабочей частотой 400 МГц и 100 МГц соответственно в  $\text{DMSO-}d_6$  и  $\text{CDCl}_3$  с внутренним стандартом ТМС. Температуры плавления синтезированных соединений определены на нагревательном приборе типа *Voetius* и не подвергались коррекции. 6-Оксо-1,4,5,6-тетрагидропиридазин-3-карбоновая кислота (**20**) получена по методу [20].

**Общая методика синтеза 2-замещенных дезазапуринов (1, 2, 8, 9, 11).** Смесь 1.2 ммоль *o*-диаминопиридина (**17-21**) и 1.2 ммоль кислоты (**20**) в 3 мл ПФК нагревали на масляной бане при 150–160 °С в течение 3,0–3,5 ч. Гомогенную смесь темного цвета разбавляли водой и подщелачивали  $\text{NaHCO}_3$  до рН 5-6. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Продукты перекристаллизовывали из водного пропанола.

**6-(3Н-Имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-ил)-4,5-дигидропиридазин-3(2Н)-он (1).** Выход 65 %. Т.пл. 197-200 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2,38 т (2Н, 5- $\text{CH}_2$ , J 12,0 Гц), 2,90 т (2Н, 4- $\text{CH}_2$ , J 12,1 Гц), 7,42 т (1Н, Н<sup>6</sup>, J 7,8 Гц), 7,84 д (1Н, Н<sup>7</sup>, J 7,0 Гц), 8,41 д (1Н, Н<sup>5</sup>, J 7,1 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 21,6 (5- $\text{CH}_2$ ), 30,5 (4- $\text{CH}_2$ ), 122,0; 126,2; 131,6; 134,0; 142,2; 150,1; 152,9; 164,3 (С=О).

**6-(7-Метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-ил)-4,5-дигидропиридазин-3(2Н)-он (2).** Выход 69 %. Т.пл. 190-192 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2,07 с (3Н,  $\text{CH}_3$ ), 2,39 т (2Н, 5- $\text{CH}_2$ , J 12,0 Гц), 2,89 т (2Н, 4- $\text{CH}_2$ , J 12,0 Гц), 7,37 д (1Н, Н<sup>6</sup>, J 7,1 Гц), 7,72 д (1Н, Н<sup>7</sup>, J 7,0 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 19,5 ( $\text{CH}_3$ ), 21,5 (5- $\text{CH}_2$ ), 30,6 (4- $\text{CH}_2$ ), 121,3; 124,2; 132,4; 134,3; 141,8; 150,2; 152,7; 164,1 (С=О).

**6-(6-Бром-5-метил-3Н-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-ил)-4,5-дигидро-пиридазин-3(2Н)-он 8.** Выход 74 %. Т.пл. 220-223 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2,05 с (3Н,  $\text{CH}_3$ ), 2,44 т (2Н, 5- $\text{CH}_2$ , J 12,1 Гц), 2,90 т (2Н, 4- $\text{CH}_2$ , J 12,0 Гц), 6,92 с (1Н, Н<sup>7</sup>).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 20,1 ( $\text{CH}_3$ ), 21,2 ( $5\text{-CH}_2$ ), 30,4 ( $4\text{-CH}_2$ ), 118,4; 120,2; 131,6; 141,0; 144,2; 149,5; 152,2; 164,4 (C=O).

**6-(3H-Имидазо[4,5-с]пиридин-2-ил)-4,5-дигидропиридазин-3(2H)-он (9).** Выход 83 %. Т.пл. 203-205 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2,42 т (2H,  $5\text{-CH}_2$ , J 12,1 Гц), 2,93 т (2H,  $4\text{-CH}_2$ , J 12,4 Гц), 7,53 д (1H,  $\text{H}^7$ , J 6,8 Гц), 7,91 д (1H,  $\text{H}^6$ , J 7,0 Гц), 8,17 с (1H,  $\text{H}^4$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 21,4 ( $5\text{-CH}_2$ ), 30,1 ( $4\text{-CH}_2$ ), 108,7; 117,3; 130,4; 143,8; 144,0; 149,4; 152,2; 164,2 (C=O).

**6-(4-Хлор-3H-имидазо[4,5-с]пиридин-2-ил)-4,5-дигидропиридазин-3(2H)-он (11).** Выход 75 %. Т.пл. 214-216 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2,40 т (2H,  $5\text{-CH}_2$ , J 12,3 Гц), 2,90 т (2H,  $4\text{-CH}_2$ , J 12,0 Гц), 7,53 д (1H,  $\text{H}^7$ , J 7,8 Гц), 7,93 д (1H,  $\text{H}^6$ , J 7,4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 21,3 ( $5\text{-CH}_2$ ), 30,6 ( $4\text{-CH}_2$ ), 120,1; 123,2; 137,4; 142,3; 144,8; 150,1; 152,8; 164,6 (C=O).

**6-(4-Амино-3H-имидазо[4,5-с]пиридин-2-ил)-4,5-дигидропиридазин-3-он (13).** Растворяли 0,5 г (2,0 ммоль) соединения (11) в 7 мл этанола, насыщенного аммиаком. Раствор помещали в автоклав и нагревали его на кипящей водяной бане в течение 5 ч. Охлаждали автоклав, содержимое его фильтровали через небольшой слой окиси алюминия и отгоняли спирт досуха. Остаток перекристаллизовывали из воды. Выход 56 %. Т.пл. 185-187 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2,41 т (2H,  $5\text{-CH}_2$ , J 12,1 Гц), 2,87 т (2H,  $4\text{-CH}_2$ , J 12,0 Гц), 4,62 уш. с (2H,  $\text{NH}_2$ ), 7,50 д (1H,  $\text{H}^7$ , J 7,5 Гц), 7,72 д (1H,  $\text{H}^6$ , J 7,4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 20,7 ( $5\text{-CH}_2$ ), 30,2 ( $4\text{-CH}_2$ ), 120,8; 122,2; 136,3; 142,7; 144,8; 149,1; 152,4; 164,1 (C=O).

**6-(4-Меркапто-3H-имидазо[4,5-с]пиридин-2-ил)-4,5-дигидропиридазин-3-он (14).** Кипятили 0,5 г (2,0 ммоль) соединения (11) с раствором 0,35 г (2,18 ммоль) этилксантогената калия в 8 мл спирта в течение 8 ч. Растворитель отгоняли досуха и к остатку добавляли 5 мл 20 % соляной кислоты. Раствор кипятили 10 ч и упаривали досуха. Остаток растворяли в 3 мл воды и осторожно нейтрализовывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$ . Осадок отфильтровывали и сушили. Выход 64 %. Т.пл. 168–170 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 2,37 т (2H,  $5\text{-CH}_2$ , J 12,0 Гц), 2,85 т (2H,  $4\text{-CH}_2$ , J 12,2 Гц), 7,47 д (1H,  $\text{H}^7$ , J 7,4 Гц), 7,68 д (1H,  $\text{H}^6$ , J 7,4 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 20,5 ( $5\text{-CH}_2$ ), 30,0 ( $4\text{-CH}_2$ ), 119,1; 127,3; 135,8; 142,7; 144,8; 148,3; 152,7; 164,0 (C=O).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Албертс Б.. Молекулярная биология клетки: в 3-х томах / Б. Албертс, Д. Брей, Дж. Льюис – М.: Мир, 1994. – 1558 с.
2. Structure, localization, and regulation of cGMP-inhibited phosphodiesterase [Text] / Degerman E. et al. // J. Biol. Chem. – 1997. – Vol. 272 (11) – P. 6823–6826.
3. Cyclic nucleotide phosphodiesterases and their role in endocrine cell signaling [Text] / C. Mehats, et al. // Trends Endocrinol. Metabol. – 2002. – Vol. 13, No 1. – P. 29-35.
4. Phosphodiesterase: overview of protein structures, potential therapeutic applications and recent progress in drug development [Text] / Jeon Y.H. et al. // Cell. Mol. Life Sci. – 2005. – Vol. 62(11). – P. 1198–1220.
5. Discovery of a novel class of PDE10A inhibitors and identification of clinical candidate 2-[4-(1-methyl-4-pyridin-4-yl-1H-pyrazol-3-yl)phenoxy] methyl]-quinoline (PF-2545920) for the treatment of schizophrenia. [Text] / Verhoest P.R. et al. // Journal of Med. Chem. – 2009. – Vol. 52 (16) – P. 5188–5196.
6. Selective phosphodiesterase 2 inhibitors used as medicaments for improving cognition [Text] / Boss F.G. et al. Patent WO2002009713 A2. (2002).
7. Preparation of substituted triazolopyrazines as PDE2A and PDE10A inhibitors useful for treating neurological and psychiatric disorders. [Text] / Joergensen M. et al. Patent WO2013034755 A1 (2013).
8. Preparation of substituted triazolopyrazines useful for treating neurological and psychiatric disorders. [Text] / Joergensen M. et al. Patent WO2013034758 A1 (2013).

9. Crystal structure of catalytic domain of rat 30,50-cyclic nucleotide phosphodiesterase (PDE10A) inhibitor complex and uses in the discovery of psychotherapeutic drugs. [Text] / Pandit. J. Patent US2005202550A1, (2005).
10. Discovery of a series of 6,7-dimethoxy-4-pyrrolidylquinazoline PDE10A inhibitors. [Text] / Chappie P.G. et al. // Journal of Med. Chem. – 2007. – Vol. 50. – P. 182–185.
11. Discovery of a new series of [1,2,4]triazolo[4,3-a]quinoxalines as dual phosphodiesterase 2/phosphodiesterase 10 (PDE2/PDE10) inhibitors. [Text] / Andres J.I. et al. // Bioorg. & Med. Chem. Lett. – 2013. – Vol. 23. – P. 785–790.
12. Clinical pharmacology of levosimendan. [Text] / Antila S., Sundberg S., Lehtonen L.A. // Clin. Pharmacokinet. – 2007. – Vol. 46(7) – P. 535-539.
13. 2-(3'-Оксо-4',5'-дигидропиридазинил-6')-бензимидазол, обладающий гипотензивным и кардиостимулирующим действием. [Текст] / Ютилов Ю.М. и др. // Авторское свидетельство № 1584349 А1.
14. Molecular docking study of tyrosinase inhibitors using ArgusLab 4.0.1: A comparative study. [Text] / Tanguenyongwatana P. and Jongkon N. // Thai Journal of Pharmaceutical Sciences (TJPS) – 2016. – Vol. 40(1) – P. 21-25.
15. Docking Efficiency Comparison of Surfex, a Commercial Package and Arguslab, a Licensable Freeware. [Text] / Chikhi A. and Bensegueni A. // Journal of Computer Science & System Biology (JCSB) – 2008. – Vol. 1. – P. 81-86.
16. Protein Data Bank (RCSB PDB), 2017. – Mode of access: <http://www.rcsb.org>
17. BIOVIA Discovery Studio 2016: program. – BIOVIA, 5005 Wateridge Vista Drive. - San Diego. - CA 92121, USA. – Mode of access: <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-discovery-studio>
18. Molecular Docking and Structure-Based Drug Design Strategies. [Text] / Ferreira L.G. et al. // Molecules – 2015. – Vol. 20 – P. 13384-13421.
19. Imidazopyridines: 1- and 3-Deazapurines [Text] / Yuriy M. Yutilov // Advances in Heterocyclic Chemistry – Vol. 89 – P. 159-270.
20. Solid-state and solvent-free synthesis of azines, pyrazoles and pyridazinones using solid hydrazine [Text] / Lee B. // Tetrahedron Lett. – 2013. – Vol. 54 – P. 1384-1388.

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

## SYNTHESIS AND COMPUTER SIMULATION OF DEASAPURINE DERIVATIVES AS PROSPECTIVE PHOSPHODIESTERASE INHIBITORS

**D.A. Lomov, M.G. Abramyants, A.A. Pashchenko**

Using a software package for computer modeling, a number of imidazo[4,5-*b*]- and [4,5-*c*]pyridine derivatives, which containing a dihydropyridazine fragment in their structure, are docked to the active centers of enzymes of the phosphodiesterase family (PDE2-PDE10). For further biological tests a number of new compounds – deazaanalogs of purine have been synthesized that have *in silico* inhibitory activity against this family of enzymes.

**Keywords:** Synthesis; dimethyl sulfoxide; dehydrogenation; spinacine; isoquinoline;  $\beta$ -carboline.

### **Ломов Дмитрий Александрович**

кандидат химических наук; ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: lomov\_dmitrii@mail.ru

### **Lomov Dmitrii Alexandrovich**

Candidate of Chemical Sciences; State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

### **Абрамянц Маргарита Григорьевна**

кандидат химических наук; ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

### **Abramyants Margarita Grigor`evna**

Candidate of Chemical Sciences, State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

### **Пашченко Алексей Александрович**

научный сотрудник Республиканского академического научно-исследовательского института горной геологии, геомеханики, геофизики и маркшейдерского дела, г. Донецк, ДНР.  
E-mail: alepas@mail.ru

### **Pashchenko Alexey Alexandrovich**

Researcher at the Republican Academic R&D Institute of Mining Geology, Geomechanics, Geophysics and Mine Surveying, Donetsk, DPR.

УДК 544.77:678.6

**КОМПОЗИТНЫЕ ЭПОКСИДНО-ТИТАНОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16**

© 2021. Р.И. Лыга, В.М. Михальчук

Изучены антикоррозионные свойства покрытий на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана и смолы ЭД-20, а также тетрабутоксид титана и ингибитора коррозии металлов – 1,2,3-бензотриазола. Диоксид титана в количестве 0,5–10 масс. % формировали *in situ* золь-гель методом. Композиты, полученные при последовательном формировании полимерной матрицы и нанонаполнителя, повышают антикоррозионное сопротивление образцов до 70 кОм·см<sup>2</sup>. Дополнительное введение бензотриазола в состав композитных покрытий обеспечивает антикоррозионное сопротивление подложки, равное 99 кОм·см<sup>2</sup>. Эффективность антикоррозионной защиты сплава Д16 такими покрытиями составила более 99 %. Покрытия, полученные при одновременном формировании полимера и TiO<sub>2</sub> и содержащие бензотриазол, сохраняют высокую эффективность антикоррозионной защиты даже после нанесения на них решетчатых надрезов. При этом диоксид титана оказывает ингибирующее действие на процесс термоокислительной деструкции композитов.

**Ключевые слова:** антикоррозионные композитные покрытия; ингибитор коррозии металлов; золь-гель метод; диоксид титана; эпоксидная смола.

**Введение.** Ингибиторная защита металлов по-прежнему остается актуальным способом борьбы с коррозионными процессами. Применение ингибиторов эффективно в различных агрессивных средах (в атмосфере, в морской воде, в охлаждающих жидкостях и солевых растворах, в окислительных условиях и т.д.) [1–3]. Такие вещества взаимодействуют с промежуточными продуктами реакции или с активными центрами, на которых протекают химические превращения. Они весьма специфичны для каждого конкретного процесса.

В некоторых случаях ингибитор вводят непосредственно в полимерную матрицу защитных композитных покрытий [2, 4]. Поскольку сами композиционные материалы могут быть весьма эффективными антикоррозионными покрытиями, добавление специального ингибитора коррозии делает возможным улучшение показателей защитных свойств покрытий. В работах [3–5] в качестве ингибитора коррозии использовали 1,2,3-бензотриазол (БТА), отличающийся высокой растворимостью, термической стабильностью, экологичностью, экономичностью и т. д.

Бензотриазол используют для антикоррозионной защиты железа и его сплавов. Наиболее известно применение такого ингибитора коррозии для защиты именно меди [6]. Это один из самых распространенных цветных металлов на планете и именно БТА часто включают в составы, которые предназначены для ее защиты [7]. Медь и железо входят в состав алюминиевого сплава Д16, широко используемого в авиастроении. Наличие именно таких компонентов обуславливает склонность сплава корродировать. Поэтому использование ингибитора коррозии металлов может быть весьма эффективным для защиты алюминиевых сплавов.

Также известно, что высокими показателями защитных свойств на поверхности алюминиевых сплавов обладают композитные эпоксидно-оксидные покрытия, полученные одной из наиболее передовых методик создания наноматериалов – золь-гель синтезом. Метод получения материалов на основе перехода гомогенного раствора в золь, а затем – в гель является сравнительно простым с практической точки зрения. На самом деле золь-гель метод обладает более обширным набором преимуществ.

Простота и технологичность процессов способствует их внедрению в промышленное производство, автоматизации и механизации. Как и в других методах «мягкой химии», для проведения синтеза не требуется использование высоких температур. Состав получаемых материалов поддается модификации и воспроизведению. За счет введения специальных добавок и изменения условий гелеобразования возможно управление структурой и формой получаемых наноматериалов. Свойства золь-гелей дают возможность их нанесения на подложку или пропитку пористых материалов с последующим образованием пленок и композитов [8].

В настоящее время применяются несколько вариантов золь-гель синтеза, одним из которых является гидролитическая поликонденсация алкоксидов металлов, в частности, тетрабутоксид титана. При таком способе введения оксидного наполнителя в состав композитов и покрытий происходит разделение фаз на наноуровне. Данный метод позволяет создавать взаимопроникающие неорганические и органические полимерные сетки. Формирование наноразмерных областей различных фаз в свою очередь отражается на свойствах получаемых систем.

Особенностью наноматериалов, полученных золь-гель методом, является их очень большая межфазная поверхность [9]. Избыточная поверхностная энергия на частицах оксидной составляющей композитов обеспечивает возможность адсорбции других компонентов системы на поверхности нанонаполнителя [10]. Авторы полагают, что высокоэнергетическая поверхность оксидного наполнителя полимерных композитов может «удерживать» ингибитор коррозии металлов, что будет способствовать пролонгированию его защитного действия.

Целью данной работы было получение золь-гель методом композитных эпоксидно-титаноксидных покрытий разных способов отверждения, содержащих органический ингибитор коррозии металлов, и изучение их защитных свойств на поверхности алюминиевого сплава Д16.

**Экспериментальная часть.** Эпоксидно-титаноксидные композиты и покрытия получали на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана (Ерonex 1510; ЭЧ = 24,4 %;  $\rho = 1,14 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ;  $\eta = 1,8\text{--}2,5 \text{ Па}\cdot\text{с}$  (25 °С)) или эпоксидно-диановой смолы (ЭД-20; ЭЧ = 21 %;  $\rho = 1,16\text{--}1,25 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ;  $\eta = 16\text{--}22 \text{ Па}\cdot\text{с}$  (25 °С)), а также тетрабутоксид титана (ТБТ;  $M = 320,5 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\rho = 0,900 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (25 °С)). В качестве отвердителей эпоксидных смол использовали циклоалифатический полиамин (Аncamine 2579;  $\rho = 200 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  (25 °С); АЧ, мг КОН/г = 315 мг) в количестве, соответствующем стехиометрии атомов водорода аминогрупп и эпокси групп смолы, и катализаторы катионной полимеризации: 15 %-ый раствор трифторида бора в диэтиленгликоле ( $\text{BF}_3\cdot\text{ДЭГ}$ ;  $M = 142 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $T_{\text{кип}} = 127,7 \text{ °С}$ ) и комплекс трифторида бора с бензиламином ( $\text{BF}_3\cdot\text{БА}$ ; УП 605/3р; ТУ 2225–025-00152000-2003;  $\rho = 1,25 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) в количестве 5 % относительно массы эпоксидного олигомера. Кроме того, использовали органический ингибитор коррозии металлов – 1,2,3-бензотриазол ( $M = 119,13 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\rho = 1,36 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ).

Частицы диоксида титана получали гидролитической поликонденсацией из тетрабутоксид титана. Концентрация наполнителя в образцах в расчете на чистый  $\text{TiO}_2$  составляла 0,5–10 масс. %. Образцы композитов толщиной  $200\pm 10 \text{ мкм}$  получали между стеклянными пластинами (размером  $60\times 90 \text{ мм}$ ), покрытыми антиадгезивом на основе диметилдихлорсилана. Толщина композитных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 составляла  $10\pm 1 \text{ мкм}$ . Отверждение полимерных композитов проводили, придерживаясь указанного в обсуждении результатов температурно-временного режима.

Потенциодинамические измерения проводили при комнатной температуре в водном 3 %-ом растворе NaCl с использованием потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8 и трехэлектродной ячейки, оснащенной платиновым электродом, хлорсеребряным электродом сравнения и алюминиевой пластинкой с покрытием или без покрытия в качестве рабочего электрода. Рабочая площадь поверхности пластинки сплава Д16 составляла  $1 \text{ см}^2$ . Эффективность антикоррозионной защиты ( $\eta$ , %) алюминиевого сплава полученными гибридными покрытиями была вычислена по уравнению:  $\eta = 100 \cdot (1 - I_{\text{corr}}/I_{\text{corr}}^0)$ , где  $I_{\text{corr}}$  – плотность тока коррозии рабочего электрода с покрытием,  $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$ ;  $I_{\text{corr}}^0$  – плотность тока коррозии чистого электрода,  $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Определение устойчивости эпоксидно-титановых покрытий к воздействию переменной температуры и повышенной влажности проводили согласно ГОСТ 15140–78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии» и выдерживая их во влажной среде в течение двух месяцев при переменных температурных условиях согласно ГОСТ 9.401-91 «Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов».

Термомеханический анализ полученных композитов осуществляли на автоматической лабораторной установке, состоящей из термокриокамеры ТК-500, программированного регулятора температуры БТП-78 и электронной измерительной системы М-217. Измерения проводили на плёночных образцах ( $25 \times 6 \times 0,2 \text{ мм}$ ) при постоянно действующей растягивающей нагрузке. Скорость нагревания составляла  $4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Выход золь-фракции ( $W_{\text{sol}}$ ) нанокомпозитов определяли экстракцией низкомолекулярных веществ органическим растворителем при температуре  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 72 часов. Термоокислительную деградацию полученных композитов изучали путем изотермического старения композитных образцов при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  и доступе кислорода воздуха, определяя скорость потери массы композитов ( $V_{\text{mass}}$ ). Скорость поглощения кислорода ( $V_{\text{ox}}$ ) плёночными образцами эпоксидно-титановых композитов массой 150–200 мг определяли при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении кислорода 1 бар.

**Анализ результатов.** Ранее проведенные исследования [11] показали, что органический ингибитор коррозии металлов 1,2,3-бензотриазол проявляет антикоррозионные свойства на поверхности алюминиевого сплава Д16. Эффективность антикоррозионной защиты достигает 92 %. Однако непосредственное нанесение ингибитора коррозии на подложку не является эффективным [12], поскольку бензотриазол обладает высокой растворимостью в коррозионной среде и способен быстро улетучиваться с поверхности. Ингибитор коррозии металлов может быть введен в состав полимерных покрытий [7]. Установлено, что для достижения высоких защитных параметров концентрация БТА в составе покрытий не должна превышать 1 масс. %. Кроме того, на антикоррозионные свойства покрытий влияет способ введения 1,2,3-бензотриазола в их состав. В частности, равномерное распределение ингибитора коррозии в полимерной матрице покрытия достигается при предварительном растворении БТА в органическом растворителе.

Установлено, что на защитные свойства композитных покрытий значительно влияют способы формирования их органической полимерной матрицы и неорганической составляющей. С применением золь-гель метода формирования титаноксидного нанонаполнителя получены однородные стеклообразные (температура стеклования составляет  $54\text{--}108 \text{ }^\circ\text{C}$ ) эпоксидно-титаноксидные композиты и покрытия аминного отверждения (отвердитель Ancamine 2579; режим отверждения  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  – 24 часа,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  – 3 часа) и катионной полимеризации горячего и холодного

отверждения, содержащие в своем составе 1,2,3-бензотриазол. Композиты катионной полимеризации горячего отверждения получали в присутствии комплекса трифторида бора с бензиламином ( $\text{BF}_3 \cdot \text{БА}$ ; 100 °С – 1 час, 120 °С – 2 часа, 140 °С – 2 часа и 160 °С – 2 часа), а системы холодного отверждения – трифторида бора в диэтиленгликоле ( $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$ ; 20 °С – 5 суток). В случае использования аминных отвердителей первоначальное формирование эпоксидной полимерной матрицы проводили при комнатной температуре, затем повышали температуру с целью доотверждения образцов. Композиты и покрытия на их основе формировали двумя способами. Первый способ – *последовательное* формирование неорганического наполнителя и органической полимерной матрицы. При этом наноразмерные частицы  $\text{TiO}_2$  получали гидролитической поликонденсацией тетрабутоксидом титана, стабилизированного ледяной уксусной кислотой. Данный процесс проводили в органическом растворителе в присутствии кислотного катализатора (водного раствора  $\text{HNO}_3$ ). Полученный золь частиц диоксида титана вводили в эпоксидную смолу, в нее также добавляли раствор бензотриазола в этаноле или метилэтилкетоне. Смесь тщательно перемешивали и вакуумировали для удаления летучих компонентов, после чего в систему вводили катализатор полимеризации. Композицию наносили на подготовленную поверхность пластин алюминиевого сплава Д16, а затем отверждали при комнатной температуре или нагревании.

Второй способ заключается в том, что золь-гель синтез нанонаполнителя проводится непосредственно в реакционной смеси, состоящей из эпоксидной смолы и полиамина Apcamine 2579. При этом амин одновременно выполняет роль как отвердителя смолы, так и катализатора основной гидролитической поликонденсации ТБТ. Кроме того, установлено, что эпоксидные олигомеры и аминные отвердители содержат абсорбированную из воздуха влагу (до 1,2 масс. %) [13]. Это позволяет не вводить дополнительно воду в реакционную систему, поскольку такого количества влаги достаточно для начала гидролитической поликонденсации алкоксидного прекурсора, и проводить золь-гель синтез титаноксидного наполнителя непосредственно в компонентах органической составляющей (смеси эпоксидного олигомера и полиамина). Завершающие стадии гидролиза и поликонденсации тетрабутоксидом титана проходили уже в тонких пленочных образцах композитов или покрытиях за счет влаги воздуха. Такой подход к формированию композитов и покрытий в значительной степени упрощает процесс получения, исключив использование органического растворителя, стадии предварительного формирования золя и удаления летучих компонентов композиции. Второй способ далее по тексту будет называться *одновременным* формированием неорганической и органической составляющих композитов. В таком случае тетрабутоксид титана и аминный отвердитель вводятся непосредственно в эпоксидную смолу. Затем после тщательного перемешивания компонентов композиции проводят ее центрифугирование для удаления пузырьков воздуха, после чего композиция полностью готова к нанесению покрытия на поверхность сплава.

Потенциодинамические исследования защитных покрытий на основе эпоксидно-титановых композитов катионной полимеризации показали, что антикоррозионное сопротивление подложки ( $R_{\text{corr}}$ ) повышается до 4–70  $\text{кОм} \cdot \text{см}^2$ , а плотность тока коррозии снижается практически на три порядка. Эффективность антикоррозионной защиты сплава Д16 в случае использования метилэтилкетона при получении покрытий с последовательным формированием диоксида титана и эпоксидной полимерной матрицы составляет 95,9–99,6 %. При этом присутствие уже 0,5 масс. % БТА в составе

композитов заметно повышает защитные показатели всех изученных покрытий на их основе. При увеличении концентрации БТА до 1 масс. % в композитных покрытиях потенциал коррозии ( $E_{\text{согг}}$ ) становится заметно более электроположительным. Антикоррозионное сопротивление подложки, покрытой эпоксидно-титаноксидным композитом, достигает  $99 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ , а рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты – 99,7 % (табл. 1).

Таблица 1

Электрохимические характеристики покрытий на основе эпоксидно-титановых композитов катионной полимеризации (Ерорех 1510 /  $\text{BF}_3\cdot\text{БА}$ ); растворитель метилэтилкетон

$w(\text{TiO}_2)$ , масс. %	$w(\text{БТА})$ , масс. %	$E_{\text{согг}}$ , мВ	$R_{\text{согг}}$ , $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$	$I_{\text{согг}}$ , $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$	$\eta$ , %
Д16 без покрытия	0	-660	0,25	$1,00\cdot 10^{-4}$	—
0	0	-678	4,2	$6,03\cdot 10^{-6}$	94,0
0,5	0	-485	63	$3,98\cdot 10^{-7}$	99,6
1	0	-699	51	$4,90\cdot 10^{-7}$	99,1
	1*	-420	63	$3,98\cdot 10^{-7}$	99,6
1,5	0	-560	8,5	$2,95\cdot 10^{-6}$	97,0
	0,5	-498	70	$3,55\cdot 10^{-7}$	99,6
2	0	-660	17	$1,48\cdot 10^{-6}$	98,5
2,5	0,5	-682	20	$1,26\cdot 10^{-6}$	98,7
3	0	-658	6,1	$4,07\cdot 10^{-6}$	95,9
	0,5	-662	15	$1,68\cdot 10^{-6}$	98,3
2**	0,5	-687	99	$2,51\cdot 10^{-7}$	99,7

\* – БТА растворяли в растворителе;

\*\* – катализатор катионной полимеризации  $\text{BF}_3\cdot\text{ДЭГ}$

Следует отметить, что использование ингибитора коррозии металлов обеспечивает такие высокие электрохимические характеристики и в случае композитных покрытий холодного отверждения ( $\text{BF}_3\cdot\text{ДЭГ}$ ) (табл. 1), что важно с практической точки зрения. Такие покрытия наносятся и отверждаются при комнатной температуре без дополнительной термообработки. Однако особенностью таких композитных покрытий катионной полимеризации холодного отверждения является их высокая чувствительность к влаге воздуха и низкая температура стеклования. Такие недостатки могут быть исключены при использовании другого механизма формирования полимерной матрицы, в частности, поликонденсации эпоксидного олигомера с аминным отвердителем.

Как отмечалось выше, использование одновременного способа получения композитов позволяет формировать покрытия на поверхности алюминиевого сплава Д16 при комнатной температуре и с последующей кратковременной термообработкой. Исследования защитных свойств таких композитных покрытий аминного отверждения показали, что содержание неорганической составляющей – диоксида титана является важным влияющим фактором. После недельного выдерживания над 5 %-ым раствором  $\text{NaCl}$  при  $20\text{--}50^\circ\text{C}$  пластин с решетчатыми надрезами на защитном покрытии, содержащем до 2 масс. %  $\text{TiO}_2$ , его вид существенно изменяется в результате протекания коррозионных процессов: надрезы темнеют и появляются отслоения покрытия. При увеличении концентрации диоксида титана до 3 масс. % на образцах не проявляются указанные признаки коррозии (рис. 1 в).

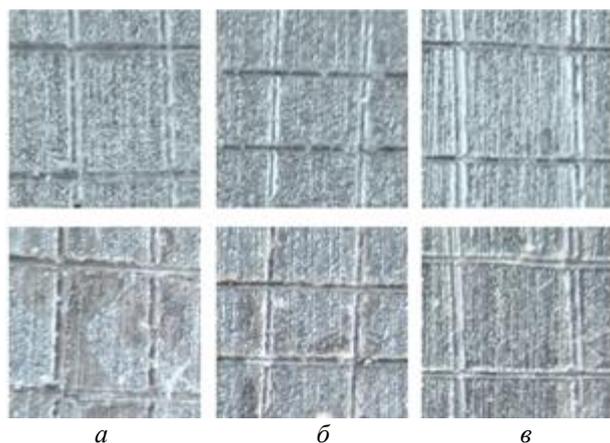


Рис. 1. Микрофотографии поверхности сплава Д16 с покрытиями, полученными одновременным формированием частиц наполнителя и эпоксида-аминной матрицы (ЭД-20 / Ancamine 2579), до и после климатических испытаний.  $w(\text{TiO}_2)$ : а – 1; б – 2; в – 3 масс. %;  $w(\text{БТА}) = 1$  масс. %

Изучено влияние способа получения эпоксидно-титаноксидных композитов на защитные свойства покрытий на их основе. Установлено, что композитные покрытия на поверхности алюминиевого сплава Д16, синтезированные при одновременном формировании неорганической и органической составляющих и содержащие 1,2,3-бензотриазол, проявляют лучшие антикоррозионные свойства по сравнению с аналогичными по составу покрытиями последовательного формирования. С увеличением концентрации  $\text{TiO}_2$  в таких системах уменьшается проявление коррозионных процессов на поверхности сплава с нанесенным покрытием (рис. 2).

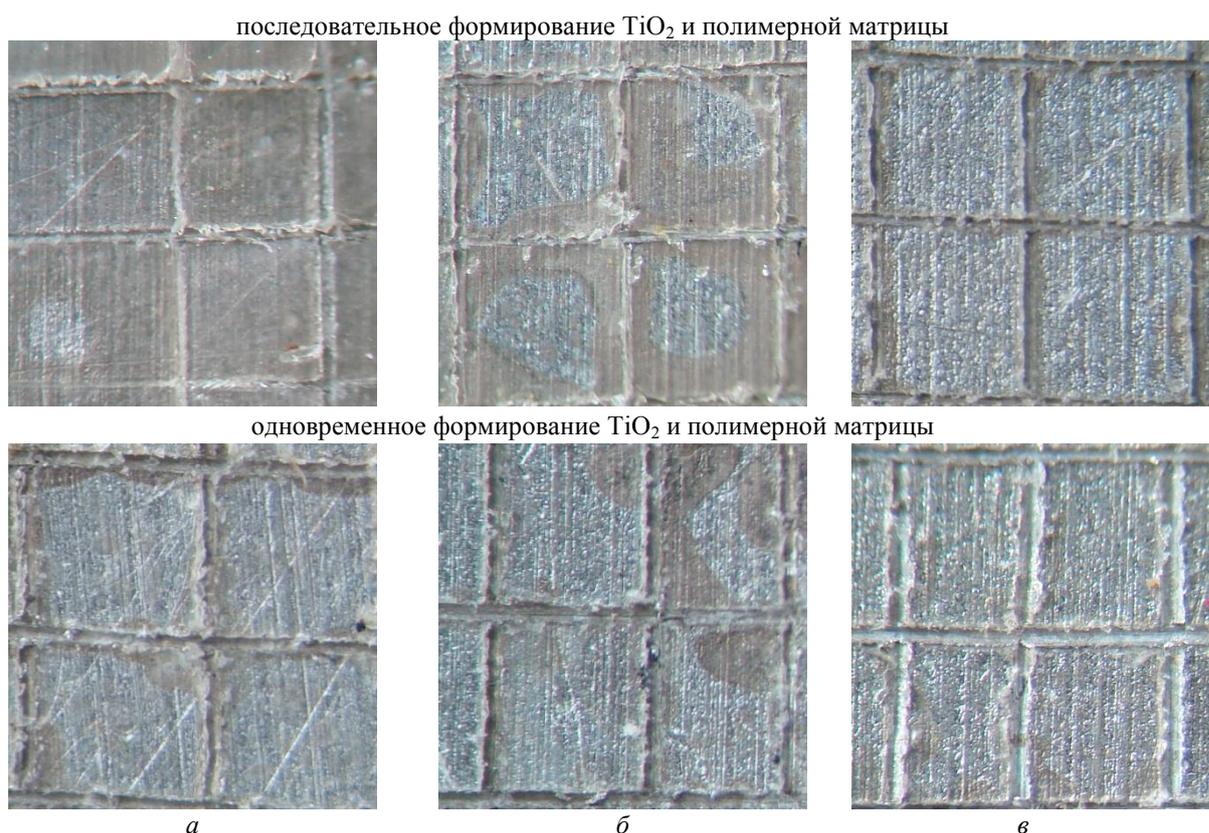


Рис. 2. Микрофотографии поверхности алюминиевого сплава Д16 с покрытиями (ЭД-20 / Ancamine 2579), содержащими 1 масс. % БТА, после климатических испытаний.  $w(\text{TiO}_2)$ : а – 0,5; б – 1; в – 1,5 масс. %

В условиях повышенной влажности и переменной температуры покрытия, полученные последовательным формированием и содержащие 0,5–1 масс. % наполнителя, обладают низкой устойчивостью: надрезы темнеют и покрытие

практически полностью отслаивается. С увеличением концентрации диоксида титана до 1,5 масс. % повреждения покрытия наблюдаются только вблизи линий решетчатых надрезов. При одновременном формировании эпоксидно-титаноксидного покрытия значительных отслоений нет, а при концентрации 1,5 масс. %  $\text{TiO}_2$  покрытие сохраняет целостность даже вблизи линии надреза.

Проведены электрохимические исследования эффективности антикоррозионной защиты алюминиевого сплава Д16 композитными покрытиями. Установлено, что эпоксидно-титаноксидные покрытия, полученные при одновременном формировании  $\text{TiO}_2$  и полимерной матрицы и содержащие ингибитор коррозии металлов, замедляют как катодные, так и анодные коррозионные процессы, при этом на кривых хорошо различима область пассивации плотности тока коррозии (рис. 3). Смещение потенциодинамической кривой в сторону меньших токов свидетельствует о способности 1,2,3-бензотриазола не только замедлять электрохимические процессы на металлических поверхностях, но и предотвращать их [14].

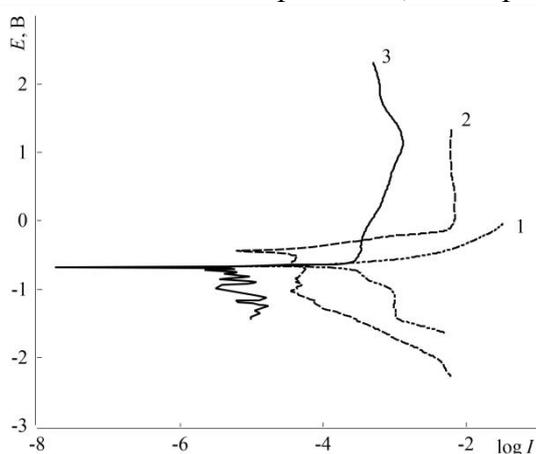


Рис. 3. Потенциодинамические кривые электрохимической коррозии непокрытого сплава Д16 (1), с композитными (ЭД-20 / Ancamine 2579) покрытиями (2, 3), содержащими 1 масс. % БТА.  $w(\text{TiO}_2)$ : 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1 масс. %

При нанесении повреждений на композитное покрытие, содержащее 1,2,3-бензотриазол, в виде X-образной царапины его высокие защитные свойства сохраняются. Антикоррозионное сопротивление подложки повышается, а плотность тока коррозии снижается на 2 порядка. При этом эффективность антикоррозионной защиты сплава композитным покрытием аминного отверждения достигает 93 % (табл. 2).

На рисунке 4 представлены фотографии поверхности алюминиевой подложки с повреждёнными композитными покрытиями, полученными при одновременном формировании диоксида титана и полимерной матрицы. Видно, что эпоксидно-титаноксидное покрытие, содержащее БТА, более эффективно ингибирует коррозионные

процессы: коррозионные разрушения вдоль разрезов на покрытиях менее выражены. Это можно объяснить тем, что при контакте коррозионных агентов с поврежденной поверхностью ингибитор коррозии металлов, удерживаемый высокоэнергетической поверхностью частиц титаноксидного нанонаполнителя, высвобождается и начинает выполнять свою защитную функцию.

Таблица 2

Электрохимические характеристики повреждённых покрытий на основе композитов, полученных при одновременном формировании частиц наполнителя и полимерной матрицы (ЭД-20 / Ancamine 2579) и содержащих 2 масс. %  $\text{TiO}_2$ .  $E_{\text{pit}}$  – потенциал питтинговой коррозии

$w(\text{БТА}), \text{ масс. \%}$	$E_{\text{сог}}, \text{ мВ}$	$E_{\text{пит}}, \text{ мВ}$	$R_{\text{сог}}, \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$	$I_{\text{сог}}, \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$	$\eta, \%$
Д16 без покрытия	-677	-677	0,04	$5,6 \cdot 10^{-4}$	–
0	-674	-525	3,1	$7,9 \cdot 10^{-6}$	92
1	-658	-644	3,5	$7,1 \cdot 10^{-6}$	93

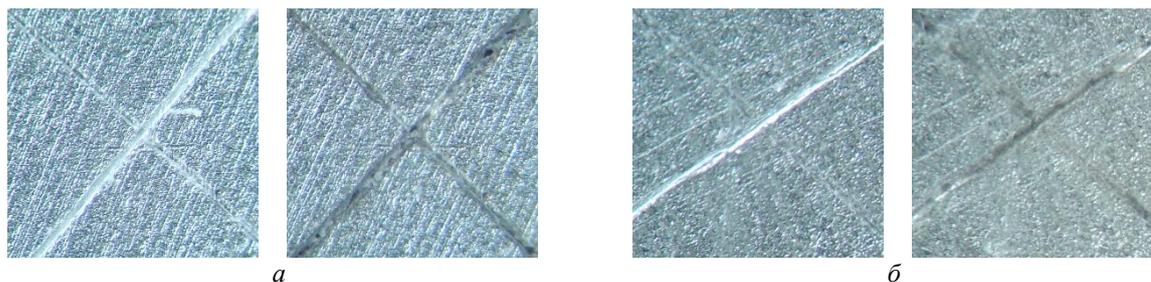


Рис. 4. Микрофотографии поверхности сплава Д16 с повреждёнными покрытиями (ЭД-20 / Ancamine 2579), содержащими 2 масс. %  $\text{TiO}_2$ , до и после электрохимических испытаний.  $w(\text{БТА})$ , масс. %: а – 0; б – 1

Как известно, ингибирующее действие бензотриазола заключается в формировании защитного слоя с его участием на металлической поверхности. Такой слой состоит из бензотриазола в молекулярной форме и его металлоорганических комплексов [15]. Авторы работы [16] предложили модель хемосорбции бензотриазола на поверхности меди: БТА быстро взаимодействует с  $\text{Cu}(0)$ , образуя тонкую защитную пленку в некорродированных областях, и взаимодействует с  $\text{Cu}(I)$ , образуя комплекс с  $\text{Cu}_2\text{O}$  в местах дефектов на подложке. Полимерподобная защитная пленка, содержащая азольные комплексы, образуется также на стальной поверхности из-за донорно-акцепторной связи неподеленной электронной пары на атомах азота азольного кольца и свободной d-орбитали атомов железа подложки [17]. Комплексные соединения катионов  $\text{Fe}(II)$  и азольсодержащие соединения часто являются полимерными из-за бидентатной природы азольного лиганда. Бензотриазол в комплексах с ионами железа действует как лиганд, становясь стабильным и мало растворимым в водных средах. Тонкая защитная пленка состава, например,  $[\text{Fe}^{II}(\text{БТА})_2]_n$ , образованная на поверхности сплавов, препятствует, прежде всего, анодной реакции. Пленка стабилизирует  $\text{Fe}(II)$ , предотвращая дальнейшее окисление металла.

Способ формирования титаноксидного нанонаполнителя, его концентрация и введение БТА оказывают влияние на параметры, связанные с топологической структурой эпоксидно-титаноксидных композитов, и на их устойчивость к термоокислительной деструкции. Проведенные термомеханические исследования композитов аминного отверждения показали, что при одновременном формировании неорганической и органической составляющих зависимость температуры стеклования ( $T_g$ ) композитов от концентрации диоксида титана проходит через минимум (табл. 3). Снижение температуры стеклования композитов при низких концентрациях  $\text{TiO}_2$  обусловлено избирательной адсорбцией одного из компонентов реакционной системы на поверхности частиц неорганического наполнителя. Подобный эффект наблюдали Rosso и Ye в работе [18], где было показано, что при формировании эпоксидных композитов аминного отверждения на поверхности наночастиц образуется обогащенный амином межфазный слой. В результате частицы наполнителя окружены пластифицированным слоем полимера. Кроме того, пластифицирующее влияние диоксида титана может быть обусловлено формированием, так называемого, экстра-свободного объема вблизи поверхности частиц наполнителя за счет присутствия адсорбированных продуктов золь-гель процесса – остаточной влаги и бутанола [19]. Об этом свидетельствует наблюдающееся увеличение выхода золь-фракции композитов с повышением содержания  $\text{TiO}_2$ . Дополнительное введение БТА в состав эпоксидно-титаноксидных композитов ожидаемо увеличивает количество экстрагируемых низкомолекулярных веществ.

Таблица 3

Зависимость значений температуры стеклования, температуры завершения перехода в высокоэластическое состояние и выхода золь-фракции полимера и композитов аминного отверждения (ЭД-20 / Ancamine 2579) от содержания  $TiO_2$  и способа формирования

$w(TiO_2)$ , масс. %	$T_g$ , °C	$T_e$ , °C	$W_{sol}$ , %	
			без БТА	1 масс. % БТА
0	108	121	3,5	3,9
одновременное формирование $TiO_2$ и полимерной матрицы				
0,5	107	131	4,2	5,2
1	94	124	3,3	5,5
1,5	95	127	4,5	5,4
2	91	129	5,5	6,0
2,5	101	132	5,8	6,0
3	108	134	6,0	6,2
последовательное формирование $TiO_2$ и полимерной матрицы				
0,5	76	94	3,4	4,2
1	83	112	4,1	4,1
1,5	85	119	4,3	5,1

Пластифицирующее влияние оксидного нанонаполнителя на межфазный поверхностный слой в композитах приведет к снижению хрупкости получаемых пленочных покрытий и повышению их устойчивости к растрескиванию, а также улучшению адгезионных свойств. Таким образом, введение диоксида титана в состав эпоксидных композитов посредством его золь-гель синтеза положительно отразится на физико-механических свойствах композитных материалов.

При концентрациях наполнителя более 2 масс. % проявляется эффект армирования полимерной матрицы частицами нанонаполнителя: температура стеклования композитов повышается (см. табл. 3). Это связано с формированием трехмерного кластера из титаноксидных частиц, который является своеобразным каркасом в эпоксидной матрице. Наложение двух противоположных эффектов (пластификация у межфазной поверхности наполнитель / матрица, которая приводит к нарушению топологической структуры композитов, и армирование полимерной сетки пространственным кластером оксидного наполнителя) наблюдали в эпоксидных композитах ангидридного отверждения, содержащих полисилоксановый нанонаполнитель [20]. При этом температура завершения перехода в высокоэластическое состояние композитов ( $T_e$ ) во всем изученном диапазоне концентраций оксидного наполнителя в целом повышается. Экстремальная зависимость температуры стеклования композитов от концентрации диоксида титана установлена и в случае последовательного формирования  $TiO_2$  и эпоксидно-аминной матрицы. При этом проявление армирующего влияния титаноксидных частиц наблюдается при меньших концентрациях (см. табл. 3).

Изучена устойчивость плёночных образцов эпоксидно-титановых композитов к высокотемпературному окислению кислородом. Установлено, что введение титаноксидного наполнителя в состав композитов меняет вид кинетических кривых поглощения кислорода: появляется период индукции ( $\tau$ ), после завершения которого скорость окисления снижается (рис. 5). Продолжительность периода индукции окисления композитов, полученных при последовательном формировании нанонаполнителя и полимерной матрицы, составила 16–32 минуты в зависимости от концентрации  $TiO_2$ . Максимальная скорость поглощения кислорода композитами в 5–7 раз ниже, чем ненаполненным полимером. При этом концентрационная зависимость

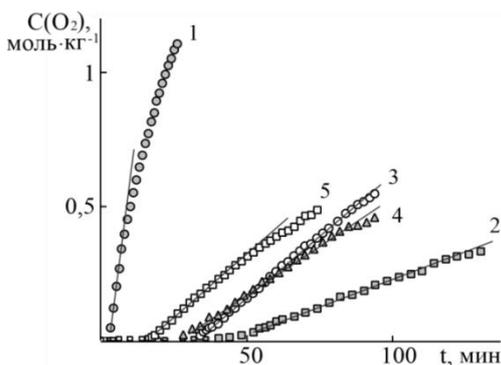


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода плёночными образцами полимера и эпоксидно-титановых композитов катионной полимеризации (Еронех 1510 /  $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$ ).  $w(\text{TiO}_2)$ : 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 2,5 масс. %;  $w(\text{БТА}) = 0,5$  масс. %

$V_{\text{ox}}$  нелинейная: с повышением содержания диоксида титана до 2,5 масс. % скорость несколько увеличивается (табл. 4).

Известно, что соединения металлов переменной валентности, в частности, оксиды, могут не только разрушать гидропероксиды (первичные продукты окисления полимеров) с образованием молекулярных продуктов, но и обрывать кинетические цепи окисления, взаимодействуя с радикалами [21]. В результате этого, в системе снижается концентрация радикалов, способных продолжать цепной окислительный процесс. При этом ингибирующее действие соединений металлов определяется непосредственным окружением атома металла, в частности, наличием ОН-групп на поверхности частиц  $\text{TiO}_2$ , полученных золь-гель технологией [22].

Таблица 4  
Зависимость периода индукции, максимальной скорости окисления и скорости потери массы композитов катионной полимеризации (Еронех 1510) от концентрации диоксида титана;

$w(\text{БТА}) = 0,5$  масс. %;  $T = 180$  °С

$w(\text{TiO}_2)$ , масс. %	$\tau$ , мин	$V_{\text{ox}} \cdot 10^4$ , моль·кг <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$V_{\text{mass}} \cdot 10^7$ , г·с <sup>-1</sup>	
			$\text{BF}_3 \cdot \text{БА}$	$\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$
0	0	8,71	1,6	1,8
0,5	32	7,02	1,4	0,8
1	28	1,64	1,4	1,3
1,5	25	1,29	1,7	1,4
2	25	1,31	2,0	1,8
2,5	16	1,58	3,0	2,0

Ингибирующее влияние диоксида титана на процесс высокотемпературного окисления эпоксидных композитов наблюдается также в случае систем аминного отверждения, полученных при одновременном формировании наполнителя и органической полимерной матрицы. Во всем изученном диапазоне концентраций  $\text{TiO}_2$  максимальная скорость поглощения кислорода снижается, а период индукции увеличивается, достигая 25 минут (табл. 5).

Таблица 5  
Зависимость периода индукции, максимальной скорости окисления и скорости потери массы эпоксидного полимера и титаноксидных композитов аминного отверждения (ЭД-20 / Ancamine 2579) при одновременном формировании  $\text{TiO}_2$  и органической матрицы от содержания диоксида титана;  $T = 180$  °С

$w(\text{TiO}_2)$ , масс. %	$\tau$ , мин	$V_{\text{ox}} \cdot 10^4$ , моль·кг <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$V_{\text{mass}} \cdot 10^8$ , г·с <sup>-1</sup>	$V_{\text{mass}}^* \cdot 10^8$ , г·с <sup>-1</sup>
0	0	1,4	10	11
0,5	4	1,2	7,5	7,9
1	6	1,3	6,3	4,8
1,5	9	1,2	6,1	4,8
2	10	1,1	6,0	5,1
2,5	8	1,2	5,8	5,7
3	11	0,9	6,1	6,6
5	20	0,7	4,7	–
10	25	0,6	4,8	–

\* – в присутствии 1 масс. % бензотриазола

Ингибирование окислительных процессов неорганическим наполнителем приводит к замедлению высокотемпературной деградации композитов в изотермических условиях (180 °С) в среде кислорода воздуха. Композиты катионной полимеризации, полученные при последовательном формировании диоксида титана и эпоксидной полимерной матрицы и содержащие 0,5–1,5 масс. %  $\text{TiO}_2$ , являются более термостабильными по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером (см. табл. 4). При более высоких концентрациях наполнителя скорость потери массы образцов, возрастает (рис. 6), что можно объяснить пластифицирующим влиянием оксидного нанонаполнителя на межфазный поверхностный слой в композитах и образованием низкомолекулярных продуктов гидролитической поликонденсации алкоксида титана.

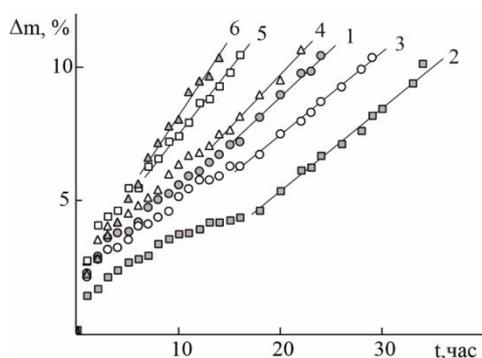


Рис. 6. Кинетические кривые потери массы ( $\Delta m$ ) полимера и композитов катионной полимеризации (Eponex 1510 /  $\text{BF}_3 \cdot \text{BA}$ ) при изотермическом их старении (180 °С); растворитель – этанол.  $w(\text{TiO}_2)$ : 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 2,5; 6 – 3 масс. %

Устойчивость композитов аминного отверждения, полученных при одновременном формировании  $\text{TiO}_2$  и полимерной матрицы, к термоокислительной деградации также зависит от концентрации неорганического наполнителя. Скорость потери массы образцов, содержащих 0,5–10 масс. % диоксида титана, в изотермических условиях снижается в 2 и более раза (см. табл. 5). Введение в эпоксидную полимерную матрицу ингибитора коррозии металлов оказывает положительное влияние на термостойкость композитов только в присутствии небольших концентраций диоксида титана, и причина его на данный момент не ясна. В целом композиты аминного отверждения (ЭД-20 / Ancamine 2579) имеют более высокую термостабильность по сравнению с композитами катионной полимеризации (Eponex 1510 /  $\text{BF}_3 \cdot \text{BA}$  и Eponex 1510 /  $\text{BF}_3 \cdot \text{ДЭГ}$ ): скорость потери их массы составляет  $(4,8\text{--}7,9) \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Выводы.** Проведены исследования антикоррозионных свойств эпоксидно-титаноксидных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16. Установлено, что покрытия катионной полимеризации, полученные при последовательном формировании органической полимерной матрицы и неорганического нанонаполнителя, повышают антикоррозионное сопротивление исследуемых образцов от 0,25 до  $70 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ . Плотность тока коррозии снижается практически на три порядка при использовании покрытий как горячего, так и холодного отверждения. Такие покрытия обеспечивают 95,9–99,6 %-ую эффективность антикоррозионной защиты сплава Д16. Дополнительное введение 0,5–1 масс. % 1,2,3-бензотриазола в состав композитных покрытий катионной полимеризации повышает их защитные свойства – антикоррозионное сопротивление подложки достигает  $99 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ . Наиболее высокие значения эффективности защиты наблюдаются при концентрациях диоксида титана до 2 масс. %.

Одновременное формирование эпоксидной составляющей и титаноксидного наполнителя позволяет получать покрытия с широким концентрационным диапазоном  $\text{TiO}_2$ , без использования органического растворителя. Эпоксидно-титановые покрытия аминного отверждения, полученные таким способом, являются более устойчивыми к действию агрессивных сред по сравнению с покрытиями, полученными последовательным формированием матрицы и диоксида титана. Покрытия аминного

отверждения, содержащие бензотриазол, сохраняют высокую эффективность антикоррозионной защиты даже после нанесения на них решетчатых надрезов.

Исучено влияние концентрации титаноксидного нанонаполнителя на свойства композитов, связанные с их топологической структурой. Установлено наложение двух эффектов: пластификации полимерной составляющей композитов в области межфазной поверхности наполнитель / полимер и армирования полимерной матрицы наполнителем при концентрациях  $\text{TiO}_2$  при 1,5–2 масс. % и выше. Дополнительное введение бензотриазола в состав композитов практически не оказывает влияние на топологическую структуру полимерного связующего.

Введение неорганического нанонаполнителя в состав эпоксидно-титаноксидных композитов повышает их устойчивость к термоокислительной деструкции. Синтезированный *in situ* неорганический наполнитель оказывает ингибирующее действие на процесс термоокислительной деструкции: появляется период индукции окисления, многократно снижается скорость поглощения кислорода, а также замедляется потеря массы образцов при изотермическом высокотемпературном старении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Составы ингибиторов коррозии для различных сред [Текст] / А. Р. Фархутдинова, Н. И. Мукалдисов, А. А. Елпидинский, А. А. Гречухина // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 4. – С. 272–276.
2. Hybrid organoceramic corrosion protection coatings with encapsulated organic corrosion inhibitors [Text] / A. N. Khramov, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, M. S. Donley // Thin Solid Films. – 2004. – No 447 – P. 549–557.
3. Yasakau, K. A Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024 [Text] / K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, O. V. Karavai, M. G. S. Ferreira // Prog. Org. Coat. – 2008. – No 63. – P. 352–361.
4. Electrochemical studies of 1,2,3-Benzotriazole inhibitor for acrylic-based coating in different acidic media systems [Text] / S. Ammar [et al.] // J. Polym. Res. – 2020. – Vol. 27:142. – 9 p. – URL: <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02130-4>
5. Действие 9-аминоакридина, бензотриазола, олеата калия на анодное растворение и пассивацию свинца в растворе сульфата натрия [Текст] / В. В. Экилик, К. С. Тихомирова, А. Г. Бережная, П. П. Капустин // Вектор науки ТГУ. – 2013. – № 1. – С. 79–82.
6. Effect of benzotriazole on corrosion inhibition of copper under flow conditions [Text] / P. F. Khan [et al.] // J. Environ.l Chem. Eng. – 2014. – 33 p. – URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.005>
7. Characterization of a “Smart” Hybrid Varnish Electrospun Nylon Benzotriazole Copper Corrosion Protection Coating [Text] / C. Menchaca [et al.] // Int. J. Corros. – 2012. – Article ID 925958. – 10 p. – DOI:10.1155/2012/925958
8. Zheludkevich M. L. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals [Text] / M. L. Zheludkevich, I. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – Vol. 15. – P. 5099–5111. – URL: <https://doi.org/10.1039/B419153F>
9. Parashar, M. Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications [Text] / M. Parashar, V. K. Shukla, R. Singh // J. Mater. Science: Materials in Electronics.– 2020. – Vol. 31. – P. 3729–3749.
10. Effect of Reaction Conditions on the Structure of Interpenetrating Polymer Networks. V. The influence of a high energy surface on curing of epoxy-allylic interpenetrating net-works / V. M. Mikhalechuk, Y. S. Lipatov, V. F. Stroganov, E. M. Yagund // Polym. Networks Blends. – 1997. – Vol. 7, No 4. – P. 133-137.
11. Сайфутдинова, М. В. Влияние ингибитора коррозии металлов на защитные свойства эпоксидных композитов [Текст] / М. В. Сайфутдинова, Р. И. Лыга, В. М. Михальчук // Новые химические технологии, защитные и специальные покрытия: производство и применение: сборник статей Международной научно-технической конференции. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2016. – С. 51–54.
12. Evans, U. R. The Corrosion and Oxidation of Metals [Text] / U. R. Evans // First Supplementary Volume, St. Martin’s Press, New York. – 1968. – 488 p.

13. Лыга, Р. И. Формирование нанокompозитов на основе эпоксидных смол и тетраэтоксисилана [Текст] / Р. И. Лыга, В. М. Михальчук, Т. Г. Тюрин // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2020. – № 3–4. – С. 48–57.
14. Tromans, D. Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions [Text] / D. Tromans, R-H. Sun // Corrosion with Polyaniline Primers. Prog. Org. Coat. – 1998. – Vol. 33, No 1. – P. 20–27.
15. Kokalj, A. Ab initio modeling of the bonding of benzotriazole corrosion inhibitor to reduced and oxidized copper surfaces [Text] / A. Kokalj // Faraday Discuss. – 2015. – Vol. 180. – P. 415–438. – DOI: 10.1039/c4fd00257a
16. Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers [Text] / Zh. Chen [et al.] // Corrosion Science. – 2012. – Vol. 65. – P. 214–222.
17. Thin Benzotriazole Films for Inhibition of Carbon Steel Corrosion in Neutral Electrolytes [Text] / M. Petrunin [et al.] // Coat. – 2020. – Vol. 10, No 362. – 11 p. – URL: <https://doi:10.3390/coatings10040362>
18. Rosso, P. Epoxy/silica nanocomposites: nanoparticle-induced cure kinetics and microstructure / P. Rosso, L. Ye // Macromol. Rapid Commun. – 2007. – Vol. 28, No 1. – P. 121–126.
19. Glass transition and relaxation behavior of epoxy nano-composites / Y. Sun, Zh. Zhang, K.-S. Moon, C.P. Wong // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. – 2004. – Vol. 42, No 1. – P. 3849–3858.
20. Вязкоупругие и деформационно-прочностные свойства эпоксидно-силоксановых композитов на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 / С. В. Жильцова и др. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 5. – С. 12–18.
21. Osawa, Z. Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials/ Z. Osawa, T. Morota, K. Hatanaka // Polym. Degrad. Stab. – 1988. – Vol. 20. – P. 203–236.
22. Bondioli, F. Poly (methyl methacrylate)-TiO<sub>2</sub> nanocomposite obtained by non-hydrolytic sol-gel synthesis [Text] / F. Bondioli, M. Messori, D. Morselli // Appl. Polym. Sci. – 2011. – Vol. 122, No 3. – P. 1792–1799.

Поступила в редакцию 21.12.2020 г.

## COMPOSITE EPOXY-TITANIA COATINGS FOR ANTI-CORROSION PROTECTION OF D16 ALUMINUM ALLOY

**R.I. Lyga, V.M. Mikhal'chuk**

Anticorrosive properties of coatings based on dicyclohexylolpropane diglycidyl ether and ED-20 resin, as well as titanium tetrabutoxide and metals corrosion inhibitor, 1,2,3-benzotriazole, were studied. Titanium dioxide in an amount of 0.5–10 wt. % was formed in situ by the sol-gel method. Composites obtained by sequential formation of a polymer matrix and a nanofiller increase the anticorrosion resistance of the samples to 70 kΩ·cm<sup>2</sup>. The additional introduction of benzotriazole into the composition of the composite coatings provides the anticorrosive resistance of the substrate equal to 99 kΩ·cm<sup>2</sup>. The effectiveness of anti-corrosion protection of alloy D16 by such coatings was more than 99 %. Coatings obtained with the simultaneous formation of polymer and TiO<sub>2</sub> and containing benzotriazole retain high efficiency of anti-corrosion protection even after application of lattice cuts to them. At the same time, titanium dioxide has an inhibitory effect on the process of thermal oxidative destruction of composites.

**Keywords:** anti-corrosion composite coatings; metals corrosion inhibitor; sol-gel method; titanium dioxide; epoxy resin.

**Лыга Рита Ивановна**

кандидат химических наук;  
доцент кафедры физической химии,  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк, ДНР.  
E-mail: lygarita@mail.ru

**Lyga Rita Ivanovna**

Candidate of Chemical Sciences,  
Assistant Professor at the Department of Physical  
Chemistry, SEI HPE Donetsk National University,  
Donetsk, DPR.

**Михальчук Владимир Михайлович**

доктор химических наук, профессор;  
заведующий кафедрой физической химии,  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк, ДНР.  
E-mail: vmikhal@gmail.com

**Mikhal'chuk Vladimir Mihaylovich**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the  
Department of Physical Chemistry, SEI HPE Donetsk  
National University, Donetsk, DPR.

УДК 541.127-128:546.215:546.264:547.379.1

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА  
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ВОДА – АЦЕТОНИТРИЛ**© 2021. *А.К. Любимова, В.Л. Лобачев, Т.В. Безбожная*

Изучена кинетика окисления диэтилсульфида ( $\text{Et}_2\text{S}$ ) пероксидом водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в водных растворах ацетонитрила ( $\text{MeCN}$ ). Установлено, что порядок реакции по субстрату зависит от pH и изменяется от первого при  $\text{pH} = 8.06$  до близкого к нулевому при  $\text{pH} = 11.02$ . Начальные скорости убывали  $\text{Et}_2\text{S}$  растут с увеличением pH и линейно зависят от концентраций гидропероксид-аниона ( $\text{HO}_2^-$ ) и  $\text{MeCN}$ . Предполагается, что реакция включает промежуточное образование пероксиимидата при взаимодействии  $\text{HO}_2^-$  с  $\text{MeCN}$  в медленной стадии, который далее быстро окисляет  $\text{Et}_2\text{S}$ .

**Ключевые слова:** диэтилсульфид; пероксид водорода; ацетонитрил; окисление; кинетика.

**Введение.** Поиск новых систем для реакций быстрого и селективного окисления органических сульфидов ( $\text{RSR}'$ ), широко используемых для разложения активных компонентов пестицидов и отравляющих веществ [1], обессеривания углеводородного сырья и топлив [2], синтеза сульфонов и сульфоксидов [3], включает решение двух основных задач: поиск новых эффективных, отвечающих требованиям «зеленой» химии окислителей и выбор растворителей, позволяющих существенно повысить растворимость зачастую практически нерастворимых в воде сульфидов.

Среди многочисленных окислителей [4], используемых для окисления  $\text{RSR}'$ , наиболее экологически чистым и дешевым является пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), который, однако имеет низкую активность в окислении сульфидов, что требует его специфической активации. Одним из путей активации  $\text{H}_2\text{O}_2$  является его превращение в пероксиокислоты с использованием таких активаторов как бикарбонаты [5, 6], бораты [7–10], молибдаты [11], силикаты [12], нитриты [13, 14] и других соединений [4].

Для повышения растворимости сульфидов часто используют водно-спиртовые смеси [5, 6, 10], позволяющие существенно повысить их растворимость и соответственно скорость их окисления.

В этом плане особый интерес могут представлять растворы вода/ацетонитрил ( $\text{MeCN}$ ). Использование смеси  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  должно приводить к увеличению растворимости  $\text{RSR}'$ . Кроме того, известно, что в щелочных средах нитрилы ( $\text{RCN}$ ) взаимодействуют с  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием короткоживущих пероксиимидных кислот  $\text{RC}(\text{O}_2\text{H})=\text{NH}_2$  или пероксиимидатов  $\text{RC}(\text{O}_2\text{H})=\text{NH}^-$  [15–17], которые эффективно окисляют алкены в эпоксины [18], амины в N-оксиды [15] и сульфиды в сульфоксиды и сульфоны [16, 17], а в реакции с  $\text{H}_2\text{O}_2$  образуют амиды.

Окисление арилметилсульфидов ( $\text{ArSMe}$ ) пероксидом водорода в присутствии  $\text{MeCN}$  было изучено в растворах метанол –  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [16] и в водных растворах  $\text{NaOH}$  (0.001–0.002 М) при  $[\text{H}_2\text{O}_2] \gg [\text{NaOH}]$  [17]. В последней системе скорость окисления тиоанизола не зависит от концентрации субстрата (нулевой порядок по  $\text{ArSMe}$ ), но линейно зависит от  $[\text{HO}_2^-]$  и  $[\text{MeCN}]$ . Кинетические данные были интерпретированы в рамках механизма, включающего образование в медленной стадии пероксиимидата (или пероксиимидной кислоты) и его быстрых конкурентных реакций с  $\text{ArSMe}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием сульфоксида и амида соответственно [17].

Целью настоящей работы было установление механизма реакции и природы активной частицы в процессе окисления диэтилсульфида системой  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MeCN}$ . Для

этого было проведено исследование зависимости начальных скоростей реакций  $\text{Et}_2\text{S}$  с пероксидом водорода от кислотности среды в широком диапазоне изменения рН и от концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{MeCN}$ .

**Экспериментальная часть.** Диэтилсульфид синтезировали по методике [19]. Для приготовления рабочих растворов использовали бидистиллированную воду, 30 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (“х. ч.”) и  $\text{NaOH}$  (“х. ч.”). Ацетонитрил очищали по методике [20].

Кинетику окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  в системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  изучали кинетическим распределительным методом [21] по убыли субстрата в газовой фазе при  $[\text{MeCN}] \gg [\text{H}_2\text{O}_2] \gg [\text{Et}_2\text{S}]$ . Рабочие растворы готовили непосредственно перед кинетическими измерениями. В газовую (воздушную) фазу термостатируемого встряхиваемого реактора типа «каталитическая утка» (полный объем  $V = 62.3 \text{ см}^3$ ) вводили смесь паров  $\text{Et}_2\text{S}$  и толуола, стабильного в условиях реакции и используемого в качестве внутреннего стандарта. В определенные промежутки времени пробы газовой фазы ( $0.1 \text{ см}^3$ ) отбирали стеклянным шприцем через отверстие в пробке реактора, закрытое резиновой и тефлоновой прокладками. За изменением концентрации субстрата в газовой фазе следили с помощью ГЖХ (хроматограф ЛХМ-80, детектор пламенно-ионизационный, колонка 2 м, неподвижная фаза 5 % SE-30 на носителе Chromaton N-AW).

Большая частота встряхивания реактора ( $500 \text{ мин}^{-1}$ ) позволяет исключить диффузионные осложнения, связанные с массопереносом  $\text{Et}_2\text{S}$  из газовой фазы в раствор.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно данным [6], реакция окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в воде имеет первый порядок как по  $\text{Et}_2\text{S}$ , так и по  $\text{H}_2\text{O}_2$  в области изменения рН от 9 до 12. В растворах  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  порядок реакции по субстрату ( $n$ ) зависит от рН и изменяется от первого при рН = 8.06 до близкого к нулевому при рН = 11.02 (табл. 1).

Таблица 1

Зависимости начальных скоростей ( $W^{\text{MeCN}}$ ) окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  и порядка реакции по субстрату ( $n$ ) от рН среды в растворах  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ ; вклады маршрутов реакций с пероксидом водорода ( $W^{\text{PH}}$ )<sup>а</sup> и пероксиимидатом ( $W^{\text{PI}}$ )<sup>б</sup> при  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.006 \text{ М}$  ( $[\text{MeCN}] = 0.19 \text{ М}$  (1 об %),  $N^S = 8.4 \times 10^{-7} \text{ моль}$ , объем реактора  $V = 62.2 \text{ мл}$ ,  $\lambda = 2.12$ ;  $\alpha = 0.06$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

рН	$W^{\text{MeCN}} \times 10^9, \text{ М}\cdot\text{с}^{-1}$	$n$	$W^{\text{PH}} \times 10^9, \text{ М}\cdot\text{с}^{-1}$	$W^{\text{PI}} \times 10^9, \text{ М}\cdot\text{с}^{-1}$	$[\text{HOO}^-] \times 10^4, \text{ М}$	$W^{\text{PI}}/[\text{HOO}^-][\text{MeCN}] \times 10^4, \text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
8.06	5.8	1.0	5.8	0	0.0434	0
8.63	5.9	0.95	5.8	0.1	0.161	0.32
9.08	6.7	0.54	5.8	0.90	0.451	1.1
9.49	8.4	0.30	5.8	2.6	1.147	1.2
9.97	13	0.25	5.7	7.3	3.34	1.2
10.0	14	0.21	5.6	8.4	3.57	1.2
10.5	29	0.15	5.3	24	9.98	1.3
11.02	60	0.10	4.4	56	23.9	1.2

а. Расчет по уравнению (1) при  $k^{\text{HOOH}} = 2.7 \times 10^{-2} \text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $k^{\text{HOO}} = 0.41 \times 10^{-2} \text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $\text{p}K_a = 11.5$  [6].

б.  $W^{\text{PI}} = W^{\text{MeCN}} - W^{\text{PH}}$ .

Скорость убыли  $\text{Et}_2\text{S}$  из газовой фазы в системе  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$  при постоянном значении рН линейно растет с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  (табл. 2), при этом порядок реакции по субстрату в пределах точности измерений практически не изменяется. Скорость реакции также линейно растет с увеличением концентрации  $\text{MeCN}$ , а порядок реакции по  $\text{Et}_2\text{S}$  не зависит от  $[\text{MeCN}]$  (табл. 3).

Таблица 2

Зависимости начальных скоростей ( $W^{\text{MeCN}}$ ) окисления Et<sub>2</sub>S и порядка реакции по субстрату ( $n$ ) от концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворах H<sub>2</sub>O/MeCN при pH 10; вклады маршрутов  $W^{\text{PH}}$  и  $W^{\text{PI}}$  (условия см. табл.1)

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] × 10 <sup>3</sup> , М	$W^{\text{MeCN}} \times 10^9$ , М с <sup>-1</sup>	$n$	$W^{\text{PH}} \times 10^9$ , М с <sup>-1</sup>	$W^{\text{PI}} \times 10^9$ , М·с <sup>-1</sup>	[HOO <sup>-</sup> ] × 10 <sup>4</sup> , М	$W^{\text{PI}}/[\text{HOO}^-][\text{CH}_3\text{CN}] \times 10^4$ , М <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
3	6.9	0.28	2.8	4.1	1.79	1.2
5	12	0.33	4.7	7.3	2.98	1.3
6	14	0.21	5.6	8.4	3.57	1.2
7	17	0.21	6.6	10	4.17	1,3
9	21	0.19	8.5	13	5.36	1.2

Таблица 3.

Зависимости начальных скоростей ( $W^{\text{MeCN}}$ ) и порядка реакции по субстрату ( $n$ ) от концентрации MeCN для окисления Et<sub>2</sub>S пероксидом водорода при [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.006 М, pH 10; вклады маршрутов реакций  $W^{\text{PH}}$  и  $W^{\text{PI}}$  (условия см. табл.1)

[MeCN], об %	[MeCN], М	$W^{\text{MeCN}} \times 10^{-9}$ , М с <sup>-1</sup>	$n$	$W^{\text{PI}} \times 10^9$ , М·с <sup>-1</sup> а	$W^{\text{PI}}/[\text{HOO}^-] \times 10^5$ , с <sup>-1</sup> б	$W^{\text{PI}}/[\text{HOO}^-][\text{MeCN}] \times 10^4$ , М <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
0,5	0.095	10	0.26	4.4	1.2	1.3
1.0	0.19	14	0.21	8.4	2.4	1.2
1,5	0.29	19	0.22	13	3.8	1.3
2.0	0.38	21	0.25	15	4.3	1.1
2,5	0.48	26	0.24	20	5.7	1.2
5.0	0.95	47	0.22	41	12	1.2

а.  $W^{\text{PI}} = W^{\text{MeCN}} - W^{\text{PH}}$  при  $W^{\text{PH}} = 5.6 \times 10^{-9}$  М с<sup>-1</sup>.

б. [HOO<sup>-</sup>] =  $3.57 \times 10^{-4}$  М.

Поэтому для анализа кинетических данных в растворах H<sub>2</sub>O/MeCN при различных условиях и сравнения их с данными по окислению Et<sub>2</sub>S пероксидом водорода в воде мы использовали значения начальных скоростей реакции.

**Влияние кислотности среды на скорость окисления Et<sub>2</sub>S.** По данным [6], в водных растворах в области pH 8–12 окисление Et<sub>2</sub>S пероксидом водорода (PH) протекает по двум параллельным маршрутам: с участием HOON и HOO<sup>-</sup>. В этом случае зависимость начальной скорости убыли диэтилсульфида ( $W^{\text{PH}}$ ) от кислотности имеет вид:

$$W^{\text{PH}} = W^{\text{HOON}} + W^{\text{HOO}} = \left( \frac{k^{\text{HOON}}[\text{H}^+] + k^{\text{HOO}}K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \right) [\text{PH}]_0 [\text{Et}_2\text{S}]_0, \quad (1)$$

где [PH]<sub>0</sub> и [Et<sub>2</sub>S]<sub>0</sub> – начальные концентрации пероксида водорода и диэтилсульфида в растворе соответственно;  $K_a$  – константа кислотной ионизации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Зависимость начальных скоростей окисления Et<sub>2</sub>S в воде ( $W^{\text{PH}}$ ), рассчитанных по данным [6], хорошо описывается уравнением (1) при значениях параметров  $k^{\text{HOON}} = 2.7 \times 10^{-2}$  М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>,  $k^{\text{HOO}} = 0.41 \times 10^{-2}$  М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> и  $pK_a = 11.5$  (рис. 1, линия 1).

В отличие от водных растворов, скорость реакции в смеси H<sub>2</sub>O/MeCN (1 об. %) экспоненциально растет с уменьшением кислотности (рис. 1, линия 2) и при pH 11 более чем в 10 раз превышает скорость окисления в воде (табл. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что в этой системе с ростом pH возрастает концентрация активных частиц, участвующих в окислении Et<sub>2</sub>S. Отметим, что при pH 8–9 скорость



В литературе нет однозначных данных о характере первой стадии реакции (10) и степени протонирования интермедиата **PI** [17]. В работах [16, 17], посвященных изучению ArSMe, полагают, что эта стадия является медленной (возможно обратимой), но неравновесной. В то же время, по данным [15], константы равновесия ( $K = k_f/k_{-f}$ )  $\times 10^4$ , определенные спектофотометрическим методом в фосфатном буфере (рН 7), равны 2.0, 3.3 и 5.2  $M^{-1}$  при 20, 30 и 40 °С соответственно.

Для механизма (I) с быстрым равновесным образованием пероксиимидата скорость убыли  $Et_2S$  должна описываться уравнением

$$W^{PI} = Kk_s[MeCN][HOO][Et_2S]_0 = \frac{KK_a k_s [MeCN][PH]_0 [Et_2S]_0}{K_a + [H^+]}. \quad (2)$$

Согласно уравнению (11), в случае, когда стадия образования пероксиимидата является равновесной, скорость убыли диэтилсульфида, в отличие от экспериментальных данных, должна следовать первому порядку по субстрату во всей области рН.

Рассмотрим механизм реакции (I) с обратимым, но неравновесным образованием пероксиимидата. В предположении о стационарности концентрации интермедиата **PI** наблюдаемая начальная скорость убыли  $Et_2S$  описывается уравнением

$$W^{PI} = \frac{k_f k_s [MeCN][HOO][Et_2S]_0}{k_{-f} + k_s [Et_2S]_0 + k_R [PH]_0}. \quad (3)$$

Если предположить, что  $k_{-f} \ll k_s [Et_2S] \gg k_R [PH]_0$ , то выражение для начальной скорости окисления  $Et_2S$  пероксиимидатом в изученной области рН имеет вид:

$$W^{PI} = k_f [MeCN][HOO^-]. \quad (4)$$

То есть медленной стадией реакции является взаимодействие ацетонитрила с гидропероксид-анионом с образованием пероксимида **PI**, а скорость убыли  $Et_2S$  следует нулевому порядку по субстрату. Постоянство значений  $W^{PI}/[MeCN][HOO^-]$  в изученной области рН согласуется с этим предположением и данными работы [16], в которой было найдено, что  $k_s \gg k_R \gg k_{-f}$ .

**Реакционная способность пероксиимидатов.** Реакции RSR' с  $H_2O_2$ , пероксимуравьиной, пероксиуксусной, пероксиазотистой кислотами и с пероксосульфат-анионом [14], пероксокарбонат-анионом, моно- и дипероксобоат-анионами [8] имеют первый порядок по сульфиду. Константы скорости реакции второго порядка  $Et_2S$  с  $B(OH)_3(OOH)^-$ ,  $B(OH)_2(OOH)_2^-$  и  $HCO_4^-$  в 2.5, 100 и 97 раз выше, чем с  $H_2O_2$  [8].

Пероксиимидаты быстро реагируют сульфидами, и наблюдаемая кинетика нулевого порядка в окислении  $Et_2S$  и PhSMe [17] может свидетельствовать о том, что  $RC(O_2H)=NH_2$  (или  $RC(O_2H)=NH^-$ ) значительно более реакционноспособны по сравнению с другими типичными пероксокислотами, а скорость убыли субстрата лимитируется скоростью реакции MeCN с  $HOO^-$ . Иное объяснение нулевого порядка по RSR' состоит в том, что реакция образования пероксиимидата является неравновесным процессом и протекает гораздо медленнее, чем в случае образования других пероксокислот.

**Выводы.** Установлено, что скорость окисления  $Et_2S$  пероксидом водорода в водных растворах MeCN растет с увеличением рН среды. Порядок реакции по субстрату близкий к нулевому указывает на то, что лимитирующей стадией процесса

является реакция  $\text{HOO}^-$  с  $\text{MeCN}$ , приводящая к образованию активного пероксиимидата **PI**, который затем в быстрой стадии взаимодействует с  $\text{Et}_2\text{S}$ , уравнение (I). При значении pH 10 скорость убыли  $\text{Et}_2\text{S}$  в системе  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  почти в 15 раз превышает скорость окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в воде. Отсюда можно заключить, что ацетонитрил является одним из наиболее эффективных активаторов  $\text{H}_2\text{O}_2$  в реакции окисления органических сульфидов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner G.W. Formulation for neutralization of chemical and biological toxants [Text] / G.W. Wagner, Y.C. Yang // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – Vol. 41, N 8. – P. 1925-1928.
2. Анисимов А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья [Текст] / А.В. Анисимов, А.В. Тараканова // *Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2008. – Т. LII, № 4. – С. 32-39.
3. Fernandez I. Recent Developments in the Synthesis and Utilization of Chiral Sulfoxides [Text] / I. Fernandez, N. Khar // *Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 103, N 9. – P. 3651-3706.
4. Das R. Cu (II)-catalyzed oxidation of sulfides [Text] / Das R., Chakraborty D. // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51, N 48. – P. 6255-6258.
5. Equilibria, kinetics, and mechanism in the bicarbonate activation of hydrogen peroxide: oxidation of sulfides by peroxymonocarbonate [Text] / D.E. Richardson, H. Yao, K.M. Frank, D.A. Bennett // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, N 8. – P. 1729-1739.
6. Лобачев В.Л. Катализ бикарбонат- и силикат-анионами реакции окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в водных и водно-спиртовых средах [Текст] / В.Л. Лобачев, В.А. Савелова, Т.М. Прокопьева // *Теор. exper. химия.* – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 157-161.
7. Borate-catalyzed reactions of hydrogen peroxide: kinetics and mechanism of the oxidation of organic sulfides by peroxoborates [Text] / D.M. Davies, M.E. Deary, K. Quill, R.A. Smith // *Chem. Eur. J.* – 2005. – Vol. 11, N 12. – P. 3552-3558.
8. Окисление диэтилсульфида в системе  $\text{B}(\text{OH})_3\text{-H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  [Текст] / В.Л. Лобачев, Г.П. Зимцева, Я.В. Матвиенко, Е.С. Рудаков // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 38-42.
9. Durrant M. C. Dioxaborirane: a highly reactive peroxide that is the likely intermediate in borate catalyzed electrophilic reactions of hydrogen peroxide in alkaline aqueous solution [Text] / M.C. Durrant, D.M. Davies, M.E. Deary // *Org. Biomol. Chem.* – 2011. – Vol. 9, N 20. – P. 7249-7254.
10. Лобачев В.Л. Кинетика окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и пероксиборатами в водно-спиртовых растворах [Текст] / В.Л. Лобачев, Л.М. Дятленко, Г.П. Зимцева // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 168-173.
11. Chiarini M. The oxidation of thioanisole by peroxomolybdate in micelles of cetylpyridinium chloride [Text] / Chiarini M., Gillitt N.D., Bunton C.A. // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18, N 10. – P. 3836-3842.
12. Лобачев В. Л. Кинетика окисления диэтилсульфида в водных растворах  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3$  [Текст] / В.Л. Лобачев, Л.М. Дятленко, Г.П. Зимцева // *Теорет. эксперим. химия.* – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 322-327.
13. Лобачев В.Л. Окисление диэтилсульфида в водных растворах пероксинитритом и системой  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—NO}_2^-$  [Текст] / В.Л. Лобачев, Г.П. Зимцева, Е.С. Рудаков // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 290-295.
14. Amels P. Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethyl sulfide by hydroperoxides in aqueous medium Study on the potential contribution of liquid-phase oxidation of dimethyl sulfide in the atmosphere [Text] / P. Amels, H. Elias, K.-J. Wannowius // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – Vol. 93, N 15. – P. 2537-2544.
15. Laus G. Kinetics of acetonitrile-assisted oxidation of tertiary amines by hydrogen peroxide [Text] / G. Laus // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 2001. – P. 864-868.
16. Reactivity and selectivity in the oxidation of aryl methyl sulfides and sulfoxides by hydrogen peroxide mediated by acetonitrile [Text] / D. Bethell, A.E. Graham, J.P. Heer [et al.] // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* – 1993. – P. 2161-2162.
17. Gillitt N.D. Oxidation of thioanisole by hydrogen peroxide: activation by nitriles [Text] / N.D. Gillitt, J. Domingos, C.A. Bunton // *J. Phys. Org. Chem.* – 2003. – Vol. 16. – P. 603.
18. Paine G.B. Reaction of hydrogen peroxide. VIII. Alkali-catalysed epoxidation and oxidation using a nitrile as co-reactant [Text] / G.B. Payne, P.H. Deming, P.H. Williams // *J. Org. Chem.* – 1961. – Vol. 26, N 3. – P. 659-663.

19. Вейганд-Хильгентаг. Методы эксперимента в органической химии [Текст]: монография / Вейганд-Хильгентаг. – М.: Химия, 1969. – 944 с.
20. Органические растворители [Текст] / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: Инлит, 1958. – С. 519-522.
21. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах [Текст]: монография / Е.С. Рудаков. – К.: Наук. думка, 1985. – 247 с.
22. McLSaac Jr.J.E. Mechanism of the base-catalyzed conversion of nitriles to amides by hydrogen peroxide [Text] Jr.J.E./ McLSaac, R.E. Ball, E.J. Behrman //J. Org. Chem. – 1971. –Vol. 36, N 9. – P. 3048-3050.

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

## KINETICS AND MECHANISM OF DIETHYL SULFIDE OXIDATION BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE WATER – ACETONITRILE SYSTEM

*A.K. Liubymova, T.V. Bezbozhnaya, V.L. Lobachev*

Kinetics of diethyl sulfide (Et<sub>2</sub>S) oxidation by hydrogen peroxide in aqueous acetonitrile (MeCN) was studied. It was found that the reaction order in substrate depends on pH and varies from the first at pH 8.06 to near zeroth at pH 11.02. The initial rates of Et<sub>2</sub>S loss increase with pH and depend linearly on the concentrations of hydroperoxide anion (HOO<sup>-</sup>) and MeCN. It was assumed that the reaction involves the nonequilibrium formation of peroxyimide in the slow stage followed by rapid oxidation of Et<sub>2</sub>S.

**Keywords:** diethyl sulfide, hydrogen peroxide, acetonitrile, oxidation, kinetics.

### **Любимова Анна Константиновна**

ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, ДНР.  
E-mail: annasigaeva14@gmail.com

### **Liubymova Anna Konstantinovna**

State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

### **Лобачев Владимир Леонидович**

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник,  
ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, ДНР.  
E-mail: lobachev.vl51@yandex.ru

### **Lobachev Vladimir Leonidovich**

Doctor of Chemical Science, Senior Research Worker, State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

### **Безбожная Татьяна Васильевна**

кандидат химических наук,  
ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, ДНР.  
E-mail: b.t.v@i.ua

### **Bezbozhnaya Tatiana Vasil'evna**

Candidate of Chemical Sciences, State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

УДК 546.922:546.924:547-302:542.97

## КАТАЛИЗ ИОДИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Pt<sup>II</sup> РЕАКЦИЙ КРОСС-ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО С–С СОЧЕТАНИЯ

© 2021. М.А. Мерзликина, Д.В. Никитенко

В ацетоновых растворах NaI иодидные комплексы Pt<sup>II</sup> катализируют реакции электрофильного С–С сочетания. В системе с винилиодидом и метилиодидом продуктами реакции являются пропилен и бутadiен, а для реакции диiodбутадиена с метилиодидом – иодпентадиен, который участвует в последующем кросс-электрофильном сочетании с метилиодидом, давая гексадиен. Соотношение выходов продуктов реакции бутадиена к пропилену  $n(bd)/n(pr)$  линейно растет с увеличением концентрации Pt<sup>II</sup>. Зависимости наблюдаемых констант скорости расщедования винилиодида, диiodбутадиена и иодпентадиена от концентрации загруженной Pt<sup>II</sup> имеют вид кривой с насыщением, что может быть следствием образования димеров Pt<sup>II</sup> с ростом ее концентрации в растворе.

**Ключевые слова:** платина, катализ, кинетика, сочетание, винилиодид, диiodбутадиен.

**Введение.** Реакции С–С сочетания являются одними из важнейших реакций в органической химии и материаловедении, а также играют важную роль в фармацевтической, агрохимической и тонкой химической промышленности [1–10]. Эти реакции позволяют образовывать новые связи С–С, С–N и С–O, т.е. синтезировать сложные соединения из более простых субстратов. Палладий представляет собой наиболее распространенный катализатор для реакций кросс-сочетания. Однако, несмотря на то, что катализируемые палладием реакции С–С сочетания нашли широкое применение, используемые лиганды и реагенты переметаллирования (цинкорганические, магниорганические, борорганические и др.) имеют ряд недостатков, один из которых – высокая чувствительность к кислороду и влаге воздуха. Это мотивирует поиск новых высокоэффективных каталитических систем для реакций кросс-сочетания, работающих в «мягких» условиях, экологически безопасных, дешевых и простых в обращении.

Одним из путей образования С–С связи является кросс-электрофильное сочетание (КЭС) R<sup>1</sup>-X и R<sup>2</sup>-X (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> – арил, винил, алкил, X – галоген или псевдогалоген) при участии переходного металла в качестве катализатора



Недавно было обнаружено, что реакции C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) [11] и C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) [12] сочетания, катализируются простыми иодидными комплексами платины. В первом случае, ключевыми интермедиатами для С–С сочетания являются бисвинильные производные Pt<sup>IV</sup>, полученные путем последовательного иодплатинирования тройной С–С связи иодидными комплексами Pt<sup>IV</sup> [13]. Восстановительное С–С сочетание двух винильных лигандов, и последующее окисление свободной Pt<sup>II</sup> иодом, замыкает каталитический цикл, давая в качестве продуктов сочетания 1,4-диiod-1,3-диены, которые являются универсальными реагентами в органическом синтезе [14].

**Экспериментальная часть.** Металлокомплексные соли Na<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> получали по стандартной методике [15], сушили при температуре 120–140 °С в течение 3 суток. Для приготовления растворов использовали коммерческие реактивы NaI (х.ч.) и ацетон-d<sub>6</sub> (Merck) без дополнительной очистки. Иодидные комплексы платины получали *in situ* путем замещения хлорид-ионов в 1,5 М растворе NaI в ацетоне. Для этого Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Na<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>) растворяли в 1 мл 1,5 М раствора NaI в ацетоне и оставляли на 24 часа при комнатной температуре. Замещение хлорид-лигандов на иодид-ионы в координационной

сфере платины в ацетоновом растворе сопровождалось выпадением в осадок NaCl, а в случае получения иодидных комплексов соли Pt (IV) – образованием еще и малорастворимого черного осадка игольчатой формы с металлическим блеском. Полученные растворы центрифугировали, надосадочную жидкость переносили в ЯМР-ампулу.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «AVANCE-II-400» фирмы «Bruker BioSpin GmbH» с рабочей частотой 86 МГц на ядрах  $^{195}\text{Pt}$ . Измерения проводили при комнатной температуре. В качестве внешнего стандарта использовали раствор  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  в  $\text{D}_2\text{O}$ . Обработку всех спектров выполняли при помощи пакета программ TOPSPIN.

**Результаты и их обсуждение.** При растворении 0,1 ммоль  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  в ацетоне при избытке NaI происходит постепенное образование игольчатого кристаллического осадка черного цвета с металлическим блеском (рис. 1). В среде ацетона растворитель и избыток иодида натрия связывают иод в малорастворимый полимерный комплекс – трис( $\mu_2$ -ацетон- $\kappa^2\text{O}:\text{O}$ )-полииодид натрия,  $[\text{Na}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3]_n(\text{I}_2)_n$  [16].



Рис. 1. Малорастворимый полимерный комплекс

Было отмечено [17], что ацидокомплексы  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  (0,1 М) практически количественно восстанавливаются иодидами до  $\text{Pt}^{\text{II}}$  в ацетоновом растворе NaI (1,5 М) при комнатной температуре до образования осадка. Такой сольвентоспецифичный восстановитель иодидных комплексов  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  в  $\text{Pt}^{\text{II}}$  удобен для реакций С–С сочетания.

Нам удалось в мягких условиях осуществить С–С сочетание при взаимодействии иодидных комплексов  $\text{Pt}^{\text{II}}$  с винилиодидом и метилиодидом в среде ацетона- $\text{d}_6$  в присутствии большого избытка NaI. При этом образуются продукты как кросс- $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^3)$ -сочетания – пропилен, так и гомо- $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^2)$ -сочетания – бутадиен (рис. 2). Поскольку процессы  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^3)$  элиминирования протекают легче, чем  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$ , мы не наблюдаем продукта гомо-сочетания двух метильных фрагментов.

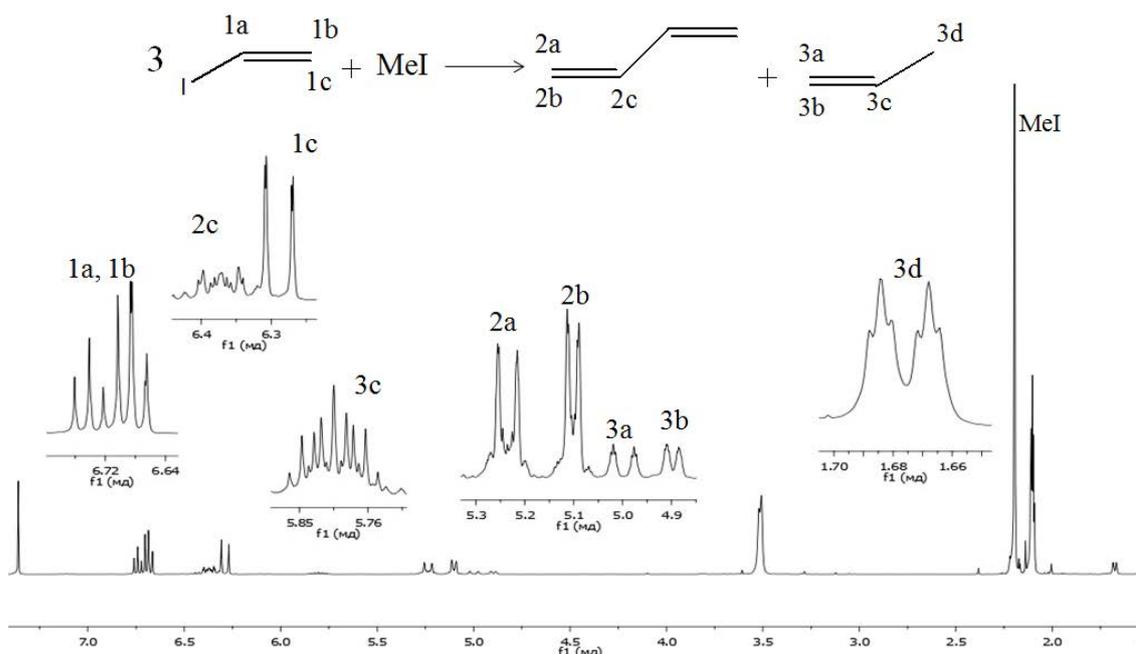


Рис. 2.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр продуктов реакции в системе  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{NaI} - \text{C}_2\text{H}_3\text{I} - \text{CH}_3\text{I} - \text{ацетон-}\text{d}_6$

Продукты реакции идентифицированы методом  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии:

$^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Hz): 6.77 – 6.65 (m, 2H,  $\text{H}^{1a}$ ,  $\text{H}^{1b}$ ), 6.29 (dd,  $J = 15.3, 0.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^{1c}$ ), 5.26 – 5.08 (m, 2H,  $\text{H}^{2a}$ ,  $\text{H}^{2b}$ ), 6.41 – 6.33 (m, 1H,  $\text{H}^{2c}$ ), 5.04 – 4.96 (m, 1H,  $\text{H}^{3a}$ ), 4.92 – 4.87 (m, 1H,  $\text{H}^{3b}$ ), 5.87 – 5.74 (m, 1H,  $\text{H}^{3c}$ ), 1.70 – 1.65 (m, 3H,  $\text{H}^{3d}$ ).

На рис. 3 представлена кинетика расходования винилиодида и накопления пропилена и бутадиена в системе  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{NaI} - \text{C}_2\text{H}_3\text{I} - \text{CH}_3\text{I} - \text{ацетон-d}_6$  при 40 °С. Исходные концентрации  $[\text{Pt}^{\text{II}}] = 0,1$  М;  $[\text{NaI}] = 1,5$  М.

Зависимость отношения продуктов бутадиена и пропилена  $n(\text{bd})/n(\text{pr})$  в реакции винилиодида и метилиодида от концентрации катализатора имеет линейный характер (рис. 4).

Для расширения круга вовлекаемых реагентов в системе  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{NaI} - \text{CH}_3\text{I} - \text{ацетон-d}_6$  винилиодид заменили диодбутадиеном. При этом было осуществлено кросс-электрофильное С–С сочетание с образованием иодпентадиена и гексадиена (рис. 5). Аналогично реакции винилиодида и метилиодида, продукт  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -сочетания двух метильных фрагментов не наблюдался. Продукты  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -сочетания диодбутадиена и/или иодпентадиена в детектируемых количествах тоже не обнаружены. Последний факт может быть следствием стерических затруднений при образовании тетраенов или недостаточного для обнаружения количества получающихся соединений.

Продукты реакции идентифицированы методом  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии:

$^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.,  $J$ , Hz): 6.80 (dd,  $J = 10.8, 2.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^{1a}$ ), 7.12 (dd,  $J = 10.9, 2.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^{1b}$ ), 6.33 (d,  $J = 14.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ), 7.01 (dd,  $J = 14.3, 10.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^{2b}$ ), 6.14 – 6.03 (m, 1H,  $\text{H}^{2c}$ ), 5.79 (m, 1H,  $\text{H}^{2d}$ ), 1.79 – 1.62 (m, 6H,  $\text{H}^{2e}$ ,  $\text{H}^{3a}$ ), 5.57 – 5.45 (m, 1H,  $\text{H}^{3b}$ ), 5.97 (q,  $J = 6.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^{3c}$ ).

Кинетика накопления продукта первого С–С сочетания – иодпентадиена – состоит из двух участков (рис. 6). Примерно через двое суток концентрация  $\text{C}_5\text{H}_7\text{I}$  достигает максимума, отвечающему выходу 75 % в расчете на прореагировавший диодбутадиен. Затем иодпентадиен постепенно убывает. Это связано с расходованием его в реакции сочетания с метилиодидом, дающей продукт второго кросс-электрофильного С–С сочетания – гексадиен. Суммарный выход наблюдаемых продуктов достигает 90 %. Оставшаяся доля, возможно, приходится на недетектируемые ЯМР димеры диодбутадиена.

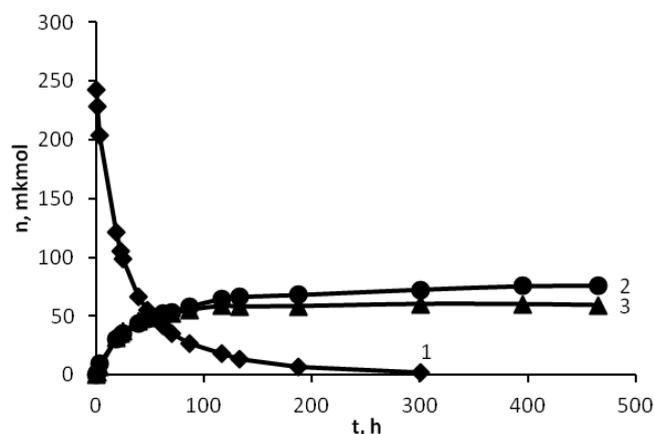


Рис. 3. Кинетика расходования винилиодида (1) и образования пропилена (2) и бутадиена (3) в системе  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{NaI} - \text{C}_2\text{H}_3\text{I} - \text{CH}_3\text{I} - \text{ацетон-d}_6$  при 40 °С

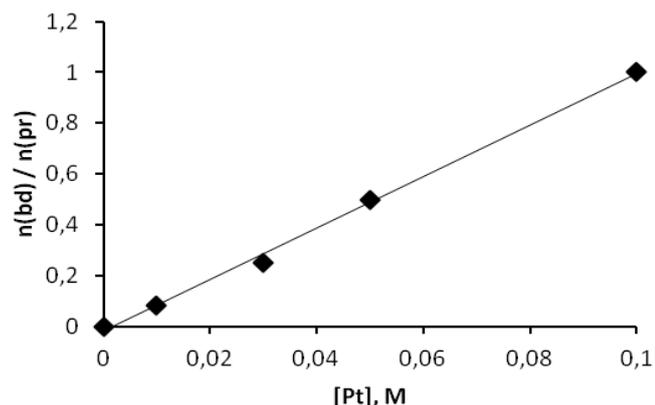
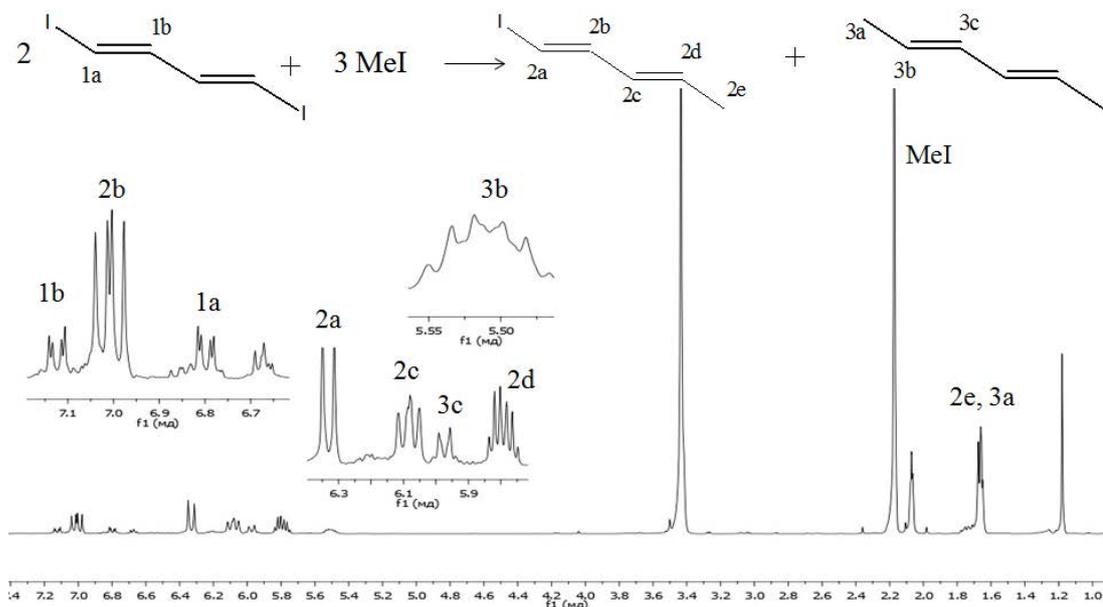
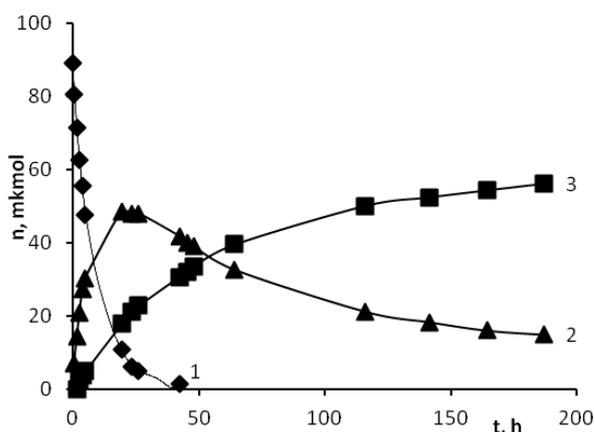
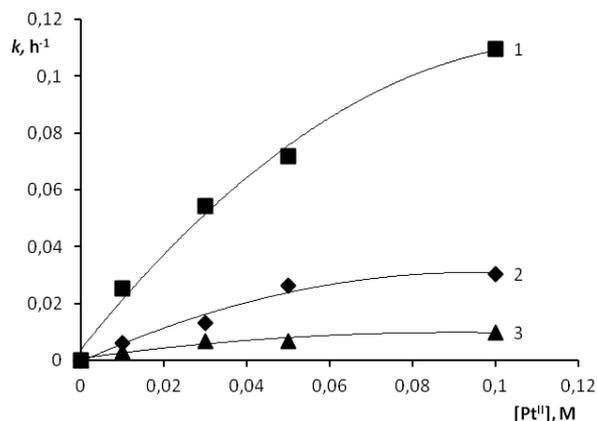


Рис. 4. Зависимость отношения продуктов реакции  $n(\text{bd})/n(\text{pr})$  от концентрации загружаемой платины  $[\text{Pt}^{\text{II}}]$  в системе  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{NaI} - \text{C}_2\text{H}_3\text{I} - \text{CH}_3\text{I} - \text{ацетон-d}_6$  при 40 °С

Рис. 5.  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр продуктов реакции в системе  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{NaI} - \text{C}_4\text{H}_4\text{I}_2 - \text{CH}_3\text{I} - \text{ацетон-d}_6$ Рис. 6. Кинетика реакции в системе  $\text{Pt}^{\text{II}} - \text{NaI} - \text{C}_4\text{H}_4\text{I}_2 - \text{CH}_3\text{I} - \text{ацетон-d}_6$  при  $40^\circ\text{C}$ . 1 – дииодбутадиеи, 2 – иодпентадиен, 3 – гексадиенРис. 7. Зависимость константы расщования дииодбутадиеи (1), винилиодида (2) и иодпентадиена (3) от концентрации  $\text{Pt}^{\text{II}}$  в ацетоиовом растворе с избытком  $\text{NaI}$ 

В катализируемых иодидными комплексами  $\text{Pt}^{\text{II}}$  реакциях кросс-электрофильного C–C сочетания убыль каждого из реагентов (винилиодида, дииодпентадиена, иодпентадиена) отвечает кинетическому уравнению первого порядка. Наблюдаемые константы скорости их расщования зависят от концентрации  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Данные зависимости имеют вид кривой с насыщением (рис. 7).

Такие зависимости, возможно, являются следствием образования димеров  $\text{Pt}^{\text{II}}$  при увеличении концентрации платины в растворе. Наблюдаемые скорости расщования субстратов в рассмотренных реакциях уменьшаются в ряду  $\text{C}_4\text{H}_4\text{I}_2 - \text{C}_2\text{H}_3\text{I} - \text{IC}_5\text{H}_7$ . Более высокая реакционная способность дииодбутадиеи по сравнению с винилиодидом может быть следствием наличия в молекуле двух реакционных центров. Минимальное в ряду значение константы скорости расщования иодпентадиена обусловлено, возможно, стерическими факторами.

**Выводы.** Иодидные комплексы  $\text{Pt}^{\text{II}}$  катализируют реакции винилиодида с метилиодидом, а также дииодбутадиеи с метилиодидом. В реакции метилиодида и

винилиодида продуктом кросс- $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ -сочетания является пропилен, а гомо- $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$ -сочетания – бутadiен. Соотношение выходов продуктов реакции линейно растёт с увеличением концентрации  $Pt^{II}$ . В реакции диiodбутadiена с метилиодидом продуктом первого кросс-электрофильного сочетания является иодпентадиен, который в свою очередь присоединяет ещё одну молекулу метилиодида и даёт продукт второго сочетания – гексадиен. Зависимости наблюдаемых констант скоростей расходования винилиодида, диiodбутadiена и иодпентадиена от концентрации загружаемой  $Pt^{II}$  имеют вид кривых с насыщением, что может быть следствием образования димеров  $Pt^{II}$  с ростом её концентрации в растворе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев, В.В. Перспективы использования палладий-катализируемых реакций в тонком органическом синтезе: создание связи углерод-углерод [Текст] / В.В.Афанасьев, Н.Б.Беспалова, И.П. Белецкая. // Рос. хим. ж.. – 2006. – Т. 50. – С. 81-93.
2. Zapf, A. Fine Chemical Synthesis with Homogeneous Palladium Catalysts: Examples, Status and Trends [Text] / A.Zapf, M.Beller. // Topics in Catalysis. – 2002. – Vol. 19. – P. 101–108.
3. Diederich, F. Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions [Text] / F. Diederich, P.J. Stang. – Weinheim: Wiley-VCH. – 1998. – 270 p.
4. Beletskaya, I.P. Comprehensive Coordination Chemistry II [Text] / I.P. Beletskaya, A.V. Cherpakov // Elsevier Pergamon. – 2004. – Vol. 9. – P. 305–368.
5. Beletskaya, I.P. New trends in the cross-coupling and other catalytic reactions [Text] / I.P. Beletskaya, A.D. Averin // Pure Appl. Chem. – 2017. – Vol. 89. – P. 1413–1428.
6. Formation of C–C, C–S and C–N bonds catalysed by supported copper nanoparticles [Text] / A.Yu. Mitrofanov [et al.] // Catal. Sci. Technol. – 2017. – Vol. 7. – P. 4401–4412.
7. A. de Meijere. Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More [Text] / A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich. – Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2014. – Vol. 3. – 1551 p.
8. Frisch, A.C. Catalysts for Cross-Coupling Reactions with Non-activated Alkyl Halides [Text] / A.C. Frisch, M. Beller // Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – Vol. 44. – P. 674–688.
9. Torborg, C. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries [Text] / C. Torborg, M. Beller // Adv. Synth. Catal. – 2009. – Vol. 351. – P. 3027–3043.
10. Knappke, C.E.I. 35 years of palladium-catalyzed cross-coupling with Grignard reagents: how far have we come? [Text] / C.E.I. Knappke, A.J. von Wangelin. // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – P. 4948–4962.
11. A Novel Stereoselective and Catalytic C–C coupling Reaction: Acetylene Dimerization Accompanied by Addition of Iodine to Yield (E,E)-1,4-Diiodobutadiene-1,3 in the  $Pt^{IV}$ -I-I<sub>2</sub>-MeOH System [Text] / S.A. Mitchenko, V.P. Ananikov, I.P. Beletskaya, Y.A. Ustynyuk // Mendeleev Commun. – 1997. – Vol. 7. – P. 130–131.
12. Митченко, С.А. Катализируемое платиной присоединение метилиодида к ацетилену [Текст] / С.А. Митченко, О.В. Хазипов, Т.В. Краснякова // Известия РАН сер. хим. – 2013. – Т. 62, № 4. – С. 984–988.
13. Ananikov, V.P. Synthesis and structure of  $[Pt(CH=CI-CH_2OCH_3)_2(I)_2]$  as possible intermediate of catalytic alkynes conversion reaction into diiodosubstituted dienes [Text] / V.P. Ananikov, S.A. Mitchenko, I.P. Beletskaya et al // Inorg. Chem. Commun – 1998. – Vol. 1. – P. 411–414.
14. Ananikov, V.P. 1,4-Diiodo-1,3-dienes: Versatile Reagents in Organic Synthesis [Text] / V.P. Ananikov, O.V. Khazipov, I.P. Beletskaya // Chem. Asian J. – 2011. – Vol. 6. – P. 306–323.
15. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник / Под ред. И.Н. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 239 с.
16. Howie, R.A. Polymeric tris(*l*<sub>2</sub>-acetone-*j*<sub>2</sub>O:O)-sodium polyiodide at 120 K [Text] / R.A. Howie, J.L. Wardell // Acta Cryst. – 2003. – С. 59–61.
17. Сольвентоспецифичное восстановление  $Na_2Pt_6$  в ацетоне [Текст] / О.В. Хазипов [и др.] // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, № 1. – С. 134-137.

*Поступила в редакцию 30.12.2020 г.*

CATALYSIS OF CROSS-ELECTROPHILIC C–C COUPLING BY Pt<sup>II</sup> IODIDE COMPLEXES

*M.A. Merzlikina, D.V. Nikitenko*

Iodide complexes Pt<sup>II</sup> catalyze the reactions of electrophilic C–C coupling in acetone solutions of NaI. In the system with vinyl iodide and methyl iodide, the reaction products are propylene and butadiene, and for the reaction of diiodobutadiene with methyl iodide, iodopentadiene, which participates in the subsequent cross-electrophilic combination with methyl iodide, giving hexadiene. The ratio of the yields of the reaction products of butadiene to propylene  $n(bd)/n(pr)$  increases linearly with an increase in the Pt<sup>II</sup> concentration. The dependences of the observed rate constants for the spending of vinyl iodide, diiodobutadiene, and iodopentadiene on the concentration of loaded Pt<sup>II</sup> have the form of a curve with saturation, which may be a consequence of the formation of Pt<sup>II</sup> dimers with an increase in its concentration in solution.

**Keywords:** platinum, kinetics, catalysis, coupling, vinyl iodide, diiodobutadiene

**Мерзликina Марина Андреевна**

Младший научный сотрудник отдела исследований электрофильных реакций, ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, ДНР.  
E-mail: mammerslikina@yandex.ua

**Merzlikina Marina Andreevna**

Junior Researcher at Department of Electrophilic Reactions Research, State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Никитенко Денис Валерьевич**

Младший научный сотрудник отдела исследований электрофильных реакций, ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, ДНР.  
E-mail: nykytenko.dv@gmail.com

**Nikitenko Denis Valerievich**

Junior Researcher at Department of Electrophilic Reactions Research, State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

УДК 547.785.51+544.176+544.18

**ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  СПЕКТРЫ 2-[2-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-1H-БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ]АЦЕТАМИДА: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

© 2021. *А.В. Муратов, А.А. Войташ, В.Ю. Попов, Д.И. Матвеева, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша, А.Б. Ерьсько*

В работе представлены результаты комплексного исследования структуры 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]ацетамида (ПБА) методами УФ, ЯМР спектроскопии и молекулярного моделирования. В приближении метода V3LYP/6-31G(d,p) исследована внутримолекулярная динамика ПБА, получены структурные параметры его конформеров, выполнена оценка барьеров внутреннего вращения. Стандартным методом GIAO рассчитаны константы магнитного экранирования ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для конформеров ПБА. Выполнен сравнительный анализ рассчитанных и экспериментальных значений химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ПБА с учетом неспецифической сольватации диметилсульфоксидом в рамках приближения РСМ.

**Ключевые слова:** DFT-методы, молекулярное моделирование, химические сдвиги, ЯМР спектроскопия, 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]ацетамид.

**Введение.** Производные бензимидазола обладают широким спектром биологической активности – антимикробное, противовирусное, противоопухолевое действие соединений этого класса активно исследуется [1–4]. Введение в структуру бензимидазола пиридинового фрагмента обеспечивает дополнительный координационный центр и открывает возможности для разработки на основе такой структуры биомиметиков, каталитических и сенсорных систем. Поэтому активно развиваются методы синтеза производных 2-пиридин-2-ил-1H-бензимидазола [5–7]. Для идентификации и изучения особенностей новых соединений этого класса активно используются комплексные подходы – совместный анализ экспериментальных данных (рентгеноструктурный анализ, ЯМР, УФ и ИК-спектроскопия) и результатов молекулярного моделирования структуры и свойств [8, 9].

В данной работе представлены результаты комплексного исследования структуры производного 2-пиридин-2-ил-1H-бензимидазола – 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]ацетамида (ПБА) методами ЯМР спектроскопии и молекулярного моделирования.

**Экспериментальная часть. Методы исследования.** Синтез 2-пиридин-2-ил-1H-бензимидазола (ПБИ) осуществлен по известной методике при взаимодействии  $\alpha$ -пиколиновой кислоты с *o*-фенилендиамином [9]. Структура 2-пиридин-2-ил-1H-бензимидазола идентифицирована методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]ацетамид был получен из 2-пиридин-2-ил-1H-бензимидазола по реакции с 2-хлорацетамидом. Смесь ПБИ (1 ммоль),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2,5 ммоль) и 2-хлорацетамида (1,25 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) кипятили (5 ч) при интенсивном перемешивании. Затем реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой (25 мл), экстрагировали  $\text{CHCl}_3$  ( $3 \times 10$  мл). Экстракт сушили  $\text{MgSO}_4$ , растворитель упаривали. Остаток перекристаллизовывали из изопропанола. Выход ПБА составил 75 %.

Спектроскопические ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  исследования выполнены на приборе Bruker Avance II 400 (400 МГц для ядер  $^1\text{H}$  и 100 МГц для  $^{13}\text{C}$ ), растворитель – диметилсульфоксид- $d_6$ , внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). Спектроскопические исследования проводили при 298 К.

Муратов А.В., Войташ А.А., Попов В.Ю., Матвеева Д.И.,  
Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Ерьсько А.Б.

УФ-спектроскопические исследования выполнены с использованием спектрофотометра Helios Gamma фирмы Thermo Electron Corporation, США в диапазоне длин волн 200–400 нм.

Исходная молекулярная геометрия ПБА сгенерирована с использованием алгоритма полного включения возможных геометрических и стерических факторов, реализованных в плагине Conformer программного пакета Marvin [10]. Этот алгоритм позволяет генерировать молекулярные структуры с полным анализом углеродного скелета, функциональных групп и гетероатомов, геометрических изомеров и асимметричных центров. Параметры молекулярной геометрии, электронного строения и термодинамические характеристики молекул рассчитывали с учетом корреляции электронов в рамках метода B3LYP [11–13] с базисными наборами 6-31G(d,p). Все расчеты выполнены с помощью программного комплекса GAUSSIAN09 [14].

Расчет химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для конформеров ПБА выполнен методом GIAO [15]. Для расчета использованы равновесные геометрии, полученные в приближении метода B3LYP/6-31G(d,p)/PCM. Влияние растворителя (диметилсульфоксид) учитывали в приближении PCM [16, 17]. На основе полученных в результате расчета констант магнитного экранирования ( $\chi$ , м.д) оценивали величины химических сдвигов ( $\delta$ , м.д) ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . В качестве стандарта использовали тетраметилсилан (ТМС), для которого выполнялась оптимизация молекулярной геометрии и расчет  $\chi$  с использованием того же уровня теории и базисного набора. Величины химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  находили как разность констант магнитного экранирования соответствующих ядер в молекуле ТМС и исследуемых объектов.

Нумерация атомов в молекуле ПБА, используемая при обсуждении результатов молекулярного моделирования, приведена на рис. 1.

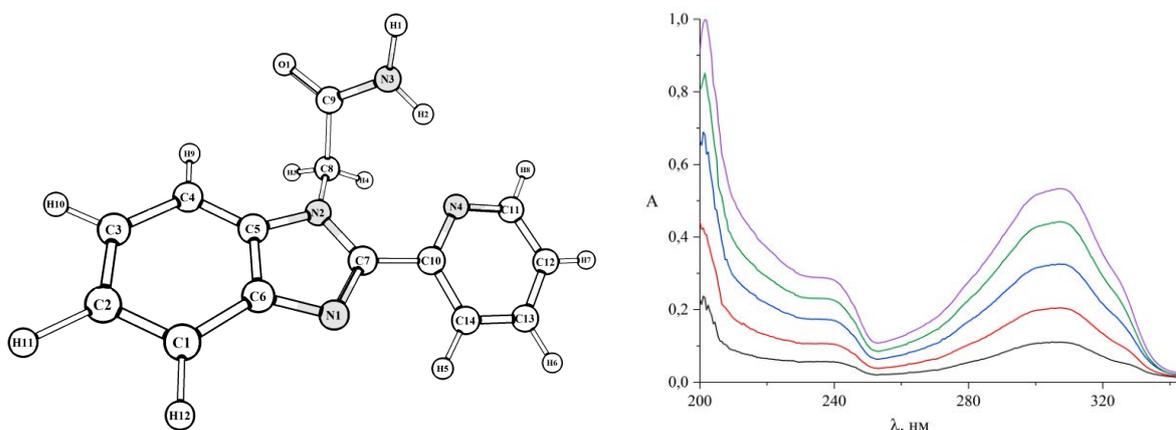


Рис. 1 Нумерация атомов в молекуле ПБА и спектр поглощения раствора ПБА в этаноле ( $C_{\text{ПБА}} \cdot 10^5 = 0,4; 0,7; 1,1; 1,5; 1,8 \text{ M}$ )

**Обсуждение результатов.** Исследуемый 2-[2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]ацетамид получен путем структурной модификации 2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазола (1). Исходный ПБИ синтезировали по реакции конденсации  $\alpha$ -пиколиновой кислоты с *o*-фенилендиамином (рис. 2). Его дальнейшая структурная модификация 2-хлорацетамидом приводит к образованию ацетамидного производного 2-[2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]ацетамид – структура (2). Строение ПБИ (1) и его производного ПБА (2) подтверждено методом ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

Также получены характеристики УФ спектра ПБА в этаноле (рис. 1): для максимума поглощения  $\lambda = 237$  нм молярный коэффициент экстинкции составляет  $\varepsilon = 15,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а для максимума  $\lambda = 307$  нм –  $\varepsilon = 29,5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

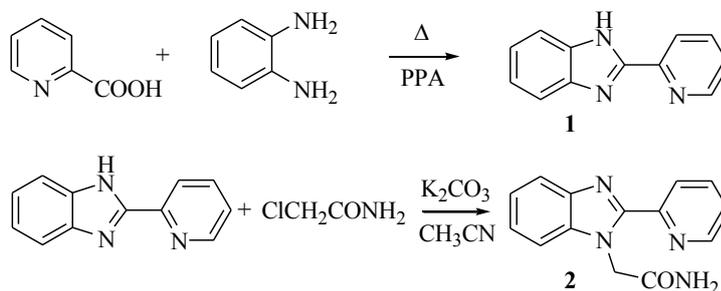


Рис. 2 Схема синтеза 2-[2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил]ацетамида

Изменение потенциальной энергии в результате внутримолекулярной динамики пиридинового фрагмента в молекуле ПБА исследовано путем оптимизации его молекулярной геометрии при различных диэдральных углах между двумя ароматическими плоскостями в режиме координаты реакции. Барьеры внутримолекулярного вращения пиридинового фрагмента рассчитаны методом B3LYP/6-31G(d,p) (таблица 1). Ранее показано [18, 19], что использование данного метода и базисного набора приводит к корректному воспроизведению экспериментальных барьеров внутреннего вращения в молекуле незамещенного ПБИ. Зависимость потенциальной энергии от торсионного угла, представленная на рис. 3, получена при изменении диэдрального угла N(1)-C(7)-C(10)-C(14) (координата внутреннего вращения  $\Theta$ ) от 0 до 360° с шагом 15° и оптимизации геометрии на каждом этапе. Вращение выполнено последовательно вокруг C(7)-C(10) связи. Для каждого минимума на рис. 3 выполнена полная оптимизация молекулярной геометрии. Методом B3LYP/6-31G(d,p) выполнен расчет колебательных частот для равновесных конфигураций ПБА. Для выявленных конформеров мнимых частот не обнаружено.

Таблица 1

Параметры молекулярной геометрии, электронного строения конформеров ПБА, барьеры внутреннего вращения ПБА

Параметр	ПБА		Барьеры внутреннего вращения	
	Конформер 1	Конформер 2		
$\Delta E$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	0	30,51	$\Delta E_{1 \rightarrow 2}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	30,9
$\Theta$ , град	27,1	125,2	$\Delta E_{2 \rightarrow 3}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	21,0
$\mu$ , Д	6,972	2,612	$\Delta E_{3 \rightarrow 4}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	0,4

На кривой внутримолекулярной динамики пиридинового фрагмента вокруг C(7)-C(10) связи в ПБА наблюдается четыре минимума. Конфигурации молекулы ПБА со значениями  $\Theta$ , равными 27,1° и 333,7° а также  $\Theta$  125,2° и 223,7° изоэнергетичны и характеризуются одинаковым значением дипольного момента. Необходимо отметить, что наиболее стабильные конформеры ПБА характеризуется наибольшим дипольным моментом (таблица 1). Визуализация ВЗМО и НВМО для конформера 1 представлена на рис. 3. Далее в обсуждении результатов рассматривали только два конформера с  $\Theta$ , равными 27,1° и 125,2° (рис. 3).

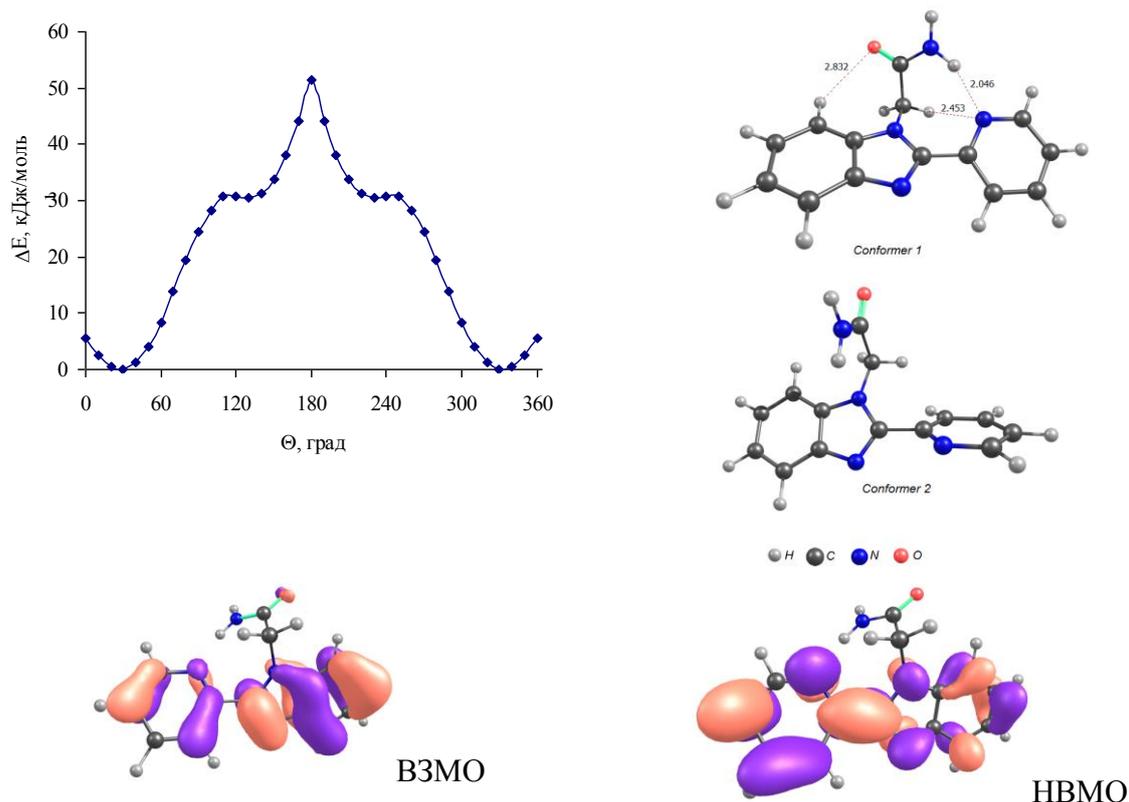


Рис. 3 Зависимость конформационной энергии от торсионного угла при внутримолекулярном вращении пиридинового фрагмента вокруг C(7)-C(10) связи в ПБА, равновесные конфигурации конформеров молекулы ПБА и визуализация ВЗМО и НВМО для наиболее стабильного конформера ПБА

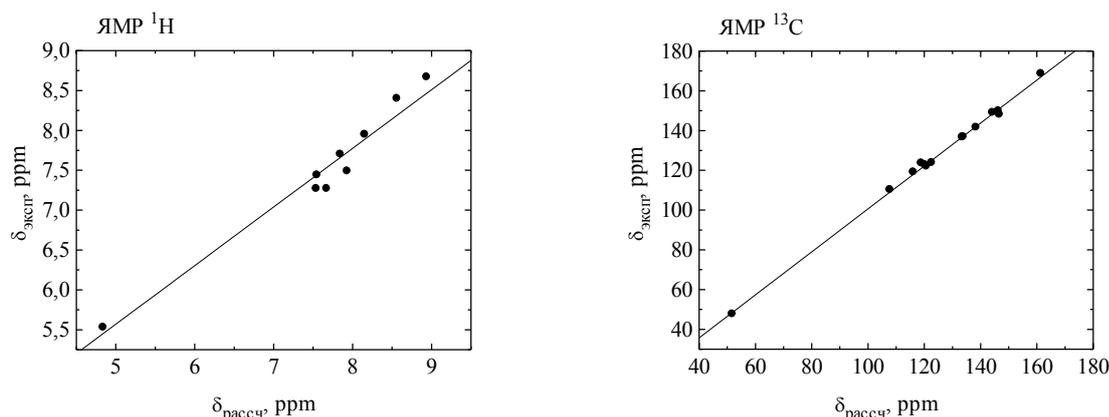
Для конформеров ПБА выполнена оценка химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Показано, что дополнительный учет неспецифической сольватации в приближении РСМ в расчетах констант магнитного экранирования ПБИ [18, 19], 6-тиофен-2-ил-2*H*-пиридазин-3-она [20], конденсированных 1,2-дiazепинов [21, 22], и азепинов [23] ведет к более корректным результатам. Поэтому выполнена дополнительная оптимизация молекулярной геометрии конформеров ПБА методом V3LYP/6-31G(d,p) с учетом неспецифической сольватации диметилсульфоксидом (ДМСО). Для расчета констант магнитного экранирования ядер стандартным методом GIAO использовали равновесные молекулярные геометрии конформеров, полученные методом V3LYP/6-31G(d,p)/РСМ. Полученные химические сдвиги ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  наряду с экспериментальными значениями в растворе ДМСО- $d_6$  представлены в таблице 2.

Результаты, приведенные в таблице 2, показали, что параметры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров ПБА корректно воспроизводятся с помощью выбранного метода расчета. Наименьшие значения  $\sigma$  получены для наиболее стабильного конформера (1). Получены линейные зависимости между рассчитанными химическими сдвигами и экспериментальными значениями. Коэффициенты корреляции, соответствующие полученным зависимостям, также показаны в таблице 2. Наилучшее согласование рассчитанных и экспериментальных значений получено для конформера 1 (визуализация полученных линейных зависимостей приведена на рис. 4).

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.) ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  конформеров ПБА

Атом	$\delta_{\text{расчч}}$ , м.д. (ЯМР $^1\text{H}$ )		$\delta_{\text{эксп}}$ , м.д.	Атом	$\delta_{\text{расчч}}$ , м.д. (ЯМР $^{13}\text{C}$ )		$\delta_{\text{эксп}}$ , м.д.
	Конформер 1	Конформер 2			Конформер 1	Конформер 2	
H1	4,911	4,56	7,07	C1	116,088	116,581	119,10
H2	9,319	4,71	7,54	C2	118,948	119,044	123,63
H3	4,180	4,57	5,53	C3	120,148	120,112	122,88
H4	5,504	5,01	5,53	C4	107,832	106,709	110,24
H5	8,565	7,59	8,4	C5	133,520	131,530	136,68
H6	8,155	8,06	7,95	C6	138,393	139,025	141,57
H7	7,674	7,59	7,27	C7	146,720	149,639	148,11
H8	8,940	9,06	8,67	C8	51,816	48,703	47,64
H9	7,933	7,62	7,49	C9	161,423	160,116	168,66
H10	7,549	7,59	7,44	C10	146,310	146,502	149,92
H11	7,540	7,59	7,27	C11	144,279	147,004	149,10
H12	7,846	7,9	7,7	C12	120,819	120,758	122,04
$\sigma$	0,855	1,384	–	C13	133,858	132,226	136,90
$R$	0,987	0,953	–	C14	122,599	121,716	123,85
				$\sigma$	13,19	14,36	–
				$R$	0,9987	0,9967	–

Рис. 4. Взаимосвязь между экспериментальными и рассчитанными химическими сдвигами ядер  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ПБА (рассчитанные значения – для конформера 1)

**Выводы.** В приближении метода B3LYP/6-31G(d,p) исследована молекулярная структура и внутримолекулярная динамика 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]ацетамида. Определены величины барьеров внутримолекулярного вращения пиридинового фрагмента. Экспериментально и в приближении метода B3LYP/6-31G(d,p)/PCM исследованы параметры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектров 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]ацетамида. Наилучшее согласование экспериментальных и рассчитанных величин наблюдается в случае конформера с наименьшей энергией.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benzimidazole derivatives – an overview / R. Walia, Md. Hedaitullah, S.F. Naaz et al. // Int. J. Research Pharm. Chem. – 2011. – Vol. 3, Issue. 1. – P. 565-574.
2. Discovery of novel 2-(pyridine-2-yl)-1H-benzimidazole derivatives as potent glucokinase activators / M. Ishikawa, K. Nonoshita, Y. Ogino et al. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2009. – Vol. 19 – P. 4450-4454.
3. Sontakke V.A. A Simple, Efficient Synthesis of 2-Aryl Benzimidazoles Using Silica Supported Periodic Acid Catalyst and Evaluation of Anticancer Activity / V.A. Sontakke, S. Ghosh, P.P. Lawande // ISRN Organic Chemistry. – 2013. – Vol. 2013. – Article ID 453682, 7 pages. – URL: <https://doi.org/10.1155/2013/453682>.

Муратов А.В., Войташ А.А., Попов В.Ю., Матвеева Д.И., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Ерьско А.Б.

4. New Properties of a Bioinspired Pyridine Benzimidazole Compound as a Novel Differential Staining Agent for Endoplasmic Reticulum and Golgi Apparatus in Fluorescence Live Cell Imaging / F.M. Llancahuen, J.A. Fuentes, A. Carreño et al. // *Frontiers in Chemistry*. – 2018. – Vol. 6. – P. 345: 1-13.
5. Jonušis M. Recent advances in the synthesis of benzimidazoles (microreview) / M. Jonušis, I. Čikotienė // *Chem. Heterocyclic Comp.* – 2016. – Vol. 52, Issue 10. – P. 776-778.
6. Design and Characterization of Heteroleptic Ruthenium Complexes Containing Benzimidazole Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Fluorine Substituents on Photovoltaic Performance / W.K. Huang, H.P. Wu, P.L. Lin et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3. – P. 1830-1835.
7. Synthesis and electron-transfer properties of benzimidazole-functionalized ruthenium complexes for highly efficient dye-sensitized solar cells / W.K. Huang, C.W. Cheng, S.M. Chang et al. // *Chem. Comm.* – 2010. – Vol. 46. – P. 8992-8994.
8. Molecular Structure, FT-IR, NMR (13C/1H), UV-Vis Spectroscopy and DFT Calculations on (2Z, 5Z)-3-N(4-Methoxy phenyl)-2-N'(4-methoxy phenyl imino)-5-((E)-3-(2-nitrophenyl)allylidene) thiazolidin-4-one / R. Rahmani, Ah. Djafri, A. Chouaih et al. // *S. Afr. J. Chem.* – 2019. – Vol. 72. – P. 176-188
9. Özdemir N. Synthesis, Structural, and Spectroscopic (FT-IR, NMR, and UV) Characterization of 1-(Cyclohexylmethyl)-2-(pyridin-2-yl)-1H-benzo[d]imidazole by Experimental Techniques and Quantum Chemical Calculations / N. Özdemir, O. Dayanb, S. Demirmen // *Optics and Spectroscopy*. – 2016. – Vol. 120, No. 5. – P. 706-720.
10. Marvin 5.10.4, ChemAxon, Calculator Plugins, 2014. – URL: <http://www.chemaxon.com/>
11. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, Issue 7. – P. 5648-5652.
12. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37, Issue 2 – P. 785-789.
13. Lee T.J. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods / T.J. Lee, P.R. Taylor // *Int. J. Quantum Chem.* – 1989. – Vol. 36, Issue S23. – P. 199-207.
14. Gaussian 09, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
15. Wolinski K. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations / K. Wolinski, J.F. Hilton, P. Pulay // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112. – P. 8251-8260.
16. Mennucci B. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries / B. Mennucci, J. Tomasi // *J. Chem. Phys.* 1-997. – Vol. 106. – P. 5151-5158.
17. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution. / M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 117. – P. 43-54.
18. Molecular modeling of the 2-(pyridin-2-yl)-1H-benzimidazole intramolecular dynamics / E.V. Raksha, A.B. Eresko, Yu.V. Berestneva, et al. // In : *Applied mathematical models and experimental approaches in chemical science* / Ed. : V.I. Kodolov, M.A. Korepanov. – Oakville: Apple Academic Press Inc., 2017. – P. 369-378.
19. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of the 2-(pyridin-2-yl)-1H-benzimidazole and its derivative in dimethyl sulfoxide: experimental versus GIAO-calculated data / A.B. Eresko, E.V. Raksha, Yu.V. Berestneva et al. // *Journal of Characterization and Development of Novel Materials*. – 2016. – Vol. 8, No. 2. – P. 151-158.
20. Муратов А.В. DFT внутримолекулярная динамика и ЯМР <sup>1</sup>H спектр 6-тиофен-2-ил-2H-пиридазин-3-она / А.В. Муратов, С.Ю. Зинченко, Д.И. Матвеева и др. // *Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки*. – 2017. – № 1. – С. 112-118.
21. <sup>1</sup>H NMR spectra of the benzofuro[2,3-d][1,2]diazepines: experimental versus GIAO calculated data / A.V. Muratov, Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha et al. // *Journal of Characterization and Development of Novel Materials*. – 2018. – Vol. 10, No. 3. – P. 1-13.
22. Muratov A.V. NMR <sup>1</sup>H Spectra of the [1,2]Diazepino[4,5-b]Indole Derivatives: Experimental versus GIAO calculated Data / A.V. Muratov, Yu.V. Berestneva, S.Yu. Zinchenko et al. // *Int J Chem Res.* – 2018. – Vol. 1, Iss. 1. – P. 9-12.

23. Синтез, ЯМР-спектроскопия и молекулярное моделирование 2-метил-2,3,4,5-тетрагидро-1Н-[1]бензотиено[2,3-с]азепина / А.Б. Ереско, Е.В. Ракша, Ю.В. Берестнева и др. // Журн. орг. химии. – 2020. – Т. 56, № 11. – С. 1721-1730.

Поступила в редакцию 23.12.2020 г.

**NMR <sup>1</sup>H AND <sup>13</sup>C SPECTRA OF THE 2-[2-(PYRIDIN-2-YL)-1H-BENZIMIDAZOL-1-YL]ACETAMIDE: EXPERIMENT AND MOLECULAR MODELLING**

*A.V. Muratov, A.A. Voitash, V.Yu. Popov, D.I. Matveeva, Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha, A.B. Eresko*

Results of the complex investigations of the 2-[2-(pyridin-2-yl)-1H-benzimidazol-1-yl]acetamide (PBA) by UV, NMR spectroscopy and molecular modelling methods are presented. Intramolecular dynamics of the PBA was studied in the framework of B3LYP/6-31G(d,p) method, structural parameters for PBA conformers were calculated, barriers of internal rotation were estimated. The magnetic shielding tensors for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclei of the PBA conformers were calculated by standard GIAO method. A comparative analysis of the calculated and experimental values of the chemical shifts of the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclei of PBA was carried out taking into account the nonspecific solvation by dimethyl sulfoxide in the framework of the PCM approximation.

**Key words:** DFT methods, molecular modeling, chemical shifts, NMR spectroscopy, 2-[2-(pyridin-2-yl)-1H-benzimidazol-1-yl]acetamide

**Муратов Алексей Викторович**

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Muratov Alexej Viktorovich**

Junior research fellow, State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Войташ Анна Александровна**

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Voitash Anna Alexandrovna**

Junior research fellow, State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR

**Попов Вадим Юрьевич**

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Popov Vadim Yur'evich**

Junior research fellow, State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Матвеева Дарья Игоревна**

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Matveeva Darya Igorevna**

Junior research fellow, State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Берестнева Юлия Васильевна**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГБНУ «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук», г. Волгоград, РФ.

**Berestneva Yuliya Vasil'evna**

Candidate of chemical sciences, Senior research fellow, FSBSI "Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences", Volgograd, Russian Federation.

**Ракша Елена Владимировна**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: elenaraksha411@gmail.com

**Raksha Elena Vladimirovna**

Candidate of chemical sciences, Senior research fellow State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Ереско Александр Борисович**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: a\_eresko77@mail.ru

**Eresko Alexander Borisovich**

Candidate of chemical sciences, Senior research fellow State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

Муратов А.В., Войташ А.А., Попов В.Ю., Матвеева Д.И., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Ереско А.Б.

УДК 544.412.1:546.98:547-316

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА В СИСТЕМЕ  
«МЕХАНОАКТИВИРОВАННАЯ СОЛЬ  $K_2PdCl_4 - C_2H_2 - CH_3OH$ »**

© 2021. Д.В. Никитенко

Поверхность предварительно механоактивированной в атмосфере ацетилен соли  $K_2PdCl_4$  проявляет каталитическую активность в реакции ацетилен с метанолом с образованием диметилацетала и побочного продукта – винилхлорида. Увеличение времени активации соли сопровождается ростом наблюдаемой константы скорости расходования ацетилен и выхода винилхлорида. Выходы наблюдаемых продуктов возрастают также с повышением температуры.

**Ключевые слова:** ацетилен, метанол, гидрометоксилирование, гетерогенный катализ, механоактивация.

**Введение.** Механоактивация твердого вещества приводит к накоплению избыточной энергии и возникновению различного рода дефектов, которые могут служить активными центрами гетерогенных катализаторов [1]. Ранее было обнаружено [2, 3], что обработка в атмосфере непредельных соединений хлоридной соли палладия  $K_2PdCl_4$  приводит к формированию на поверхности активных центров – комплексов с дефицитом хлорид-лигандов в координационной сфере  $[PdCl_3^*]$  [3–5], способных активировать тройную связь к нуклеофильной атаке и являются активными центрами в реакции газофазного гидрохлорирования ацетилен.

Каталитическое присоединение спиртов к алкинам представляет собой один из путей функционализации тройной связи [6]. Такая реакция является начальным этапом многих каскадных процессов с участием ненасыщенных соединений [7], приводящих к созданию сложных молекул [8–10]. Можно полагать, что генерированные механообработкой комплексы с координационной вакансией  $[PdCl_3^*]$  будут катализировать реакцию гидрометоксилирования ацетилен. Целью настоящей работы являлось изучения влияния условий приготовления катализатора и протекания реакции на каталитическую активность в системе механоактивированная соль  $K_2PdCl_4 - C_2H_2 - CH_3OH$ .

**Методика эксперимента.** Ацетилен получали методом [11], соль  $K_2PdCl_4$  синтезировали по стандартной методике [12] и высушивали в сушильном шкафу при температуре 120–140 °С в течение 3 суток. Навески соли массой 0.25 г подвергали предварительной механической обработке в атмосфере ацетилен в течение 1 ч. Механообработку образцов осуществляли в стеклянном виброреакторе объемом 13.7 мл, содержащем стеклянные мелющие тела, при помощи микровибромельницы MMVE-0.005 («Гефест», Россия) с удельной энергонапряженностью ~15 Вт/кг.

После предварительной механообработки соли реактор продували аргоном, герметизировали и через резиновую уплотняющую прокладку вводили микрошприцем  $CH_3OH$  (х.ч.). Реактор, содержащий катализатор и пары метанола, помещали в термостат. После вводили 1 мл ацетилен и метан (внутренний стандарт). Пробы газовой фазы замкнутого реактора отбирали через определенные промежутки времени шприцем-дозатором фиксированного объема 0.121 мл, не нарушая герметичности реактора, и анализировали. Расходование ацетилен и накопление винилхлорида контролировали методом ГЖХ с использованием хроматографа ЛХМ-8-МД

(«Хроматограф», Россия) с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой, заполненной Силахромом С 120. Сбор и обработка данных осуществлялись системой МультиХром фирмы Амперсенд.

Относительную концентрацию ацетилена и винилхлорида определяли из отношения площадей соответствующих хроматографических пиков и метана. Количество вещества рассчитывали с использованием калибровочных зависимостей для ацетилена. Калибровку хроматографа проводили путем введения в пустой реактор известного количества  $C_2H_2$ , после чего состав газовой фазы реактора подвергался хроматографическому анализу. Количество выделившегося винилхлорида оценивали с учетом различия в 1.26 раза чувствительности детектора ионизации пламени хроматографа к  $C_2H_2$  и  $C_2H_3Cl$  [13].

Независимо выход продуктов реакции определяли ЯМР-спектрометрически. Для этого после проведения реакции в реактор вводили 1 мл дейтерированного хлороформа, в полученную взвесь добавляли 1 мкл ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Содержимое реактора помещали в пробирку и центрифугировали, надосадочную жидкость переносили в ЯМР-ампулу. ЯМР-спектры продуктов реакции регистрировали на приборе «AVANCE-II-400» («Bruker BioSpin GmbH», Германия) с рабочей частотой 400 МГц.

**Результаты и их обсуждение.** Предварительно механоактивированная в атмосфере ацетилена соль  $K_2PdCl_4$  проявляет активность в реакции присоединения метилового спирта к ацетилену:



Параллельно протекает реакция с образованием побочного продукта – винилхлорида (рис. 1).

$^1H$  ЯМР-спектр  $H_3C-CH(OCH_3)_2$ ,  $\delta$ , м.д.: 4.55 (q,  $J_{H-H} = 5.3$  Гц,  $H^b$ ), 3.29 (s,  $H^c$ ), 1.27 (d,  $J_{H-H} = 5.3$  Гц,  $H^a$ ).  $^1H$  ЯМР-спектр  $H_2C=CHCl$ ,  $\delta$ , м.д.: 6.27 (dd,  $J_{trans(H-H)} = 14.7$  Гц,  $J_{cis(H-H)} = 7.1$  Гц,  $H^a$ ), 5.49 (d,  $J_{trans(H-H)} = 14.7$  Гц,  $H^c$ ), 5.41 (d,  $J_{cis(H-H)} = 7.1$  Гц,  $H^b$ ).

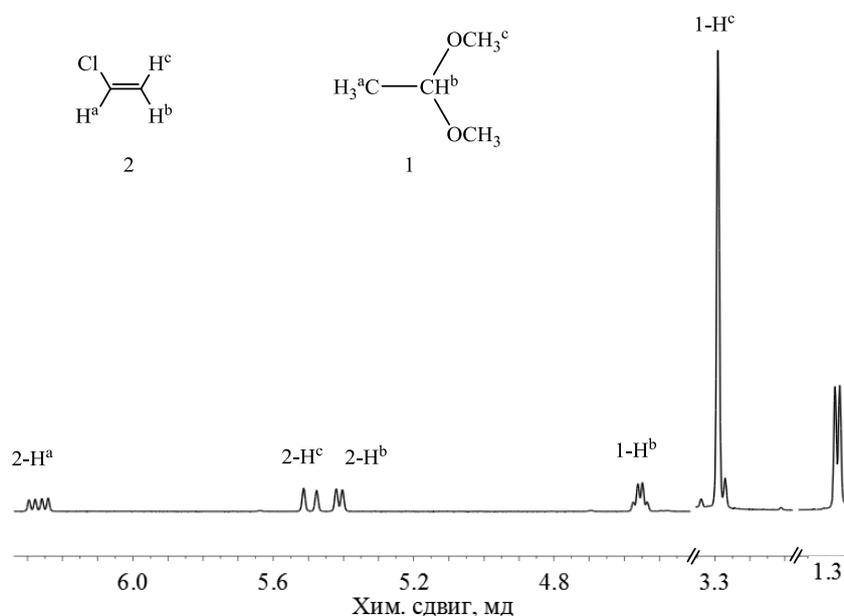


Рис. 1. Фрагмент ЯМР-спектра продуктов  $H_3C-CH(OCH_3)_2$  и  $H_2C=CHCl$  реакции гидрометоксилирования ацетилена на поверхности механоактивированной соли  $K_2PdCl_4$

При многократном повторении реакции на одной загрузке катализатора существенного падения каталитической активности не наблюдалось. На поверхности не активированной соли реакция с заметной скоростью не протекает.

**Зависимость скорости расходования ацетилена от парциального давления паров метилового спирта.** При избытке метилового спирта расходование ацетилена из газовой фазы замкнутого реактора отвечает кинетическому уравнению первого порядка. Для выполнения кинетического уравнения первого порядка расходования ацетилена необходимо, чтобы изменением концентрации адсорбированного субстрата – метилового спирта – на поверхности катализатора в указанных условиях можно было бы пренебречь. Это возможно, например, в случае предельного Лэнгмюровского или полислойного заполнения поверхности молекулами спирта. Для выбора условий реализации такой ситуации была получена зависимость наблюдаемой константы скорости расходования ацетилена от количества введенного в реактор метилового спирта (рис. 2).

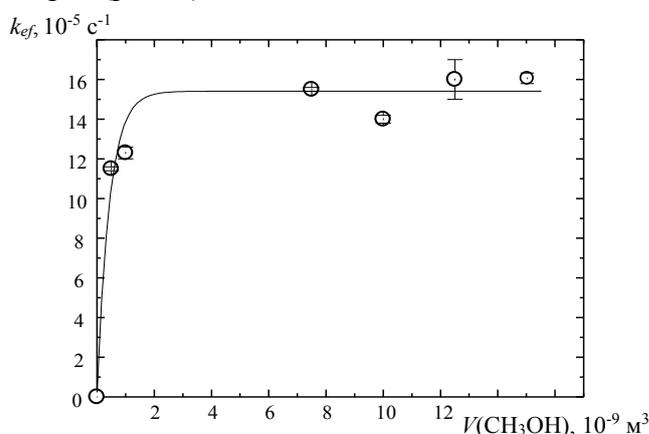


Рис. 2. Зависимость  $k_{ef}$  наблюдаемой константы скорости расходования ацетилена от объема введенного в реактор спирта; реакция протекала на поверхности механоактивированной 1 ч в атмосфере ацетилена соли  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ .

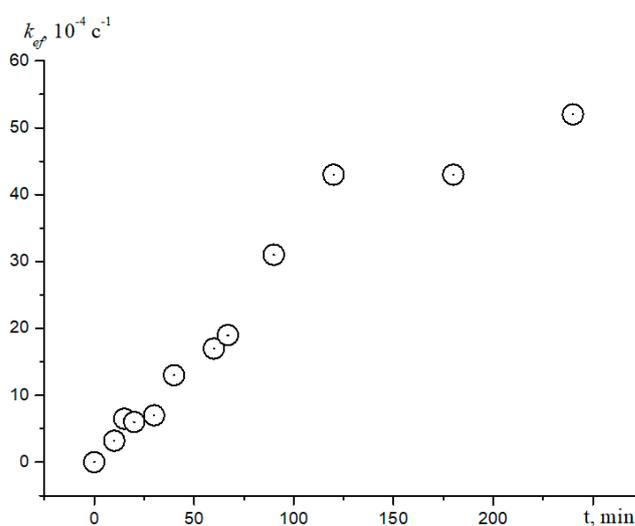


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости расходования ацетилена  $k_{ef}$  от поглощенной порошком  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  от времени предварительной активации соли.

Из рисунка 2 видно, что начиная примерно с 2 мкл  $\text{CH}_3\text{OH}$  наблюдаемая константа скорости расходования ацетилена не зависит от объема введенного в реактор спирта, т.е. в этом случае заполнение поверхности субстратом является предельным и не зависящим от дальнейшего увеличения его концентрации в газовой фазе. Давление насыщенных паров метанола при температуре  $50^\circ\text{C}$  составляет примерно 53.2 кПа, что отвечает количеству введенного метанола 12 мкл. Учитывая оба фактора, все эксперименты проводились при количестве введенного в реактор метанола не менее 10 мкл.

**Зависимость активности катализатора от времени его предварительной механообработки.** Увеличение времени предварительной активации порошка соли  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  приводит к монотонному увеличению активности катализатора (рис. 3).

Рост активности катализатора при увеличении времени его предварительной механообработки можно объяснить двумя причинами: возрастанием удельной поверхности соли и увеличением поверхностной концентрации активных центров. Исключим влияние первого фактора

на наблюдаемую константу скорости расходования ацетилена  $k_{ef}$ , рассмотрев величину указанной константы  $k^*$ , которая приведена к единице площади поверхности катализатора

$$k^* = k_{ef} \cdot (S_{уд} \cdot m)^{-1}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса катализатора,  $S_{уд}$  – удельная поверхность катализатора.

Зависимость параметра  $k^*$  от дозы поглощенной порошком механической энергии монотонно растет (табл. 1) в соответствии с уравнением

$$k^* = k_{max}^* (1 - e^{-\eta D_{y0}}), \quad (2)$$

где  $k_{max}^*$  – предельное значение параметра  $k^*$ ,

$\eta$  – величина, обратная удельной работе образования активных центров катализатора,

$D_{y0}$  – удельная доза поглощенной порошком механической энергии.

Таблица 1

Зависимость приведенной к единице площади поверхности катализатора константы расходования ацетилена  $k^*$  от времени предварительной обработки соли  $K_2PdCl_4$

t, мин	10	15	20	30	40	60	67	90	120	180	240
$k^*, 10^{-5} \text{ c}^{-1} \text{ M}^{-2}$	0.84	1.38	1.2	1.16	2.03	2.88	3.16	4.49	5.97	5.97	6.93

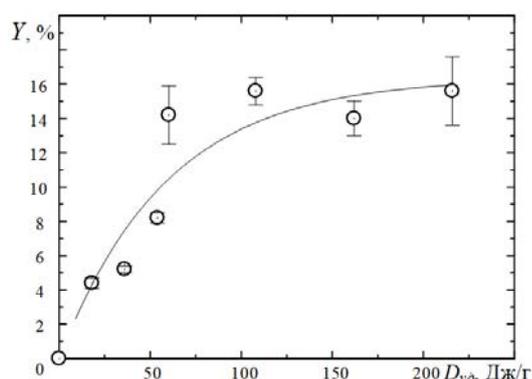


Рис. 4. Зависимость  $Y$  выхода винилхлорида в расчете на прореагировавший ацетилен от удельной дозы  $D_{y0}$  поглощенной порошком  $K_2PdCl_4$  механической энергии в ходе предварительной механоактивации.

Выход выделяющегося в реакции метанола с ацетиленом в качестве побочного продукта винилхлорида  $Y = \frac{v(C_2H_3Cl)}{v(C_2H_2)} \cdot 100\%$

растет с увеличением времени предварительной обработки соли (рис. 4).

Зависимость  $Y$  выхода винилхлорида в расчете на прореагировавший ацетилен от удельной дозы  $D_{y0}$  поглощенной порошком механической энергии имеет вид кривой с насыщением (рис. 4) и отвечает уравнению

$$Y = Y_{\infty} (1 - e^{-\eta_Y D_{y0}}), \quad (3)$$

где  $Y_{\infty}$  – предельное количество выхода винилхлорида,  $\eta_Y$  – константа, обратная

удельной работе образования активных центров катализатора.

Параллельно увеличению времени активации растёт и удельная поверхность соли [3] в соответствии с уравнением

$$S_{уд} = S_0 + S_{уд}^* (1 - e^{-\eta_s D_{y0}}), \quad (4)$$

где  $S_0$  – удельная поверхность исходного порошка  $K_2PdCl_4$  равна  $0,02 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $(S_0 + S_{уд}^*)$  – предельное значение удельной поверхности,  $\eta_s$  – константа, характеризующая эффективность образования новой поверхности – величина, обратная удельной работе образования новой поверхности. Параметры уравнений приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения параметров уравнений 2–4

$Y_{\infty}, \%$	$\eta_Y, 10^{-2} \text{ г}/\text{Дж}$	$k_{max}^*, 10^{-5} \text{ c}^{-1} \text{ M}^{-2}$	$\eta, 10^{-2} \text{ г}/\text{Дж}$	$S_{уд}^*, \text{ м}^2/\text{г}$	$\eta_s, 10^{-2} \text{ г}/\text{Дж}$
$16.4 \pm 2.2$	$1.7 \pm 0.6$	$1.04 \pm 0.17$	$0.7 \pm 0.2$	$6.7 \pm 0.7$	$8 \pm 2$

Значительное отличие параметра  $\eta_s$  от  $\eta$  и  $\eta_y$ , очевидно, означает, что рост поверхности и образование активных центров катализатора не связаны между собой. Близкие значения  $\eta$  и  $\eta_y$  дают возможность полагать, что диметилацеталь и винилхлорид образуются на одних и тех же активных центрах.

**Зависимость активности катализатора от температуры.** Значения наблюдаемых констант скорости расходования ацетилена и выходов продуктов при различных температурах приведены в таблице 3. Видно, что с повышением температуры реакции величины выходов продуктов стремятся к предельным значениям.

Таблица 3

Значения наблюдаемой константы скорости расходования ацетилена  $k_{ef}$  и выходов продуктов реакции – винилхлорида ( $Y_{ВХ}$ ) и диметилацетала ( $Y_{ДМА}$ ) – в расчете на прореагировавший ацетилен; механоактивация проводилась 1 час.

$T, ^\circ\text{C}$	$k_{ef}, 10^{-4} \text{ c}^{-1}$	$Y_{ВХ}, \%$	$Y_{ДМА}, \%$
30	$1.5 \pm 0.1$	$5 \pm 1$	$15 \pm 2$
50	$2.1 \pm 0.1$	$11 \pm 1$	$27 \pm 3$
80	$3.7 \pm 0.1$	$20 \pm 1$	$28 \pm 3$
103	$7.9 \pm 0.2$	$30 \pm 2$	$27 \pm 2$

**Выводы.** Обнаружена каталитическая реакция гидрометоксилирования ацетилена на поверхности предварительно механоактивированной в атмосфере ацетилена соли  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ . Продуктами реакции являются диметилацеталь и винилхлорид. По мере увеличения времени предварительной активации соли возрастают константа скорости расходования ацетилена из газовой фазы замкнутого реактора и выход побочного продукта реакции – винилхлорида – за счет увеличения поверхностной концентрации активных центров. Выход обоих продуктов увеличивается с ростом температуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митченко С.А. Механохимия в гетерогенном катализе / С.А. Митченко // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 199 – 214.
2. Митченко С.А. Каталитическое гидрохлорирование ацетилена на подвергнутом механохимической активации  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  / С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев // Теорет. и эксперим. химия – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 306 – 309.
3. Acetylene catalytic hydrochlorination over mechanically pre-activated  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  salt: A study of the reaction mechanism / T.V. Krasnyakova, I.V. Zhikharev, R.S. Mitchenko [et al.] // Journal of Catalysis. – 2012. – Vol. 288. – P. 33–43.
4. Acetylene catalytic hydrochlorination over powder catalyst prepared by pre-milling of  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  salt / S.A. Mitchenko, T.V. Krasnyakova, R.S. Mitchenko, A.N. Korduban // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – Vol. 275, No 1-2. – P. 101–108.
5. Митченко С.А. Влияние механохимической обработки на активность  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  в гетерогенно-каталитическом гидрохлорировании ацетилена / С.А. Митченко, Т.В. Краснякова, И.В. Жихарев // Теорет. и эксперим. химия. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 32–37.
6. Konkol M. Iridium-catalyzed addition of methanol to terminal alkynes / M. Konkol, H. Schmidt, D. Steinborn // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – Vol. 269, No 1-2. – P. 119–124.
7. Roithová J. Gold-gold cooperation in the addition of methanol to alkynes / J. Roithová, Š. Janková, L. Jašíková, J. Váňa, S. Hybelbauerová // Angewandte Chemie – International Edition. – 2012. – Vol. 51, No 33. – P. 8378 – 8382.
8. Highly Efficient  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Catalyzed Hydration of Alkynes / E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka // Angewandte Chemie. – 2002. – Vol. 114, No 23. – P. 4745 – 4747.
9. Homogeneous Gold Catalysis: Mechanism and Relativistic Effects of the Addition of Water to Propyne / M. Lein, M. Rudolph, S.K. Hashmi, P. Schwerdtfeger // Organometallics. – 2010. – Vol. 29, No 10. – P. 2206 – 2210.
10. Nolan S.P. The Development and Catalytic Uses of N-Heterocyclic Carbene Gold Complexes / S.P. Nolan // Accounts of Chemical Research. – 2011. – Vol. 44, No 2. – P. 91–100.

11. Лабораторные методы получения чистых газов. / Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская – М.: Госхимиздат, 1963. – 362 с.
12. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник / И.Н. Черняева; Под ред. И.Н. Черняева. – М.: Наука, 1964. – 239 с.
13. Замашиков В.В. Кинетика и механизм конкурентных реакций восстановительного элиминирования при распаде метилпентахлоридного комплекса Pt(IV) в водных растворах галогенидов щелочных металлов / В.В. Замашиков, С.М. Литвиненко, В.И. Шологон // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28, № 5. – С. 1059–1063.

*Поступила в редакцию 25.12.2020 г.*

**CATALYTIC CONVERSIONS OF ACETYLENE IN THE SYSTEM «MECHANICALLY  
PRE-ACTIVATED SALT  $K_2PdCl_4 - C_2H_2 - CH_3OH$ »**

***D.V. Nikitenko***

The surface of the  $K_2PdCl_4$  salt, previously mechanically activated in an acetylene atmosphere, exhibits catalytic activity in the reaction of acetylene with methanol with the formation of dimethyl acetal and a by-product, vinyl chloride. An increase in the salt activation time is accompanied by an increase in the observed rate constant for the consumption of acetylene and the yield of vinyl chloride. The yields of the observed products also increase with increasing temperature.

**Keywords:** acetylene, methanol, hydromethoxylation, heterogeneous catalysis, mechanical activation.

**Никитенко Денис Валерьевич**

Младший научный сотрудник отдела исследований электрофильных реакций, ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, ДНР.  
E-mail: nykytenko.dv@gmail.com

**Nikitenko Denis Valerievich**

Junior Researcher at Department of Electrophilic Reactions Research, State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.  
E-mail: nykytenko.dv@gmail.com

УДК (66.094.3-926.217+544.653.2/3):547.(789.12+565.2)

**РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛЫ 4-(3,4-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)ТИАЗОЛОВ  
И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ИХ ОКИСЛЕНИИ  
В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

© 2021. Одарюк В.В., Одарюк И.Д.

Окисление 4-(3,4-дигидроксифенил)тиазолов молекулярным кислородом в водно-щелочной среде сопровождается хемилюминесценцией. Эмиттерами хемилюминесценции, вероятно, являются их хиноидные производные. Методом ингибиторов с применением аскорбиновой кислоты определены скорости зарождения радикалов при автоокислении пирокатехина –  $0,1 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ , 4-(3,4-дигидроксифенил)тиазолов –  $(0,42-8,0) \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$ . Получено экспериментальное подтверждение, что зарождение радикалов происходит при непосредственном взаимодействии анионов дигидроксифенилтиазолов с молекулярным кислородом. Между скоростью зарождения радикалов и потенциалом полувольты  $E_{1/2}$ , определенным методом циклической вольтамперометрии, наблюдается корреляционная зависимость.

**Ключевые слова:** фенол; окисление; производные тиазола; зарождение радикалов; окислительный потенциал; циклическая вольтамперометрия; хемилюминесценция.

**Введение.** Фенольные соединения и их разнообразные производные получили широкое применение в качестве ингибиторов радикально-цепных реакций окисления в жидкой фазе [1–4]. Эффективность антиоксидантного действия фенолов в органических средах связана с легкостью отщепления атома водорода от гидроксильной группы и относительной стабильностью образующегося феноксильного радикала [3]. В воде вследствие диссоциации фенолов на антиоксидантную активность существенно влияют реакции протон-сопряженного переноса электрона с участием гидроксильных групп фенола и молекулярного кислорода, что зачастую приводит к образованию кислород-центрированных радикальных интермедиатов. Неоднозначность и неопределенность путей зарождения радикалов при взаимодействии фенолов с молекулярным кислородом в воде обуславливает сложность построения соответствующих кинетических моделей и прогнозирования антиоксидантной активности соединений. Таким образом, изучение кинетических параметров, характеризующих активность фенолят-ионов в реакциях зарождения свободных радикалов остается актуальным в области исследований биологически активных антиоксидантов [5–8].

Реакции фенолят-анионов с кислородом в водных средах сопровождаются передачей электрона и, следовательно, имеют электрохимическую природу. В этой связи представляется целесообразным изучение свойств фенольных антиоксидантов с помощью электрохимических методов. Простейшим параметром, позволяющим оценить соединение как потенциальный антиоксидант, является его окислительно-восстановительный потенциал, определить который можно с помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВА). Данный метод широко применяется для исследования как отдельных редокс-систем, так и антиоксидантов [9, 10].

В настоящей работе методом ЦВА были исследованы процессы электрохимического окисления и восстановления производных 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазола (ДФТ). Данные соединения показали себя ранее как эффективные ингибиторы окисления органических соединений в водной среде [11], дополнительно обладающие антибактериальными свойствами [12]. Для построения

кинетической модели антиокислительного действия ДФТ в водной среде необходимо исследовать процесс радикалообразования в реакции автоокисления ДФТ, что было выполнено с помощью метода хемилюминесценции.

**Экспериментальная часть.** Синтез представленных на рис. 1 ДФТ был описан ранее [11]. Пирокатехин очищали сублимацией при пониженном давлении. Аскорбиновую кислоту дважды перекристаллизовывали из этанола.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Sigma-Aldrich), применялся без дополнительной очистки. Диметилсульфоксид (Лугал-фарма) очищали дистилляцией при пониженном давлении. Все рабочие растворы готовили с использованием бидистиллированной воды непосредственно перед каждой серией опытов.

Хемилюминесцентное свечение (ХЛ) фиксировали на установке, оснащенной фотоумножителем ФЭУ-38 с электрометрическим усилителем. Цифровая обработка сигнала осуществлялась аналого-цифровым преобразователем L-305 фирмы "LCARD", Россия, пакет ПО "Power Graph". Кинетику ХЛ исследовали при 308 К, атмосферном давлении в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Sigma-Aldrich). Из-за низкой растворимости большинства ДФТ в водной среде, исследования проводили в смеси ДМСО-водный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в соотношении 0,3 к 0,7 (по объему). Используемая система обеспечивала протекание окисления в гомогенной среде в интервале концентраций ДФТ  $5,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$  М.

Для определения природы эмиттера хемилюминесценции применяли набор светофильтров (СФ) ГОСТ 9411-66. Для спектрального анализа использовались СФ, имеющие один пик или однозначно отсекающие определенную область спектрального диапазона (КС-19, КС-17, КС-11, КС-10, СЗС-23, СЗС-22, СЗС-8, СС-8, ОС-12, ТС-3, ФС-6, ЖС-18). Интенсивность ХЛ-свечения, прошедшего через светофильтр, рассчитывали в точке максимума кинетических кривых ХЛ по формуле [13]:

$$I_{\text{отн}}(\%) = \frac{I^{\text{СФ}} \cdot 100}{I_{\text{исх}}} \cdot \frac{100}{T_{\text{max}}^{\text{СФ}}}$$

где  $I_{\text{отн}}(\%)$  — значение интенсивности сигнала в максимуме ХЛ-кривой, прошедшего через данный СФ, по отношению к максимально возможному в его отсутствие;  $I^{\text{СФ}}$  (мВ) — значение максимальной интенсивности сигнала ХЛ, прошедшего через данный светофильтр;  $I_{\text{исх}}$  (мВ) — значение максимальной интенсивности ХЛ, в контрольном опыте, в отсутствие СФ;  $T_{\text{max}}^{\text{СФ}}(\%)$  — значение среднего максимального пропускания используемого для анализа СФ.

Значение  $\lambda_{\text{max}}$  полосы эмиттера ХЛ определяли по точке пересечения двух прямых, полученных из линейных зависимостей  $I_{\text{отн}}(\%)$  от  $\lambda_{\text{max}}/2$  построенных в пределах значений  $I_{\text{отн}}$  от 0 до 50 % [13].

Циклические вольтамперограммы были записаны на полярографе «Экотест» (Россия) в трехэлектродной ячейке, представленной углеситаловым, платиновым и хлорсеребряным электродами. Запись циклических вольтамперограмм проводили при скоростях развертки потенциала ( $\omega$ ) 1–500 мВ/с в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в качестве фонового электролита и в смеси 0,1 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (70% об.)–ДМСО (30% об.). Результаты обрабатывали в программе «Экотест ВА».

Для характеристики исследуемых соединений из вольтамперометрических кривых определяли потенциал полуволны –  $E_{1/2}$  [15]:

$$E_{1/2} = \frac{E_a + E_c}{2},$$

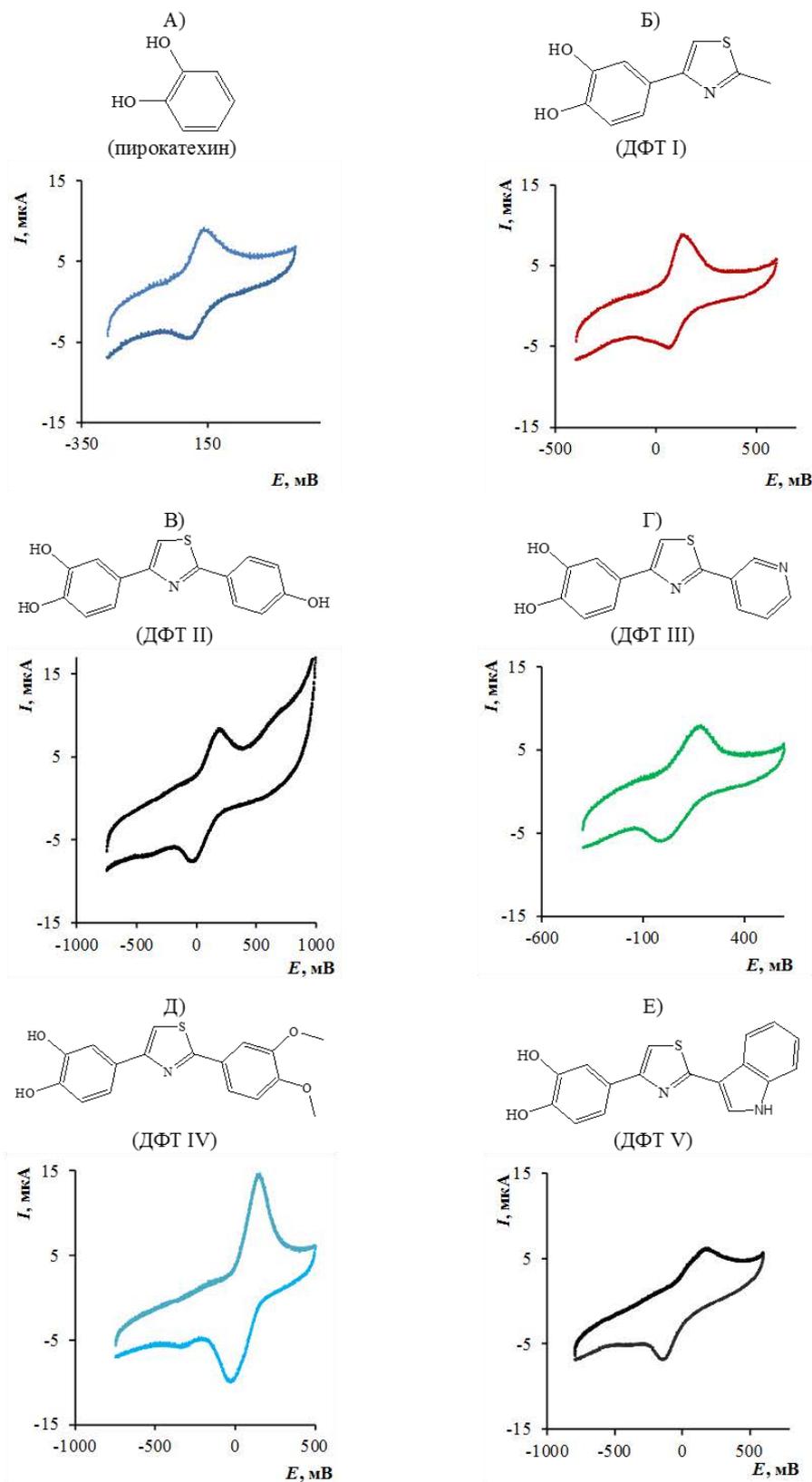


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы при электрохимическом окислении пирокатехина и ДФТ. 0,1 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (рН 9.1),  $\omega=10$  мВ/с

где  $E_a$  – максимум потенциал окисления на аноде,  $E_c$  – максимум потенциала восстановления на катоде.

**Обсуждение результатов. Электрохимическое окисление ДФТ.** В ходе двухэлектронного электрохимического окислительно-восстановительного превращения структурного аналога ДФТ – пирокатехина, преимущественно образуется один продукт – *орто*-хинон [14]. Из подобности ЦВА-кривых при окислении пирокатехина и ДФТ (рис. 1) можно предполагать, что продуктами электрохимического окисления ДФТ являются соответствующие хиноны. Вид ЦВА-кривых указывает на обратимый характер электрохимического окисления исследованных соединений. Между силой тока в максимуме волны анодного окисления и корнем скорости развертки потенциала для всех соединений наблюдается линейная зависимость, т.е. электрохимическое окисление контролируется скоростью диффузии окисляемых частиц к поверхности электрода [15].

Электрохимическое окисление пирокатехина представляет процесс сопряженного переноса протонов и электронов, зависящего от pH и величины  $pK_a$  исходных соединений [16]. Очевидно, по этому же механизму под действием приложенного напряжения окисляются изученные ДФТ. Скорость-лимитирующей стадией является перенос электрона, а все реакции протонирования/депротонирования находятся в состоянии равновесия. В упрощенном виде при щелочных значениях pH реакционной среды электрохимическое окисление пирокатехина и ДФТ можно представить следующим образом:

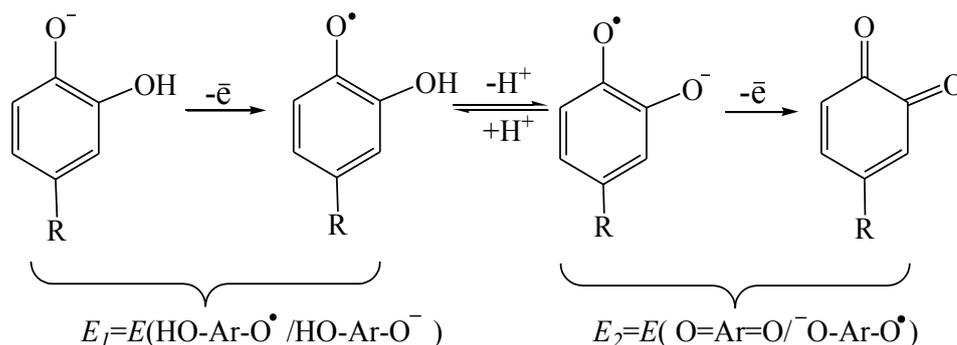


Схема 1. Последовательность реакций электрохимического окисления пирокатехина и ДФТ.

Хотя предполагаемый процесс окисления двухэлектронный, на ЦВА-кривых наблюдается один пик окисления. Исключение составляет только ЦВА-кривая ДФТ II, где прослеживается появление второго пика в области 650 мВ, предположительно соответствующий процессу окисления гидроксильной группы арильного заместителя во втором положении тиазольного кольца. Максимумы анодного окисления на ЦВА-кривых для всех изученных соединений, вероятно, соответствуют образованию хиноидных структур, а промежуточные семихинонные радикалы не удается зафиксировать, что ранее отмечалось в [17]. Причина этого заключается в так называемой «инверсии потенциала», состоящей в том, что редокс-потенциал пары фенол/семихинонный анион-радикал выше, чем потенциал пары семихинонный анион-радикал/хинон [16, 18]. Если  $E_1 > E_2$  (схема 1), то на кривых анодного окисления ЦВА будет только один пик анодного окисления [19], что и наблюдалось в эксперименте.

Для обратимых электрохимических процессов потенциал полуволны связан с формальным электрохимическим потенциалом ( $E^0$ ) уравнением Нернста [20] и может

служить характеристикой редокс-свойств соединения. Исходя из полученных величин  $E_{1/2}$  ДФТ ниже, чем редокс-потенциал при окислении пирокатехина (таблица 1), то есть в сравнении с последним ДФТ являются лучшими восстановителями, что согласуется с их эффективным антиокислительным действием в водных средах [11, 12]. В присутствии ДМСО наблюдается снижение величины  $E_{1/2}$  для всех исследованных соединений. Причина этого, очевидно, заключается в повышении рН среды при добавлении ДМСО, что было установлено экспериментально. Повышение рН приводит к уменьшению редокс-потенциала пары фенол-хинон [21].

Таблица 1

Редокс-потенциалы электрохимического окисления ДФТ и пирокатехина и скорости зарождения радикалов при их автоокислении

Соединение		I	II	III	IV	V	пирокатехин
$E_{1/2}$ , мВ	0,1 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	95±3	61±16	87±4	58±3	26±2	104±2
	0,1 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> :ДМСО=0,7:0,3	42±5	-10±5	33±6	42±5	-12±6	59±9
$V_i \cdot 10^8$ , М·с <sup>-1</sup> 0,1 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> :ДМСО=0,7:0,3		4,2±1,8	64±18	26±12	5,8±0,8	80±20	1,04±0,1

Таким образом, скорость-лимитирующей стадией электрохимического окисления ДФТ будет перенос электрона от дигидроксиарил-аниона с образованием семихинонного анион-радикала.

**Хемилюминесценция при окислении ДФТ.** Окисление молекулярным кислородом 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазолов и пирокатехина в водно-щелочных средах представляет собой сложный многостадийный процесс, сопровождающийся хемилюминесцентным свечением. Появление ХЛ в ходе химической реакции обычно обусловлено образованием продуктов в элементарных актах, сопровождающихся значительным выделением энергии [22]. Образующийся продукт в электронно-возбужденном состоянии релаксирует в основное состояние, излучая энергию в виде квантов света. Продукт реакции между арилокси- и гидропероксильными радикалами – хинон, согласно данным работы [23], может образовываться в электронно-возбужденном состоянии. То есть вероятными эмиттерами ХЛ-свечения в процессах автоокиснения пирокатехина и ДФТ являются соответствующие хиноны, образующиеся в ходе рекомбинации радикалов. Для подтверждения этой гипотезы был изучен спектральный состав ХЛ-свечения в процессе окисления пирокатехина и ДФТ I, обладающего наибольшей интенсивностью свечения в ряду исследованных соединений. Установленные в эксперименте максимумы полос излучения образующихся эмиттеров составляют для пирокатехина – 588±8 нм; для ДФТ I – 565±12 нм. То есть, спектральные характеристики эмиттеров ХЛ, образующихся при автоокислении пирокатехина и ДФТ I, отличаются незначительно, что говорит об их сходной химической природе.

Рассчитанные энергии переходов из возбужденного состояния в основное для хинонов, образующихся при автоокислении пирокатехина и ДФТ I, составили соответственно 191±3 кДж/моль и 199±3 кДж/моль. Эти величины близки к энергии первого триплетного уровня 1,2-антрахинона (197 кДж/моль) и 9,10-фенантрохинона (204 кДж/моль) [24], что подтверждает предположение о хиноидной природе эмиттера ХЛ при окислении и пирокатехина, и ДФТ.

Появление ХЛ в реакции автоокисления пирокатехина и ДФТ свидетельствует в пользу радикального механизма процесса. Важным кинетическим параметром радикальных процессов является скорость зарождения радикалов (скорость инициирования  $V_i$ ), установить которую можно экспериментально с помощью метода ингибиторов [22]. В качестве ингибитора использовалась аскорбиновая кислота. Такой способ определения скорости инициирования в процессе окисления был апробирован ранее на целом ряде многоатомных фенолов [25].

При добавлении аскорбиновой кислоты в реакцию систему перед началом процесса на кинетических кривых ХЛ при автоокислении исследованных субстратов наблюдаются периоды индукции (рис. 2). Величина индукционного периода ( $\tau$ ) прямо пропорциональна начальной концентрации аскорбиновой кислоты для всех изученных субстратов (рис. 3). Для определения скорости зарождения радикалов использовался подход, изложенный в [25].

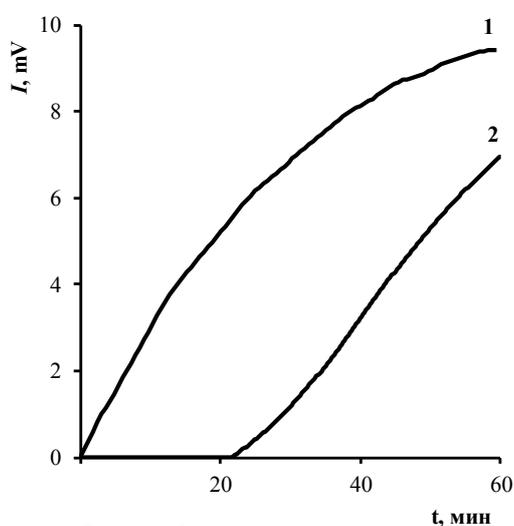


Рис. 2. Кинетические кривые хемилюминесценции в реакции окисления ДФТ I. 0,1 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :ДМСО=0,7:0,3,  $T=308$  К  $C_0(\text{ДФТ I})=5,0$  мМ, 1 – без аскорбиновой кислоты, 2 – в присутствии аскорбиновой кислоты,  $C_0(\text{Asc})=0,05$  мМ.

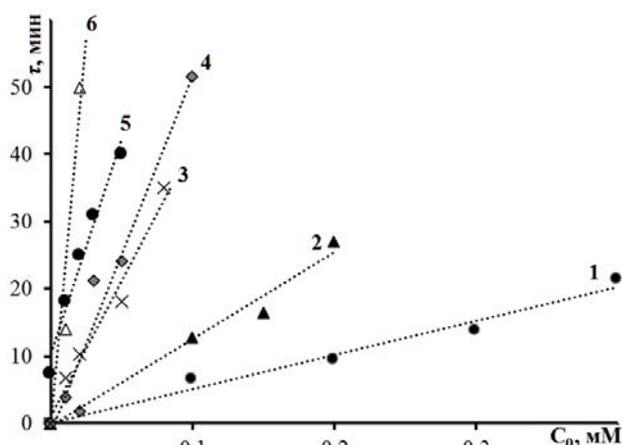


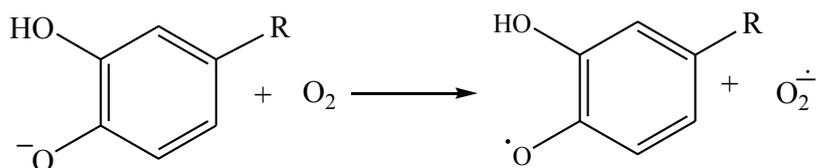
Рис. 3. Зависимость периода индукции от концентрации аскорбиновой кислоты в реакции ингибированного окисления ДФТ и пирокатехина. 0,1 М  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :ДМСО=0,7:0,3,  $T=308$  К;  $C_0(\text{ДФТ})=5,0$  мМ. 1 – ДФТ II; 2 – ДФТ III; 3 – ДФТ V; 4 – ДФТ IV; 5 – ДФТ I; 6 – пирокатехин

Скорость зарождения радикалов рассчитывали по формуле:

$$V_i = \frac{f \cdot [\text{Asc}]_0}{\tau_{ind}}$$

где  $\tau_{ind}$  – период индукции,  $[\text{Asc}]_0$  – начальная концентрация аскорбиновой кислоты и  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования ( $f$  принимался равным 2, предполагая, что одна молекула аскорбата способна восстановить два феноксильных радикала).

Численные величины скорости зарождения радикалов при автоокислении ДФТ и пирокатехина приведены в таблице 1. Как видно, арилтиазольные заместители повышают реакционную способность ДФТ по отношению к молекулярному кислороду. Зависимость скорости зарождения радикалов от структуры соединений указывает на то, что реакция радикалообразования при автоокислении пирокатехина и ДФТ протекает путем переноса электрона от субстрата на молекулярный кислород:



Термодинамическая возможность протекания этой реакции будет определяться разностью потенциалов:

$$\Delta E = E(\text{O}_2^{\cdot-}/\text{O}_2) - E(\text{Ar}(\text{OH})_2/\text{HO-Ar-O}^{\cdot-}),$$

и должна обратно пропорционально зависеть от одноэлектронного потенциала  $\text{Ar}(\text{OH})_2$ . Действительно, между  $V_i$  и потенциалом полуволны, определенным методом ЦВА, наблюдается именно такая зависимость (рис. 4).

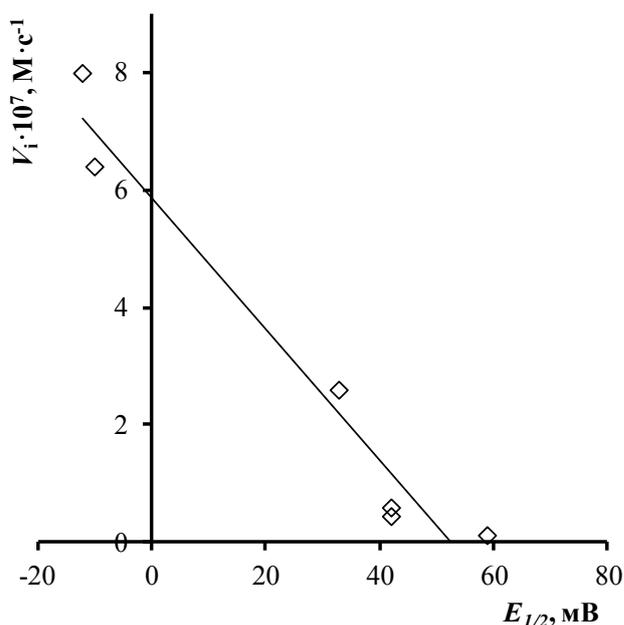


Рис. 4. Зависимость скорости зарождения радикалов при автоокислении ДФТ от потенциала полуволны. 0,1 М

### Выводы.

Исследованные дигидроксифенилтиазолы являются более сильными восстановителями, чем пирокатехин, что согласуется с их высокой антиокислительной активностью в водной среде в сравнении с последним. При использовании ДФТ в качестве антиоксидантов в водно-щелочных средах необходимо учитывать их участие в процессах автоокисления, протекающих по радикальному механизму и сопровождающихся хемиллюминесценцией. С помощью метода ингибиторов определены скорости зарождения радикалов при автоокислении пирокатехина и дигидроксифенилтиазолов. Скорости зарождения радикалов обратно пропорционально зависят от потенциала полуволны пары фенолят-анион/

семихиноновый радикал. Зарождение радикалов при автоокислении ДФТ вероятнее всего осуществляется в реакции переноса электрона от моноаниона дигидроксифенилтиазола на молекулярный кислород.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 247 с.
2. Denisov E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. – Boca Raton, FL: CRC, Taylor and Francis, 2005. – 981 p.
3. Barclay L.R. Phenols as antioxidants / L.R. Barclay, M.R. Vinqvist // The chemistry of phenols / ed. Z. Rapport. – J. Wiley&Sons, Ltd, 2003. – P. 839-908.
4. Меньщикова Е.Б. Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине. Строение, свойства и механизм действия / Е.Б. Меньщикова, В.З. Ланкин, Н.В. Кандалицева. – LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH KG, 2012. – 496 с.
5. Roginsky V. Oxidation of Tea Extracts and Tea Catechins by Molecular Oxygen / V. Roginsky, A.E. Alegria // J. Agric. Food Chem. – 2005. – Vol. 53, No 11. – P. 4529-4535.

6. Stability and reactivity of aryloxy radicals derived from a novel antioxidant BO-653 and related compounds. Effects of substituent and side chain in solution and membranes / A. Watanabe, N. Noguchi, A. Fujisawa et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2000 – Vol. 122, No 2. – P. 5438-5442.
7. Frankel E. N. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants / E.N. Frankel, A.S. Meyer // J. Sc. Food and Agriculture. – Vol. 80, No 13. – P. 1925-1941.
8. Modeling noncovalent radical-molecule interactions using conventional density-functional theory: beware erroneous charge transfer / E.R. Johnson, M. Salamone, M. Bietti, G.A. DiLabio // J. Phys. Chem. A. – 2013. – Vol. 117. – P. 947-952.
9. Antioxidant capacity of phenolic and related compounds: correlation among electrochemical, visible spectroscopy methods and structure-antioxidant activity/ D. Galato, K. Ckless, M.F. Susin et al. // Redox. Report. – 2001. – Vol. 6. – P. 243-250.
10. Характеристика растительных фенольных соединений методом циклической вольтамперометрии / К.Э. Яковлева, С.А. Курзеева, Е.В. Степанова и др. // Прикладная биохимия и микробиология. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 730-739.
11. Синтез и изучение антиоксидантной активности 3,4-дигидроксибензотиазолов / А.Н. Шендрик, В.В. Одарюк, Н.И. Бураков и др. // Журнал органической и фармацевтической химии. – 2011. – Т. 9, вып. 4 (36) – С. 61-64.
12. Synthesis and antiradical and antibacterial activity of 4-(3',4'-dihydroxyphenyl)thiazole derivatives / V.V. Odaryuk, N.I. Burakov, L.V. Kanibolotskaya et al. // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2015. – Vol. 49, No 2. – P. 96-98.
13. Автоокисление фенольных антиоксидантов в водных средах: монография / А.Н. Шендрик, И.Д. Одарюк, Л.В. Каниболоцкая и др. – Донецк: ДонНУ, 2013. – 147 с.
14. Electrochemical Oxidation of Catechol in the Presence of Dimethyl Chloromalonate and Its Digital Simulation [Text] / R. Ojani, J. B. Raoof, R. Hosseinzadeh, A. Alinezhad // Asia J.Chem. – 2008. – Vol. 20. – P. 5863-5872.
15. Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications / F. Scholz (ed.) – Springer, 2010. – 359 p.
16. The Two Electron, Two Proton Oxidation of Catechol: Kinetics and Apparent Catalysis [Text] / Q. Lin, Q. Li, Ch. Batchelor-McAuley, R.G. Compton // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – P. 1489-1495.
17. Steenken S. Transient phenoxyl radicals: formation and properties in aqueous solution [Text] / S. Steenken, P. Neta // The chemistry of phenols / ed. Z. Rappoport. – John Wiley and Sons, Ltd., 2003. – P. 1107-1152.
18. Dopamine oxidation at gold electrodes: mechanism and kinetics near neutral pH / R.P. Bacil, Lifu Chen, H.P. Silvia // Phys.Chem.Chem.Phys. – 2020. – Vol. 22. – P. 607-614.
19. Compton R.G. Understanding Voltammetry / R.G. Compton, C.E. Banks. – New Jersey: World Scientific, 2018. – 456 p.
20. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry / N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy et al. // J. Chem. Educ. – 2018. – Vol. 95. – P. 197-206.
21. Steenken S. Transient phenoxyl radicals: Formation and properties in aqueous solutions / S. Steenken, P. Neta // The chemistry of phenols / ed. Z. Rappoport. – J. Wiley&Sons, Ltd, 2003. – P. 1107-1152.
22. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов [Текст] / В.Я. Шляпинтох, О.Н. Карпунин, Л.М. Постников и др. – М.: Наука, 1966. – 370 с.
23. Шендрик А.Н. Новый эмиттер хемилюминесценции в ингибированной гидрохиноном реакции окисления кумола / А.Н. Шендрик, И.О. Качурин, Й.А. Опейда // Теорет. эксп. хим. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 103-107.
24. Bruce J. M. Photochemistry of quinones / J. M. Bruce // Quinonoid Compounds: Vol 1 / Ed. S. Patai.– John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 1974. – P. 465-538.
25. Radical formation during phenol oxidation in aqueous media / A.N. Shendrik, I.D. Odaryuk, L.V. Kanibolotska et al. // Int. J. Chem. Kinet. – 2012. – Vol. 44. – P. 414-422.

*Поступила в редакцию 21.12.2020 г.*

REDOX POTENTIAL OF 4-(3',4'-DIHYDROXYPHENYL)THIAZOLE AND THE CHEMILUMINESCENCE DURING THEIR OXIDATION IN AQUEOUS-ALKALINE MEDIUM

V.V. Odariuk, I.D. Odariuk

Oxidation of 4-(3',4'-dihydroxyphenyl)thiazole in alkaline medium is accompanied by chemiluminescence. Apparently, the corresponding quinones are emitters of the chemiluminescence. The radical formation rates were determined by the inhibition method using the ascorbic acid and these rates were  $0,1 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$  for autoxidation of pyrocatechol and  $(0,42-8,0) \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$  for autoxidation of dihydroxyphenylthiazoles. The radical formation is occurred directly in the reaction of the anions of dihydroxyphenylthiazole with molecular oxygen. The radical formation rates were found to be inversely proportional to half-wave potential  $E_{1/2}$  of compounds measured by cyclic voltammetry.

**Keywords:** phenol; oxidation; thiazole derivatives; radical initiation; redox potential; cyclic voltammetry; chemiluminescence.

**Одарюк Иван Дмитриевич**

кандидат химических наук;  
доцент кафедры биохимии и органической химии  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
г. Донецк, ДНР.  
E-mail: odaryuk.iv@gmail.com

**Odariuk Ivan Dmitrievich**

Candidate of Chemical Sciences; Associate Professor  
at the Department of Biochemistry and Organic  
chemistry, SEI HPE «Donetsk National University»,  
Donetsk, DPR.

**Одарюк Виктория Валентиновна**

кандидат химических наук; и.о. научного  
сотрудника ГУ «Институт физико-органической  
химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»,  
г. Донецк, ДНР.  
E-mail: v.odaryuk@gmail.com

**Odariuk Viktoria Valentinovna**

Candidate of Chemical Sciences, acting researcher,  
SI "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and  
Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

УДК 546.26-162: 547-32

## УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА С МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021. *Е.В. Ракша, А.А. Давыдова, О.Н. Осколкова, П.В. Сухов, В.В. Гнатовская,  
В.А. Глазунова, Г.К. Волкова, В.В. Бурховецкий, Ю.В. Берестнева, М.В. Савоськин*

---

Показана возможность получения дисперсий углеродных наночастиц различной морфологии путем расслоения в жидких средах нитрата графита и его соединения соинтеркалирования с муравьиной кислотой. Обсуждается влияние условий расслоения на морфологию образующихся наночастиц.

**Ключевые слова:** малослойные графены, наноскроллы, соединения соинтеркалирования нитрата графита, просвечивающая электронная микроскопия.

---

**Введение.** Расслоение графита в жидких средах при содействии ультразвука как метод получения углеродных наночастиц на сегодняшний день является одним из наиболее широко используемых методов для получения графена и малослойных графенов [1–5]. Обычно такой процесс включает три стадии: получение дисперсии графита в растворителе, расслоение графита в дисперсии под действием ультразвука и выделение/очистка графена [1]. На эффективность процесса расслоения оказывает влияние мощность используемого ультразвука, природа жидкой среды, продолжительность ультразвукового воздействия, скорость центрифугирования для удаления из дисперсии нерасслоившихся крупных частиц графита [1, 6]. Продолжительная ультразвуковая обработка может индуцировать значительные морфологические изменения графеновых слоев, генерируемых при расслоении графита, что ведет к образованию нанолент, скручиванию графенов и нанолент в наноскроллы [7–10]. Также под действием ультразвука возможна деструкция графеновых частиц с образованием мелких полиароматических фрагментов, которые в свою очередь могут конденсироваться с образованием нановолокон [11]. Привлекательными предшественниками для генерирования графена и графеноподобных частиц с точки зрения структурной организации являются также соединения интеркалирования графита (СИГ). Показано, что акцепторные СИГ (нитрат, фторид, бисульфат) могут использоваться для получения дисперсий углеродных наночастиц, в том числе графенов [12–14]. Дополнительная обработка нитрата графита органическими соединениями ведет к стабилизации СИГ и увеличению расстояния между соседними графитовыми слоями, обусловленному внедрением дополнительных частиц органических соинтеркалантов в структуру нитрата графита [15]. По сравнению с графитом расслоение СИГ в жидкой среде благодаря особенностям их строения и более низкой энергии связи между графеновыми плоскостями требует гораздо меньших усилий. В данной работе в продолжение систематических исследований свойств соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) с органическими соединениями [16–19] представлены результаты синтеза ССНГ с муравьиной кислотой и использования его в качестве предшественника для генерирования углеродных наночастиц.

**Экспериментальная часть. Методы исследования.** Нитрат графита и его соединение соинтеркалирования с муравьиной кислотой синтезировали в термостатируемом реакторе с использованием дымящей азотной кислоты ( $\rho = 1.502 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) и предварительно обеззоленного природного чешуйчатого графита марки ГТ-1 (Завальевское месторождение, Украина). Смесь графита (1 г) и  $\text{HNO}_3$  ( $0,6 \text{ см}^3$ ) тщательно перемешивали в течение 10 мин при  $20^\circ\text{C}$ . К полученному таким образом нитрату графита добавляли органический соинтеркалант – муравьиную кислоту ( $6,0 \text{ см}^3$ ) и реакционную смесь перемешивали еще 10 мин. Затем образующееся ССНГ отфильтровывали и сушили на воздухе до постоянной массы при  $20^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов исходного графита, нитрата графита и ССНГ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54181 \text{ \AA}$ ). Морфология частиц ССНГ исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа JSM – 6490LV.

Дисперсии углеродных наночастиц получали путем жидкофазного расслоения ССНГ в этаноле при содействии ультразвука (ультразвуковая установка И100-6, рабочие параметры: 22 кГц, 630 Вт), а также при обработке свежеприготовленного нитрата графита муравьиной кислотой без содействия ультразвука. Полученные дисперсии центрифугировали в течение 5 мин ( $3000 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ ) и анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEOL JEM-200. Образцы для микроскопии формировали из дисперсий ССНГ на специально покрытых углеродом медных сетках путем помещения капли дисперсии на сетку.

**Обсуждение результатов.** В качестве предшественников углеродных наночастиц для получения дисперсий использовали свежеприготовленный нитрат графита, а также свежеприготовленное ССНГ с муравьиной кислотой. Обобщенная схема синтеза ССНГ и получения дисперсий наночастиц представлена на рис. 1.

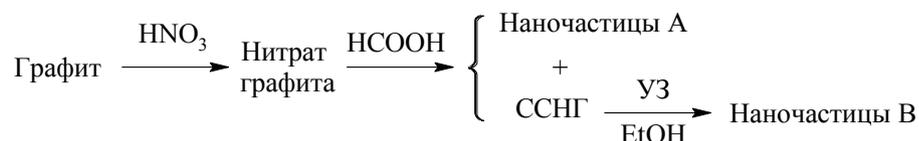


Рис. 1. Обобщенная схема синтеза нитрата графита, ССНГ и получения дисперсий углеродных наночастиц на их основе (УЗ - ультразвуковая обработка)

Структурные характеристики исходного графита и полученного ССНГ определяли методом РФА. Рисунок 2 демонстрирует дифрактограммы графита, нитрата графита и ССНГ в координатах  $I^{(0.5)} - 2\Theta$ , индексирование которых проводили аналогично [15]. Свежеприготовленные образцы нитрата графита (рис. 2, б) и ССНГ (рис. 2, в) представляют собой соединения II-й ( $\beta$ -форма) и IV-й ( $\alpha$ -форма) стадий интеркалирования. Величина заполненного интеркалантами слоя в нитрате графита составляет  $6,634 \text{ \AA}$  для II-й стадии и  $7,729 \text{ \AA}$  для IV-й стадии интеркалирования, а для ССНГ указанная величина составляет  $6,561 \text{ \AA}$  и  $7,729 \text{ \AA}$  для II-й и IV-й стадий соответственно, что значительно превышает величину межплоскостного расстояния в исходном графите ( $3,359 \text{ \AA}$ ). Внешний вид полученного ССНГ сходен с частицами исходного графита (рис. 2, з, д), однако обладает хорошей способностью к термическому расширению: коэффициент термического расширения для ССНГ составил  $340 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$  (для нитрата графита –  $250 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ ) при ударном режиме нагрева

(900 °С). Такая структурная реорганизация графитовой матрицы при образовании нитрата графита и ССНГ может рассматриваться как процесс предорганизации для образования малослойных графеновых частиц.

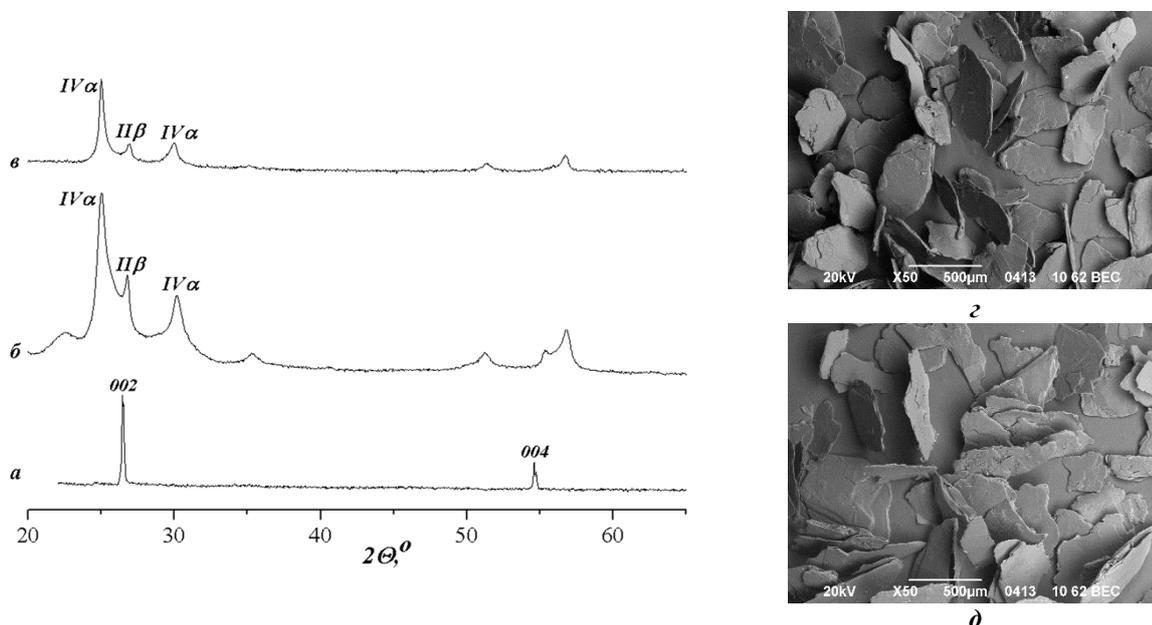
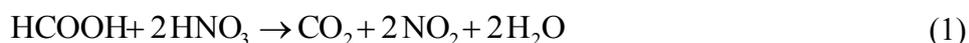


Рис. 2. Дифрактограммы графита (а), нитрата графита (б) и ССНГ (в), а также типичные СЭМ изображения графита (д) и ССНГ через 1 сутки после синтеза (е)

Для получения дисперсий углеродных наночастиц использовали два подхода. В первом случае дисперсия углеродных наночастиц (А) образовывалась непосредственно при обработке свежего нитрата графита муравьиной кислотой на стадии получения ССНГ. При этом помимо образования бинарного соединения соинтеркалирования  $\text{НСООН}$  экзотермически взаимодействует с азотной кислотой, адсорбированной на поверхности частиц, а также находящейся в межслоевом пространстве нитрата графита с выделением большого количества газообразных продуктов –  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_2$  (уравнение 1). После отфильтровывания ССНГ фильтрат собирали и анализировали полученную таким образом дисперсию методом ПЭМ. Этот подход позволяет генерировать малослойные графеновые частицы, планарные размеры которых достигают 5–15 мкм (рис. 3, а, в), даже без использования дополнительной ультразвуковой обработки.



В результате расслоения свежеприготовленного образца ССНГ в среде этанола при содействии ультразвука наблюдали образование углеродных наночастиц (В) с различной морфологией. Использование муравьиной кислоты в качестве соинтеркаланта способствует образованию большого количества дефектов на поверхности генерируемых из ССНГ частиц. Дисперсия, полученная таким образом, содержит смесь частиц, большинство которых представляют собой наноскроллы (рис. 3, г, е), образование которых происходит уже в процессе расслоения частиц ССНГ (рис. 3, е). Наноскроллы имеют длину от 0,2 до 1 мкм и характеризуются неравномерной формой и скручиванием, поскольку исходные плоскости содержат большое число дефектов поверхности.

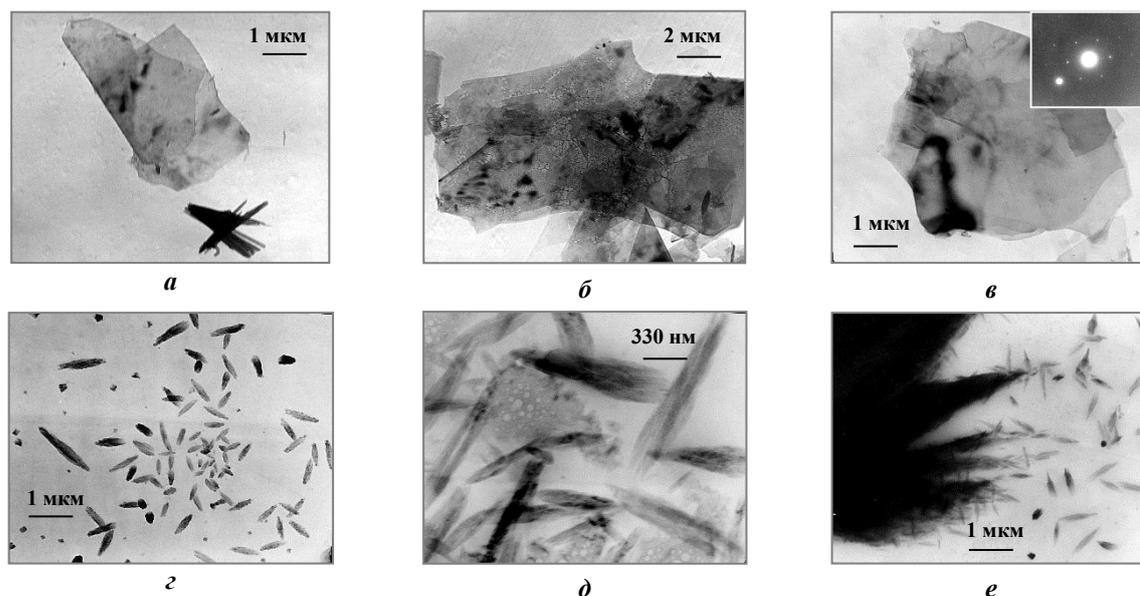


Рис. 3. ПЭМ изображения углеродных наночастиц (А), полученных расслоением нитрата графита в результате обработки его муравьиной кислотой (а - в) и наночастиц (В), полученных расслоением свежеприготовленного ССНГ в этаноле при содействии ультразвука (г - е)

Таким образом, методом ПЭМ показано, что полученные дисперсии содержат смесь частиц: малослойные графены (А), наноскроллы (В), а также более мелкие фрагменты, образованные в результате деструкции графеновых листов либо графитовых нанопластин. Использование ультразвукового воздействия, с одной стороны, способствует расслоению углеродной матрицы, но, с другой стороны, ведет к скручиванию либо деформации образующихся графенов. Деструкция наночастиц с образованием мелких аморфных полиароматических фрагментов может быть вызвана участием соинтеркаланта (НСООН) в радикально-цепных реакциях, протекающих в кавитационных полостях при обработке системы ультразвуком.

**Выводы.** Образующийся при взаимодействии нитрата графита с муравьиной кислотой продукт представляет собой смесь соединений II-й ( $\beta$ -форма) и IV-й ( $\alpha$ -форма) стадий интеркалирования. Слоистая структура ССНГ является предорганизованной для образования малослойных графеновых частиц. Показана возможность получения дисперсий углеродных наночастиц (малослойных графенов и наноскроллов) путем расслоения нитрата графита в среде органического соинтеркаланта, а также расслоением ССНГ в среде этанола под действием ультразвука. Введение в структуру нитрата графита соинтеркаланта – НСООН при расслоении образующегося ССНГ в этаноле способствует формированию большего числа дефектов на поверхности графеновых слоев, их скручиванию с образованием наноскроллов, а также фрагментации частиц.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges / Y. Xu, H. Cao, Y. Xue [et al.] // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8, Iss. 11. – P. 942:1–32.
2. Arao Y. Efficient solvent systems for improving production of few-layer graphene in liquid phase exfoliation / Y. Arao, F. Mori, M. Kubouchi // *Carbon*. – 2017. – Vol. 118. – P. 18–24.
3. Eco-friendly exfoliation of graphite into pristine graphene with little defect by a facile physical treatment / J. Chen, W. Shi, Y. Chen [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 108, Is. 7. – P. 073105:1–5.

4. Recent developments in the synthesis of graphene and graphene-like structures from waste sources by recycling and upcycling technologies: a review / I. Berktaş, M. Hezarkhani, L.H. Poudeh, B.S. Okan // *Graphene Technology*. – 2020. – Vol. 5. – P. 59–73.
5. Characterizing the maximum number of layers in chemically exfoliated graphene / P. Szirmai, B.G. Markus, J.C. Chacon-Torres [et al.] // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9. – P. 19480–19490.
6. Liquid-phase exfoliation of flaky graphite. / A.S. Pavlova, E.A. Obratsova, A.V. Belkin [et al.] // *J. Nanophotonics*. – 2016. – Vol. 10, Iss. 1. – P. 012525:1–10.
7. Tapia J.I. Chemical Manipulation of Graphene in Dispersions / J.I. Tapia, M. Quintana // in: *Handbook of carbon nanomaterials (In 2 Volumes). Volume 5: Graphene – Fundamental Properties*. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2014. – 549 p. – P. 186–218.
8. Viculis L.M. A chemical route to carbon nanoscrolls / L.M. Viculis, J.J. Mack, R.B. Kaner // *Science* – 2003. – Vol. 299, Iss. 5611. – P. 1361.
9. Bang J.H. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials / J.H. Bang, K.S. Suslick // *Adv. Mater.* – 2010. – Vol. 22, Iss. 10. – P. 1039–1059.
10. Electrostatic deposition of graphene in a gaseous environment: a deterministic route for synthesizing rolled graphenes? / A. Sidorov, D. Mudd, G. Sumanasekera [et al.] // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20, No. 5. – P. 05561: 1–5.
11. Room-Temperature Synthesis of Soluble Carbon Nanotubes by the Sonication of Graphene Oxide Nanosheets / S. Wang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 16832–16837.
12. One-step room-temperature exfoliation of graphite to 100% few-layer graphene with high quality and large size / T. Liu, X. Zhang, M. Liu [et al.] // *J. Mater. Chem. C*. – 2018. – Vol. 6. – P. 8343–8348.
13. Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds / M.V. Savoskin, V.N. Mochalin, A.P. Yaroshenko [et al.] // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45, Iss. 14. – P. 2797–2800.
14. Fluorinated graphene nanoparticles with 1–3 nm electrically active graphene quantum dots / N.A. Nebogatikova, I.A. Antonova, A.I. Ivanov [et al.] // *Nanotechnology*. – 2020. – Vol. 31, No. 29. – P. 295602.
15. New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability / M.V. Savoskin, A.P. Yaroshenko, G.E. Whyman, R.D. Mysyk // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2006. – Vol. 67, Iss. 5–6. – P. 1127–1131.
16. Тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита / Е.В. Ракша, Ю.В. Берестнева, В.Ю. Вишневский [и др.] // *Вестн. Луганского национального университета им. Владимира Даля*. – 2018. – Т. 11, № 5. – С. 191–197.
17. Graphite nitrate cointercalation compounds as promising sources of carbon nanomaterials / M.V. Savoskin, A.N. Vdovichenko, E.V. Raksha [et al.] // *Proceed. of the 2017 Intern. Conf. on «Physics, mechanics of new materials and their applications»* / Ed. : I.A. Parinov, Sh.H. Chang, V.K. Gupta . – New York : Nova Science Publishers Inc., 2018. – Chap. 2. – P. 7–13.
18. Получение углеродных наночастиц расслоением тройных соединений соинтеркалирования графита в жидких средах / М.В. Савоськин, А.Н. Вдовиченко, Е.В. Ракша [и др.] // *Вестн. Луганского национального университета им. Владимира Даля*. – 2017. – № 2. – С. 229–233.
19. Углеродные наночастицы на основе новых тройных соединений соинтеркалирования графита / Е.В. Ракша, Ю.В. Берестнева, В.Ю. Вишневский [и др.] // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2017. – Т. 19, № 3. – С. 448–453.

*Поступила в редакцию 24.12.2020 г.*

#### **CARBON NANOPARTICLES ON THE BASE OF GRAPHITE NITRATE COINTEGRATION COMPOUND WITH FORMIC ACID**

***E.V. Raksha, A.A. Davydova, O.N. Oskolkova, P.V. Sukhov, V.V. Gnatovskaya, V.A. Glazunova, G.K. Volkova, V.V. Burkhovetskij, Yu.V. Berestneva, M.V. Savoskin***

The possibility of obtaining dispersions of carbon nanoparticles with various morphologies by liquid-phase exfoliation of graphite nitrate and its cointercalation compound with formic acid has been shown. The influence of the exfoliation conditions on the resulting nanoparticles morphology is discussed.

**Keywords:** few-layer graphenes, nanoscrolls, graphite nitrate cointercalation compounds, transmission electron microscopy.

Ракша Е.В., Давыдова А.А., Осколкова О.Н., Сухов П.В., Гнатовская В.В.,  
152 Глазунова В.А., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Берестнева Ю.В., Савоськин М.В.

**Ракша Елена Владимировна**

Кандидат химических наук;  
старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: elenaraksha411@gmail.com

**Давыдова Алина Александровна**

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Осколкова Оксана Николаевна**

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Сухов Петр Владимирович**

Младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Гнатовская Виктория Валерьевна**

Аспирант ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Глазунова Валентина Александровна**

Научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, ДНР.

**Волкова Галина Кузминична**

Научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, ДНР.

**Бурховецкий Валерий Викторович**

Научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк, ДНР.

**Берестнева Юлия Васильевна**

Кандидат химических наук;  
старший научный сотрудник ФГБНУ «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук», г. Волгоград, РФ.

**Савоскин Михаил Витальевич**

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник;  
директор ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

**Raksha Elena Vladimirovna**

Candidate of chemical sciences;  
Senior research fellow,  
State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.  
E-mail: elenaraksha411@gmail.com

**Davydova Alina Aleksandrovna**

Junior research fellow,  
State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Oskolkova Oksana Nikolaevna**

Junior research fellow  
State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Sukhov Petr Vladimirovich**

Junior research fellow,  
State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Gnatovskaja Viktorija Valerievna**

Junior research fellow,  
State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Glazunova Valentina Aleksandrovna**

Research fellow,  
State Institution "Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin", Donetsk, DPR.

**Volkova Galina Kuzminichna**

Research fellow,  
State Institution "Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin", Donetsk, DPR.

**Burkhovetskij Valerij Viktorovich**

Research fellow,  
State Institution "Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin", Donetsk, DPR.

**Berestneva Yulia Vasilievna**

Candidate of chemical sciences;  
Senior research fellow, FSBSI "Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences", Volgograd, Russian Federation

**Savoskin Mikhail Vitalievich**

Candidate of chemical sciences,  
Senior research fellow,  
Director, State Institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

УДК 547.458.61 : 541.68

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

© 2021. *Т.Г. Тюрина, Т.В. Крюк, Т.А. Кудрявцева, Т.И. Завязкина, Н.А. Романенко*

---

Получены гидрогелевые пленки на основе картофельного крахмала при использовании в качестве сшивающих агентов уксусной, янтарной и лимонной кислот. Изучено влияние гидролиза и механообработки исходного полимера, времени пробоподготовки и термообработки композиции на свойства полученных пленок. Установлено, что максимальная степень сшивки полисахарида при сохранении удовлетворительных прочностных свойств достигается при использовании янтарной кислоты; механообработка полимера положительно влияет на уровень характеристик гидрогелевых пленок.

**Ключевые слова:** пленки; гидрогели; крахмал; уксусная кислота; янтарная кислота; лимонная кислота; глицерин; набухание.

---

**Введение.** Современные экологические проблемы, вызванные долговременным использованием большого объема синтетических пластиков, обуславливают повышенное внимание исследователей к разработкам биополимерных материалов различного назначения, например, съедобных пленок, упаковки для кратковременного использования, покрытий для пролонгированного выделения биологически активных веществ и пр. Широко распространенные в природе биоразлагаемые и биосовместимые полисахариды (крахмал, целлюлоза, хитозан, альгинат натрия) рассматриваются как многообещающие материалы, способные составить альтернативу традиционным пластмассам из продуктов нефтепереработки [1]. Наиболее перспективным, с нашей точки зрения, в этом плане является крахмал, весьма доступный и дешевый природный полимер. Желатинизированный крахмал демонстрирует отличную пленкообразующую способность; полученные на его основе пленки обладают хорошими органолептическими, оптическими, газопроницаемыми характеристиками [2, 3], однако по своим механическим свойствам они значительно уступают распространенным пластикам [4].

Для улучшения реологических свойств крахмальных гидрогелей и пленок применяют различные добавки и способы обработки – химические, физические и ферментативные. Самые распространенные из них: формование смесей крахмала с синтетическими (полиэтилен, полипропилен, поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон и пр.) и/или другими природными полимерами; введение в растворы крахмала пластификаторов (глицерин, полиэтиленоксид и пр.), сшивающих агентов (пероксиды, эпихлоргидрин, оксихлорид фосфора, многоосновные кислоты и пр.); крахмал подвергают химической модификации, гидролизу, ферментации, термо-, механо-, фото- и др. видам обработки; на его растворы воздействуют ультразвуком, микроволнами, звуковыми волнами,  $\gamma$ -лучами и т.д. [5, 6].

Как видно из приведенного выше перечня, для получения и модификации материалов зачастую используются токсичные вещества. Их замена на биологически активные вещества, несомненно, будет способствовать возможности применения экополимеров в пищевой отрасли и медицине. Так, альтернативой глутаровому ангидриду, эпихлоргидрину и другим небезопасным соединениям, сшивающим макромолекулы полисахаридов, являются органические кислоты. В ряде работ [7, 8 и

др.] приведены результаты исследований свойств пленок или гидрогелей, полученных на основе крахмала и различных карбоновых кислот, из которых следует, что такие добавки являются эффективными сшивающими агентами полисахаридных цепей. Например, авторами [9] установлено, что пленки из кукурузного крахмала, сшитого лимонной кислотой (ЛК), показывают примерно на 150 % большую прочность и термостабильность, чем пленки из нативного полисахарида, и обладают большей прочностью, чем большинство ранее разработанных пленок из сшитого крахмала и синтетических полимеров (например, композиции крахмал–полиэтилен (1:1), сшитых эпихлоргидрином или борной кислотой). Таким образом, применение кислот может быть удобным и эффективным способом корректировки и улучшения структуры и свойств пленочных материалов на основе крахмала.

Целью данной работы было получение пленок из картофельного крахмала в присутствии уксусной (УК), янтарной (ЯК), лимонной кислот и изучение возможности их применения в качестве гидрогелей.

**Экспериментальная часть.** В качестве реактивов использовали: пищевые картофельный крахмал (ГОСТ Р 53876-2010) и лимонную кислоту (ГОСТ 908-2004), янтарную кислоту (ч.), ледяную уксусную кислоту (х.ч., содержание основного вещества 98,0 %), ПВС (AppliChem GmbH, Германия,  $M = 72000$ , содержание основного вещества 98,0 %), глицерин (ч.).

Механоактивацию крахмала проводили в лабораторном вибрационном истирателе 75Т–ДрМ (масса рабочего тела 1,13 кг; виброускорение 300–490  $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ , виброскорость 0,942–1,57  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , действующая нагрузка 339–550 Н) в течение 5 мин. Кислотный гидролиз крахмала проводили при 40 °С в течение 5 ч при использовании 0,5 н. водного раствора соляной кислоты по методике [10].

Для получения пленок в присутствии ЯК и ЛК крахмал предварительно желатинировали таким образом: 40 мл воды нагревали в трехгорлой колбе до кипения на масляной бане, добавляли 10 мл суспензии, содержащей 3 г крахмала, выдерживали в течение 40 мин при постоянном перемешивании. Полученный вязкий однородный раствор охлаждали до комнатной температуры, добавляли кислоту в количестве 0,15 г (5 мас.%) и перемешивали в течение 1, 3 или 5 ч при 50 °С. В случае УК в 50 мл воды добавляли 3 г крахмала, 0,14 мл кислоты (5 мас.%) и нагревали раствор на масляной бане при 90 °С в течение 40 мин. ПВС (в виде водного раствора концентрацией 5 мас.%) и глицерин вводили в систему одновременно с кислотой. Концентрация этих добавок относительно массы крахмала составляла 23 и 5 мас.% соответственно. После выдержки в заданном режиме полимерные растворы охлаждали до комнатной температуры, выливали на чашки Петри и сушили при 40 °С (18 ч) и по 1 ч при 60, 80, 100 °С.

Полученные пленки подвергали набуханию в воде и в физрастворе в течение 30 мин. Массовую долю геля ( $G$ ) и степень набухания ( $DS$ ) рассчитывали по формулам [11]:

$$G = \frac{W_c}{W_0} \cdot 100; \quad (1)$$

$$DS = \frac{W_n - W_c}{W_c} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $W_0$  – масса образца перед погружением в воду (физраствор);  $W_n$  – масса набухшей пленки;  $W_c$  – масса высушенной пленки.

**Результаты и их обсуждение.** Важным свойством материалов, используемых в качестве основы раневых покрытий, является высокая поглотительная способность

при контакте с жидкостями раны без потери целостности [12]. Поэтому мы, в первую очередь, оценивали качество получаемых пленок по таким показателям, как степень набухания и содержание геля.

В табл. 1 приведены сравнительные показатели пленок, полученных на основе крахмала, кислоты и глицерина (в качестве пластификатора) при соотношении компонентов 100 : 5 : 5 мас.%, выдержанных после полива в течение 18 ч при 40 °С. Как видно из данных, доля геля несколько выше в пленках на основе крахмала и ЯК, в то время как максимальное набухание (615 % в воде и 500 % в физрастворе) наблюдается в случае введения УК. Тем не менее, дальнейшие исследования проводили, используя в качестве сшивающих агентов только ЯК и ЛК, поскольку пленки с УК характеризовались повышенной хрупкостью, а после извлечения из водной среды легко теряли целостность.

Таблица 1  
Значения массовой доли геля ( $G$ ) и степени набухания ( $DS$ ) в воде и в физрастворе пленок на основе крахмала и органических кислот

Кислота	Вода		Физраствор	
	$G$ , %	$DS$ , %	$G$ , %	$DS$ , %
УК	67	615	82	500
ЯК	79	275	73	266
ЛК	62	391	73	305

Полученные при 40 °С образцы дополнительно прогревали по 1 ч при 60, 80 и 100 °С, оценивая на каждом этапе значения  $G$  и  $DS$ . Как видно из рис. 1, дополнительное прогревание позволяет получить пленки, которые характеризуются увеличением массовой доли геля, т.е. имеют большую степень сшивки, что закономерно приводит к снижению степени набухания. При этом прогрев при температуре выше 60 °С уже не так существенно влияет на величины измеряемых параметров. Для определения оптимальной температуры прогревания образцы, содержащие ЛК, выдерживали при 60 °С в течение 2 ч или при 70 °С в течение 1 ч. В обоих случаях доля геля сохранялась на уровне 77–81 мас.%, а степень набухания незначительно увеличивалась: в воде – на 5 % (1 ч, 70 °С), в физрастворе – на 16 % (2 ч, 60 °С) и 27 % (1 ч, 70 °С). Из полученных результатов следует, что максимальные показатели  $G$  и  $DS$  наблюдаются для образцов, выдержанных в температурном интервале от 60 до 80 °С в течение 1 ч.

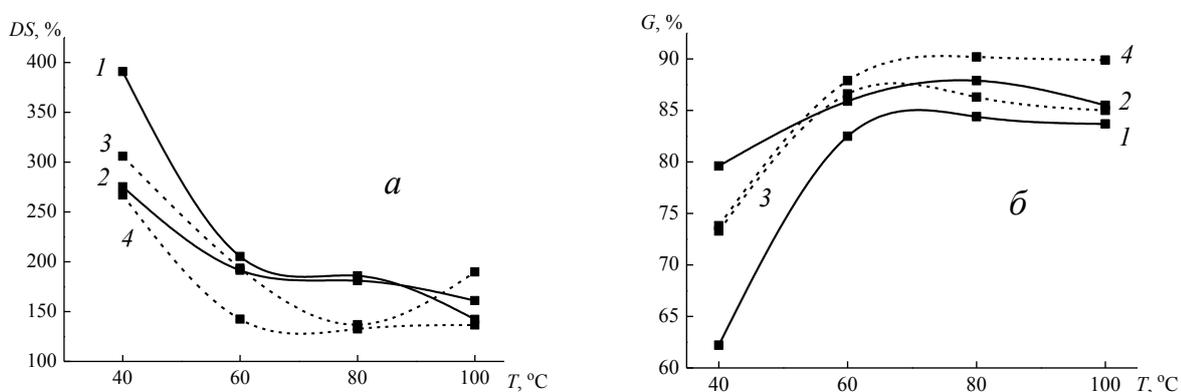


Рис. 1. Зависимость степени набухания (а) и массовой доли геля (б) от температуры прогревания пленок на основе крахмала, глицерина, ЛК (1, 3) или ЯК (2, 4) при их выдержке в воде (—) и в физрастворе (---).

Исследование зависимости характеристик пленок от времени подготовки полимерной композиции показало, что для достижения необходимого уровня свойств достаточно 1 ч перемешивания поливочного раствора и дальнейшей выдержки образцов после полива при 40 и 60 °С – для ЛК; 40, 60 и 80 °С – для ЯК. Это позволяет получить более 90 и 80 % сшитого полимера в случае ЯК и ЛК соответственно, с высокой степенью набухания и в воде, и в физрастворе, как видно на рис. 2.

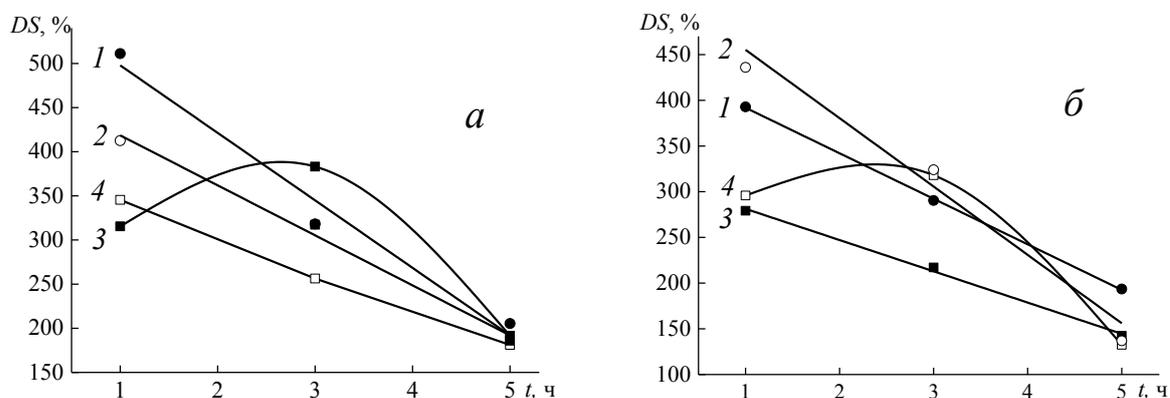


Рис. 2. Зависимость степени набухания от времени перемешивания компонентов полимерной композиции на основе крахмала, глицерина, ЛК (1, 2) или ЯК (3, 4) при их выдержке в воде (а) и в физрастворе (б). Температура прогрева пленок: 60 °С (1, 3) и 80 °С (2, 4).

На значения  $G$  и  $DS$  образцов оказывает влияние предварительная обработка нативного крахмала. Способность к набуханию значительно (более чем в 2,5 раза) снижается у пленок на основе гидролизованного крахмала, в то время как механоактивация полисахарида, напротив, приводит к антибатной зависимости (табл. 2). Из данных табл. 2 также видно, что использование в качестве сшивающего агента янтарной кислоты позволяет получить пленки с высоким содержанием геля – более 90 мас. %.

Таблица 2  
Влияние предварительно обработки крахмала и добавок ПВС на значения массовой доли геля и степени набухания в воде и в физрастворе пленок на основе крахмала и органических кислот<sup>1)</sup>

Крахмал	Перемешивание полимерной композиции 1 ч				Перемешивание полимерной композиции 5 ч			
	ЯК		ЛК		ЯК		ЛК	
	$G$ , %	$DS$ , %	$G$ , %	$DS$ , %	$G$ , %	$DS$ , %	$G$ , %	$DS$ , %
Вода								
Без обработки	89	345	73	511	88	181	83	205
Без обработки, с добавкой ПВС	–	–	75	383	–	–	–	–
Механоактивированный	–	–	–	–	90	373	87	383
Гидролизованный	86	138	87	120	–	–	–	–
Физиологический раствор								
Без обработки	94	296	81	393	90	133	87	194
Без обработки, с добавкой ПВС	–	–	73	416	–	–	–	–
Механоактивированный	–	–	–	–	95	368	89	318
Гидролизованный	89	125	83	163	–	–	–	–

<sup>1)</sup> Значения  $G$  и  $DS$  приведены для пленок, прогретых при 40, 60, 80 °С (с добавкой ЯК) и при 40, 60 °С (с добавкой ЛК).

Для улучшения прочностных свойств гидрогелей в состав полимерной композиции вводили, наряду с лимонной кислотой и глицерином, поливиниловый спирт в количестве 23 мас.% от массы крахмала. Полученные пленки были более эластичными, однако добавка ПВС не оказала положительного влияния на значения изучаемых параметров. Так, степень набухания в воде уменьшилась на 25 % при сохранении количества геля на том же уровне, а в физрастворе показатели практически совпали (табл. 2).

**Выводы.** Показана возможность получения пленок, обладающих свойствами гидрогелей, на основе крахмала с добавками карбоновых кислот. Установлено, что оптимальным режимом получения пленок является перемешивание компонентов в течение 1 ч с последующим прогреванием в тонком слое последовательно при 40 и 60 °С или 40, 60 и 80 °С в случае использования лимонной или янтарной кислоты, соответственно. Обнаружено положительное воздействие механоактивации на уровень характеристик полученных гидрогелевых пленок.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Song Y. Ecomaterials based on food proteins and polysaccharides / Y. Song, Q. Zheng // Polym. Rev. J. – 2014. – Vol. 54, No 3. – P. 514-571.
2. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature / A. C Souza [et al.] // J. Food Sci. Technol. – 2012. – Vol. 46, No 1. – P. 110-117.
3. Incorporation of selected antimicrobial small molecule compounds into tapioca starch and the effects on thickness, moisture, and oxygen mass transfer, and mechanical properties of the films / Z. Wan [et al.] // Starch–Stärke. – 2018. – Vol. 70, No 5-6. – P. 60-72.
4. Starch-based films: major factors affecting their properties / R. Thakur [et al.] // Int. J. Biol. Macromol. – 2019. – Vol. 132 – P. 1079-1089.
5. Суворова А.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А.И. Суворова, И.С. Тюкова, Е.И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 494-504.
6. Starch-based biodegradable materials: challenges and opportunities / T. Jiang [et al.] // Adv. Ind. Eng. Polym. Res. – 2020. – Vol. 3, No 1. – P. 8-18.
7. Ultrasonication improves the structures and physicochemical properties of cassava starch films containing acetic acid / F. Wu [et al.] // Starch–Stärke. – 2020. – 2000094.
8. Холназаров Б.А. Синтез и характеристика биоразлагаемых гидрогелей на основе крахмала и лимонной кислоты / Б.А. Холназаров, Х.Х. Тураев, А.А. Ахатов // Universum: химия и биология. – 2020. – Т. 76, № 10. – С. 37-40.
9. Reddy N. Citric acid cross-linking of starch films / N. Reddy, Y. Yang // Food Chem. – 2010. – Vol. 118, No 3. – P. 702-711.
10. Алексеенко М.С. Исследование особенностей холодного кислотного гидролиза картофельного и кукурузного крахмала / М.С. Алексеенко, Н.М. Новикова, В.В. Литвяк // Пищ. пром. : наука и технол. – 2019. – Т. 12, № 1 (43). – С. 50-61.
11. Lakouraj M.M. Synthesis and swelling characterization of cross-linked PVP/PVA hydrogels / M.M. Lakouraj, M. Tajbakhsh, M. Mokhtary // Iran. Polym. J. – 2005. – Vol. 14, No 12. – P. 1022-1030.
12. Сорбционные свойства перевязочных материалов / Ю. К. Абаев [и др.] // Мед. журн. – 2008. – № 2. – С. 19-21.

*Поступила в редакцию 21.12.2020 г.*

PREPARATION AND PROPERTIES OF FILM MATERIALS BASED ON POTATO STARCH AND ORGANIC ACIDS

*T.G. Tyurina, T.V. Kryuk, T.A. Kudryavtseva, T.I. Zavyazkina, N.A. Romanenko*

Hydrogel films based on potato starch have been obtained using acetic, succinic and citric acids as crosslinking agents. The effect of hydrolysis and mechanical activation of the initial polymer, the time of sample preparation and heat treatment of the composition on the properties of the resulting films has been studied. It has been established that the maximum degree of polysaccharide crosslinking at maintaining satisfactory strength properties is achieved when using succinic acid; mechanical treatment of the polymer has a positive effect on the level of hydrogel films characteristics.

**Keywords:** films; hydrogels; starch; acetic acid; succinic acid; citric acid; glycerol; swelling.

**Тюрина Татьяна Григорьевна**

доктор химических наук; ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: t\_tyurina@mail.ru

**Tyurina Tatyana**

Doctor of Chemical Sciences, State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Крюк Татьяна Владленовна**

кандидат химических наук; ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: ktvl2010@mail.ru

**Kryuk Tatyana**

candidate of Chemical Sciences, State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Кудрявцева Таисия Андреевна**

младший научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: tkudryavceva19@gmail.com

**Kudryavtseva Taisiya**

Junior researcher, State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Завязкина Татьяна Ивановна**

аспирант, ведущий инженер, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: tatzavyazkina@gmail.com

**Zavyazkina Tatyana**

post-graduate student, leading engineer, State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

**Романенко Наталья Александровна**

ведущий инженер, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: nathaly\_roman@mail.ru

**Romanenko Nataliya**

leading engineer, State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

УДК 544.463+532.612+631.4

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭТОКСИАМИНОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ВИБРАЦИОННОМ АППАРАТЕ

© 2021. *С.Л. Хилько, В.С. Шелест, Р.А. Макарова, Р.Г. Семенова,  
М.И. Рогатко, А.С. Хилько*

Методом твердофазного механохимического синтеза в результате реакции гуминовых кислот с полиэтиленгликолем и мочевиной или циангуанидином получены этоксиаминовые производные гуминовых кислот. Физико-химические свойства синтезированных продуктов изучены методами ИК спектроскопии и кислотно-основного титрования. Определено количество карбоксильных и гидроксильных групп в структуре макромолекул гуминовых кислот. На основании приведенных данных было показано, что в результате механохимической реакции возможно одновременное введение этокси- и аминогрупп. Полученные методом твердофазного синтеза этоксиаминогуминовые кислоты сочетают свойства анионных, катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ.

**Ключевые слова:** гуминовая кислота; полиэтиленгликоль; мочевины; циангуанидин; механохимические реакции; этоксилирование; аминирование; ИК спектроскопия; кислотно-основное потенциометрическое титрование.

**Введение.** Актуальной задачей современной химии является разработка методов направленной химической модификации природных соединений и исследование их физико-химических свойств с целью создания новых типов эффективных продуктов с заданными свойствами [1, 2]. В этой связи, перспективным является разработка методов структурного модифицирования гуминовых веществ путем введения в состав их макромолекул новых функциональных фрагментов.

В настоящее время механохимические методы активации твердофазных реакций являются перспективным направлением в различных областях химии, химической технологии и материаловедения [3, 4]. Вещество, подвергнутое действию внешних сил, обладает запасом «избыточной» энергии; искажение кристаллической решетки материалов приводит к возникновению точечных дефектов и линейных дислокаций, которые несут запас «избыточной» энергии. Нарушение сплошности измельчаемого материала приводит к разрыву химических связей вещества (механолиз, механокрекинг и т.п.). При этом образуются нескомпенсированные химические связи (свободные радикалы), которые обладают запасом «избыточной» энергии [5–7]. Поэтому механохимические процессы деструкции органического вещества полимерных субстратов связаны, прежде всего, с радикальным механизмом реакций [6, 8, 9].

При интенсивном механическом воздействии на органическое вещество углей, торфа и продуктов их переработки (гуминовые вещества) наблюдается изменение их химического состава. Увеличивается число активных функциональных групп: спиртовых, фенольных, карбоксильных, хиноидных. Уменьшается доля углерода, приходящегося на  $\text{CH}_2$ -группы, и увеличивается доля  $\text{CH}_3$ -групп. Изменения химического состава природных органических материалов связано с разрушением С-С связей (алифатические мостики, связи между ароматическими кольцами, алифатические боковые цепи) и др. [10–13].

Целью работы было совместное проведение реакций этоксилирования и аминирования гуминовых кислот полиэтиленгликолем и мочевиной (или циангуанидином) механохимическим методом в вибрационном аппарате и

исследование продуктов реакции методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования.

**Экспериментальная часть.** Механохимические твердофазные реакции гуминовых кислот одновременно с полиэтиленгликолем (ПЭГ-6000) и мочевиной или циангуанидином проводили в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при частоте вибрации  $\nu = 50$  Гц и амплитуде  $A = 3,0 \div 5,0$  мм.

Измельчающая ячейка аппарата приведена на рис. 1. Она состоит из стального стакана (1) с крышкой (масса  $M$ , длина  $l = 10$  см, внутренний диаметр  $d = 7$  см) и рабочего тела (2), которое представляет собой стальной цилиндр правильной формы ( $l = 9$  см, диаметр  $d = 4$  см) и массой  $M_T = 1,13$  кг.

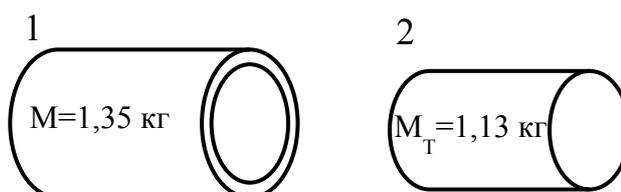


Рис. 1. Схема рабочей ячейки в аппарате 75Т-ДрМ

Механика вибрационного воздействия на обрабатываемый материал учитывает параметры вибрации и природу материала. Количественные характеристики вибрационного аппарата рассчитывали по следующим формулам [14, 15]:

$$I = A\omega^2 = 4\pi^2\nu^2 A^2 \text{ – виброускорение; } V = A\omega = 2\pi\nu A \text{ – виброскорость,}$$

где  $A$  – амплитуда механических колебаний, мм;

$\nu$  – частота механических колебаний, Гц;

$\omega = 2\pi\nu$  – угловая частота механических колебаний, Гц;

$F = M_T \times I$  – сила (Н), действующая на слой материала со стороны рабочего тела массой  $M_T$ .

Кинетическая энергия ( $K$ , Дж) рабочего тела массой  $M_T$  переходит в потенциальную энергию сил упругости деформируемых твердых частиц реакционной смеси,  $U_y$ , Дж:

$$K = U_y = \frac{M_T V^2}{2}.$$

Таблица 1

Расчетные характеристики вибрационного аппарата

$I, \text{ м/с}^2$	$V, \text{ м/с}$	$F, \text{ Н}$	$K, \text{ Дж}$	$U_y, \text{ Дж}$
$296 \div 493$	$0,942 - 1,57$	$334 \div 557$	$0,501 \div 1,393$	$0,501 \div 1,393$

Количество энергии, приходящееся на единицу массы вещества (масса реакционной смеси,  $m = 2$  г), составляло  $K (U_y) / m = 0,25 \div 0,70$  Дж/г. Величина силы на единицу массы реакционной смеси,  $F / m = 167 \div 278,5$  Н/г.

После обработки смеси компонентов в механореакторе продукты реакции многократно промывали водой. При этом отделяли избытки водорастворимых непрореагировавших исходных компонентов – ПЭГ-6000, мочевины или циангуанидина. Нерастворимые в воде производные этоксиаминогуминовых кислот отделяли центрифугированием.

Регистрацию ИК спектров проводили на спектрометре Bruker Tensor 37 FTIR Spectrometer в таблетках KBr.

Количество активных кислых групп ( $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}$ ) определяли методом кислотно-основного потенциометрического титрования. Значение pH растворов измеряли на прецизионном pH-метре (Metrohm 744 pH Meter, Швейцария). Растворы солей ГК и продуктов этоксиаминирования (50 мл 0,05 %) титровали 0,1 н раствором HCl. Точки эквивалентности определяли как максимумы на дифференциальных кривых  $\Delta\text{pH} / \Delta V = f(V_{\text{HCl}})$ .

**Результаты и их обсуждение.** Согласно [16, 17], присоединение оксиэтиленовых групп может происходить по фрагментам макромолекулы ГК, содержащим «кислый» водород:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  группам. Мочевина способна реагировать с соединениями, содержащими активные OH-группы, спиртами и фенолами, с образованием уретанов и аммиака или заменой OH-группы на группу  $\text{NH}_2$  [18].

В ИК спектрах продуктов взаимодействия ГК с ПЭГ-6000 и мочевиной или циангуанидином наблюдается ряд характерных изменений, свидетельствующих о совместном протекании реакций этоксилирования и аминирования гуминовой кислоты (рис. 2, 3). Так в спектрах продуктов изменяются полосы поглощения самого исходного ПЭГа, мочевины (или циангуанидина), а также гуминовой кислоты.

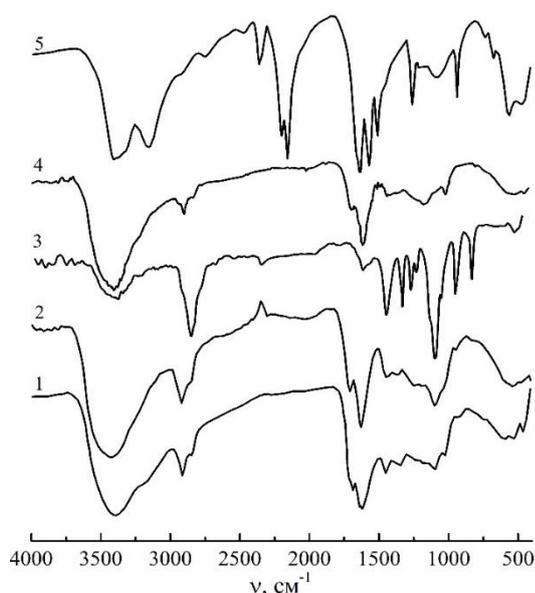


Рис. 2. ИК спектры образцов (в таблетках KBr): 1 – ГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин; 2 – ГК + ПЭГ-6000; 3 – ПЭГ-6000; 4 – исходная ГК; 5 – циангуанидин

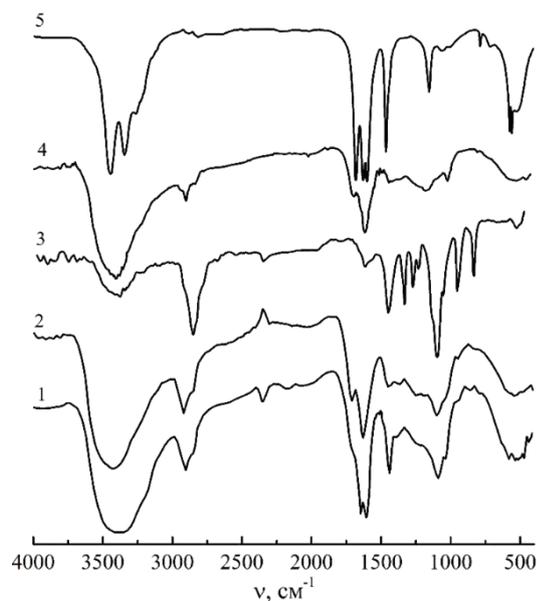


Рис. 3. ИК спектры образцов (в таблетках KBr): 1 – ГК + ПЭГ-6000 + мочевины; 2 – ГК + ПЭГ-6000; 3 – ПЭГ-6000; 4 – исходная ГК; 5 – мочевины

Появляется полоса поглощения в области  $1100\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям  $\nu_{\text{C-O}}$  эфирной группы ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ). Эта интенсивная полоса поглощения наблюдается в ИК спектре ПЭГ-6000, но отсутствует в спектре исходного образца ГК. По сравнению с образцом ГК увеличивается интенсивность полосы поглощения в области  $2950\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям алифатических групп, что может указывать на увеличение доли алифатической составляющей в макромолекуле в результате этоксилирования. В продукте с циангуанидином отсутствует полоса поглощения в области  $2200\text{ см}^{-1}$  цианидной группы (рис. 3). Из этого можно сделать вывод, что, возможно, реакция присоединения протекает именно по этой группе.

Доказательством образования совместных продуктов аминирования и этоксилирования гуминовых кислот служат результаты изучения ИК спектров и физико-химических свойств двойных продуктов механохимического взаимодействия гуминовой кислоты с мочевиной, циангуанидином, а также ПЭГ-6000 с мочевиной и циангуанидином и их отличия от спектров соответствующих тройных продуктов (рис. 2 и 3).

По данным потенциометрического титрования растворов в этоксиаминированном образце гуматов натрия уменьшается количество  $-COOH$  и  $-OH$  групп (рис. 4, 5, табл. 2), что может указывать на участие этих групп в механосинтезе.

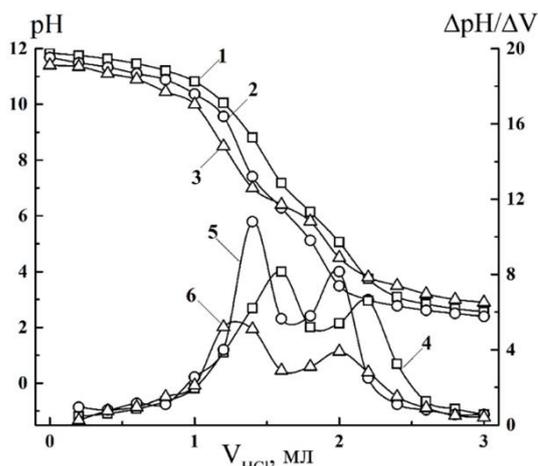


Рис. 4. Интегральные (1, 2, 3) и дифференциальные (4, 5, 6) кривые титрования растворов солей ГК + ПЭГ-6000 + циангуанидин (1, 4), ГК + ПЭГ-6000 (2, 5) и исходной гуминовой кислоты (3, 6)

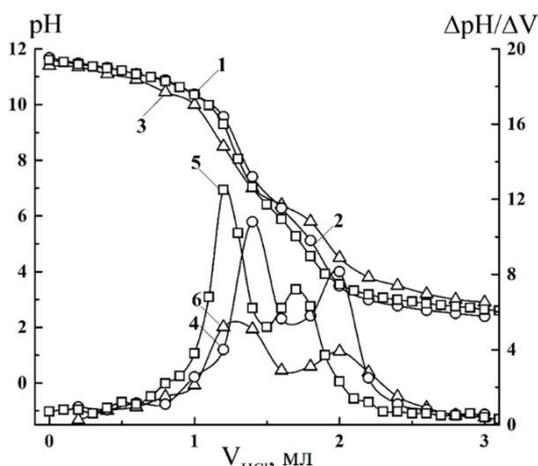


Рис. 5. Интегральные (1, 2, 3) и дифференциальные (4, 5, 6) кривые титрования растворов солей ГК + ПЭГ-6000 + мочевины (1, 4), ГК + ПЭГ-6000 (2, 5) и исходной гуминовой кислоты (3, 6)

Таблица 2  
Количество активных функциональных групп в образцах гуминовых соединений

Образец	Количество активных кислотных групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[COOH]
Исходный гумат натрия, ГН	3,2	3,2
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000	3,2	2,4
ГН <sub>ГК</sub> + мочевины	1,6	4,8
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + мочевины	2,0	2,0
ГН <sub>ГК</sub> + ПЭГ-6000 + циангуанидин	2,4	2,0

В продукте реакции ГК только с ПЭГ-6000 уменьшается количество  $-COOH$  групп, тогда как количество  $-OH$  групп остается неизменным. Это указывает на возможность протекания реакции этоксилирования ГК по карбоксильным группам. В случае взаимодействия ГК только с мочевиной уменьшается количество  $-OH$  групп, а количество  $-COOH$  может несколько увеличиваться за счет механохимического окисления фрагментов макромолекулы ГК (табл. 2). Уменьшение количества гидроксильных групп в макромолекулах ГК после механохимических реакций с мочевиной указывает на возможность взаимодействия субстратов по гидроксильным группам.

Взаимодействие ГК с ПЭГ-6000 и мочевиной или циангуанидином происходит одновременно по  $-COOH$  и  $-OH$  группам, что указывает на образование этоксиаминогуминовых кислот.

С другой стороны, механохимические превращения полимеров связаны с разрывом макромолекулярных цепей, в результате чего реакции могут идти и по другим путям [4–6].

Таким образом, характерные изменения в ИК спектрах и результаты кислотно-основного потенциометрического титрования продуктов взаимодействия гуминовых кислот совместно с ПЭГ-6000 и мочевиной или циангуанидином указывают на возможность одновременного протекания механохимических реакций этоксилирования и аминирования природного субстрата.

За счет одновременного включения этоксильных и аминогрупп в структуру макромолекул гуминовых кислот возможно получение нового вида ПАВ, который сочетает в себе анионные, катионные и неионогенные свойства, что может оказывать необычное влияние на процесс формирования адсорбционных слоев таких ПАВ на межфазных границах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия / Ю.А. Овчинников. – М.: Просвещение, 1987. – 816 с.
2. Смирнова И.Г. Направленная химическая модификация антибиотиков пептидной группы / И.Г. Смирнова, Ж.П. Трифонова, Г.С. Катруха // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 2006. – Т. 47, № 2. – С. 149-155.
3. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Отв. ред. Авакумов Е.Г. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 342 с.
4. Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology / P. Baláz, M. Achimovičová, M. Baláz, P. Billik // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 7571-7588.
5. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.
6. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
7. Boldyrev V.V. Mechanochemistry of Inorganic Substances / V.V. Boldyrev // Ann. Chem. France – 1981. – Vol. 6. – P. 359-366.
8. Радциг В.А. Механохимия полимеров глазами метода ЭПР / В.А. Радциг // Химическая физика. – 2004. – Т. 23, № 10. – С. 70-109.
9. Butyagin P.Yu. Kinetics and Nature of Mechanochemical Reactions / P.Yu. Butyagin // Russ. Chem. Rev. – 1971. – Vol. 40. – P. 901-915.
10. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей / Т.М. Хренкова. – М.: Недра, 1993 – 176 с.
11. Хренкова Т.М. Механическая активация углей / Т.М. Хренкова, В.С. Кирда // Химия тверд. топлива. – 1994. – № 6. – С.36-42.
12. Иванов А.А. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов / А.А. Иванов, Н.В. Юдина, О.И. Ломовский // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, № 5. – С. 73-77.
13. Механохимическая модификация углей / В.В. Лебедев, Л.П. Никанорова, Т.М., Хренкова [и др.] // Химия тверд. топлива. – 1985. – № 2. – С. 35-40.
14. Овчинников П.Ф. Виброреология / П.Ф. Овчинников. – Киев: Наукова думка, 1983. – 243 с.
15. Моцаренко Г.П. Механика вибрационного микрогранулирования / Физико-химическая механика дисперсных структур / Г.П. Моцаренко. – Киев: Наук. думка, 1986. – С. 199-206.
16. Umbach W. Continuous alkoxylation process / W. Umbach, W. Stein // J. Am Oil Chem. Soc. – 1971. – Vol. 48, No 8. – P. 394-397.
17. Novel General Procedure for the Preparation of Homogeneous Nonionic Surfactants / P. Sallaya, L. Farkas, Z. Szlovák, G. Fogassy // J. Surfactants Deterg. – 2002. – Vol. 5, No 4. – P.353-357.
18. Резников В.А. Химия азотсодержащих органических соединений / В.А. Резников. – Новосибирск: НГУ, 2006. – 130 с.

*Поступила в редакцию 29.12.2020 г.*

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF ETHOXYAMINOHUMIC ACIDS  
IN A VIBRATING APPARATUS

*S.L. Khil'ko, V.S. Shelest, R.A. Makarova, R.G. Semenova, M.I. Rogatko, A.S. Khil'ko*

Ethoxyamino derivatives of humic acids were obtained by solid phase mechanochemical synthesis in the reaction of humic acids with polyethylene glycol and urea or cyanoguanidine. The physicochemical properties of the synthesized products were studied by IR spectroscopy and acid-base titration. The number of carboxyl and hydroxyl groups in the structure of the macromolecule of humic acids has been determined. Based on the data presented, it was shown that as a result of a mechanochemical reaction, it is possible to simultaneously introduce ethoxy- and amino- groups into the structure of a macromolecule. Ethoxyaminohumic acids obtained by solid-phase synthesis combine the properties of anionic, cationic and nonionic surfactants.

**Keywords:** humic acid; polyethylene glycol; urea; cyanoguanidine; mechanochemical reactions; ethoxylation; amination; IR spectroscopy; acid-base potentiometric titration.

**Хилько Светлана Леонидовна**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник; ведущий научный сотрудник  
ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: sv-hilko@yandex.ru

**Khil'ko Svetlana Leonidovna**

Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Senior Researcher, State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Шелест Валентина Сергеевна**

Студентка химического факультета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: valya.any@gmail.com

**Shelest Valentina Sergeevna**

Student of Faculty of Chemistry, Donetsk National University, Donetsk, DPR.

**Макарова Раиса Александровна**

Кандидат химических наук; старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: makarova.ra@yandex.ru

**Makarova Raisa Aleksandrovna**

Senior Researcher, Candidate of Chemical Sciences. State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Семенова Римма Григорьевна**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: reemma2010@yandex.ua

**Semenova Rimma Grigor'evna**

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Рогатко Марина Игоревна**

Младший научный сотрудник, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: marina.rogatko@gmail.com

**Rogatko Marina Igorevna**

Junior Researcher, State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

**Хилько Алексей Сергеевич**

Инженер I категории, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: fox4749@mail.ru

**Khil'ko Alexey Sergeevich**

Engineer, State institution "L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

УДК 546.657'817'776

**ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ НЕОДИМА СВИНЦОМ В МОЛИБДАТЕ**  
**Nd<sub>14</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>45</sub>**© 2021. *К.А. Чебышев, Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, Л.В. Пасечник, Н.И. Селикова*

Исследование направлено на определение влияния замещения неодима свинцом на структуру и проводимость кислородпроводящего молибдата неодима. Образцы Nd<sub>5-x</sub>Pb<sub>x</sub>Mo<sub>2,86</sub>O<sub>16+δ</sub> полученные твердофазным синтезом при 1000 °С, изучены методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Твердые растворы на основе кубической флюоритоподобной структуры образуются до x = 0.92. Параметр элементарной ячейки твердых растворов увеличиваются с повышением содержания свинца.

**Ключевые слова:** молибдаты неодима; структура флюорита; рентгенофазовый анализ.

**Введение.** Соединения со структурой типа флюорита являются самыми распространёнными ионными проводниками по ионам фтора и кислорода [1–3]. Этому способствуют особенности состава и структуры – высокое соотношение анионов к катионам в формуле, легкость образования структурных дефектов, большой размер образующих кубическую плотнейшую упаковку катионов, значительное количество пустот в структуре.

Перспективными соединениями с кислород-ионной проводимостью являются молибдаты Ln<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub>, имеющие флюоритоподобную структуру. Впервые такие соединения синтезированы для неодима авторами [4], а их состав представлен как Nd<sub>14</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>45</sub>. Позднее, в работе [5] состав соединения определен как Nd<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16</sub>. Согласно [6], эти составы лежат в пределах области гомогенности. При пересчете на одинаковое количество атомов неодима состав «Nd<sub>14</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>45</sub>» может быть переписан как Nd<sub>5</sub>Mo<sub>2,86</sub>O<sub>16+δ</sub>. Определение степеней окисления элементов и содержание кислорода химическими методами проводилось только в работе [7]. Так же предложена формула Ln<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub>, в которой величина «δ» показывает содержание сверхстехиометрического кислорода.

Высокая ионная проводимость, возникающая, благодаря избытку кислорода, в соединениях Ln<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub> впервые обнаружена и описана в [7]. Кристаллическая структура описана в работе [5], уточнена по данным РСА на монокристаллах [8, 9] и по данным дифракции нейтронов в [10, 11]. Рассматриваемые молибдаты кристаллизуются в пространственной группе Pn-3n. Заряд и размеры катионов существенно различаются (например, радиус Nd<sup>+3</sup> = 1,109 Å, Mo<sup>+6</sup> – 0,41 Å [12]), из-за чего исходная структура флюорита искажается, ионы кислорода смещаются из позиций идеального флюорита и образуют тетраэдры MoO<sub>4</sub>.

Большинство современных неорганических материалов (люминофоров, лазерных материалов, твердых электролитов и т.д.) используется не в виде индивидуальных соединений, а в виде твердых растворов, что позволяет регулировать их свойства. Например, для стабилизации высокотемпературной модификации диоксида циркония используется модифицирование оксидами РЗЭ, кальция, магния, скандия и др. [1]. Одним из направлений изучения взаимосвязи состава, структуры и свойств функциональных материалов является исследование изоморфных замещений.

Гетеровалентные замещения неодима на двухзарядные катионы могут приводить к изменению условий синтеза, появлению новых вакансий и искажений в структуре

соединения  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ . Изоморфные замещения неодима на свинец до настоящего времени систематически не изучались. В работе [12] уточнялась кристаллическая структура монокристалла, состав которого определен с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа как  $\text{Pb}_{0.13}\text{Nd}_{4.71}\text{Mo}_{2.60}\text{O}_{16.5}$ . В кратком сообщении [13] приведены кристаллографические данные для монокристалла  $\text{Pb}_{0.64}\text{Nd}_{4.32}\text{Mo}_{2.96}\text{O}_{16.0}$ . В работе [14] представлены результаты исследования гетеровалентного замещения неодима свинцом в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1.6$ ). Установлено, что в образцах системы, полученных твердофазным синтезом при  $1000^\circ\text{C}$ , гомогенные твердые растворы на основе кубического флюоритоподобного молибдата неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  образуются в довольно узких границах ( $0 \leq x \leq 0.82$ ). Методом Ритвельда уточнена структура твердых растворов. Установлено, что при введении свинца проводимость существенно не изменяется.

Поскольку ограничивающим фактором при замещении неодима свинцом является размещение неподеленных электронных пар свинца, представляет интерес исследование замещения неодима на свинец в составе  $\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  с более низким содержанием молибдена, чем  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ . Снижение содержания молибдена приведет к образованию вакансий кристаллической структуры, что должно способствовать размещению неподеленных электронных пар ионов свинца и расширить предел замещения. Поэтому целью представленной работы стало изучение изоморфного замещения неодима на свинец во флюоритоподобном молибдате неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$ .

**Экспериментальная часть.** Молибдаты состава  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  ( $x=0; 0.2; 0.5; 0.8; 1; 1.2; 1.4; 1.6$ ) синтезировали твердофазным методом из смесей оксидов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  квалификации “НДО-2”,  $\text{PbO}$  “х. ч.” и  $\text{MoO}_3$ , полученного разложением парамолибдата аммония квалификации “х. ч.” при  $500^\circ\text{C}$  в течение 5ч. Навеска исходных компонентов составляла 1 г. Перед взвешиванием оксид неодима прокачивали в течение 1 ч при  $1000^\circ\text{C}$ , а оксиды молибдена и свинца – при  $500^\circ\text{C}$  в течении 4 ч. Шихту гомогенизировали с добавлением этилового спирта в агатовой ступке в течение 30 мин. и прокачивали на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  (для связывания  $\text{MoO}_3$  и предотвращения его возгонки),  $800^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 и 20 ч соответственно с промежуточной гомогенизацией и контролем прохождения реакции методом рентгенофазового анализа.

Для получения керамики из порошков, прокаленных при  $800^\circ\text{C}$  прессовали таблетки диаметром 8 мм с добавлением 5 % раствора поливинилового спирта. Заготовки высушивали при  $75\text{--}120^\circ\text{C}$  и для удаления спирта прокачивали 1 ч при температуре  $300^\circ\text{C}$  и 3 ч при  $500^\circ\text{C}$ . Спекание проводили при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Относительная плотность полученной керамики составляла 82–86 %. На поверхность керамических таблеток наносили серебрясодержащую пасту, конечная температура вжигания электродов  $850^\circ\text{C}$ . Электрическую проводимость определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 на частоте 1 кГц в диапазоне температур  $300\text{--}700^\circ\text{C}$  с шагом  $20^\circ$  при скорости нагревания  $2^\circ/\text{мин}$ . Из полученных зависимостей для прямолинейных участков рассчитывали энергию активации.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр. Для идентификации фаз применялась программа MATCH! и база данных PDF-2 (ICCD). Для уточнения структуры методом Ритвельда был использован массив данных, полученных съемкой по точкам с шагом  $0.05^\circ 2\theta$  и экспозицией 3 с в диапазоне  $10\text{--}140^\circ (2\theta)$ . Уточнение проводили с использованием программы FULLPROF.2k (версия 5.30) с графическим интерфейсом WinPLOTR.

Микронзондовый элементный анализ проведен методом растровой электронной микроскопии на рентгеновском микроскопе JSM-6490LV с применением

энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Состав определялся на 25 фрагментах из 5 образцов.

ИК-спектры снимали в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  на спектрометре ИК-Фурье TENSOR 27 (Bruker Optics).

**Результаты и их обсуждение.** Исследовано гетеровалентное замещение неодима свинцом в молибдате неодима с флюоритоподобной кубической структурой, с пониженным в пределах области гомогенности содержанием молибдена. Образцы системы  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$ , прокаленные в течение 20 ч при температуре  $1000\text{ °C}$ , изучены методом рентгенофазового анализа.

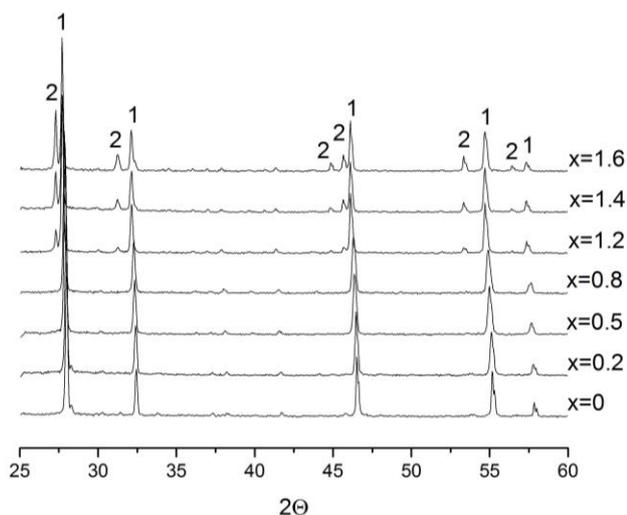


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$ . 1 – кубическая флюоритоподобная фаза; 2 – фаза на основе  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$

принадлежащих примесной фазе, для образцов с идентичным содержанием свинца в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  ниже, чем в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , что косвенно свидетельствует об увеличении степени замещения неодима свинцом.

Предел замещения неодима свинцом установлен так называемым методом «исчезающей фазы» по зависимости наиболее интенсивного рефлекса ( $hkl$  103, при  $\approx 27,3^\circ 2\theta$ ) примесной фазы от содержания свинца в системе.

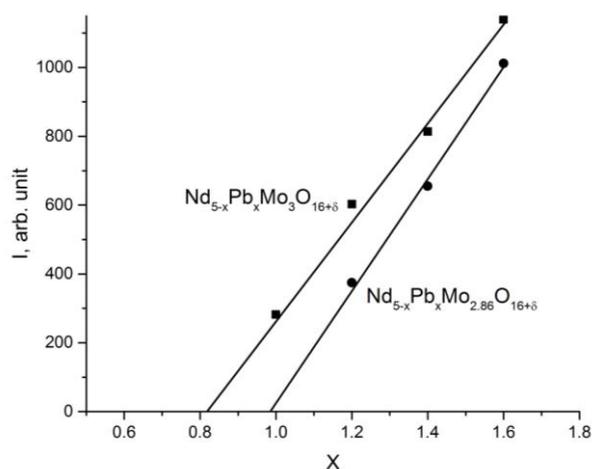


Рис. 2. Зависимость интенсивности отражения примесной фазы  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$  ( $hkl$  103) от содержания свинца ( $x$ ) в системах  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  и  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

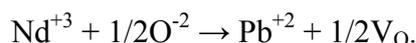
Согласно полученным данным, в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  однофазные образцы со структурой флюорита получены до  $x=0.8$  включительно (рис. 1). При более высоком содержании свинца в системе ( $x = 1.2\text{--}1.6$ ) наблюдаются рефлексы второй фазы, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания свинца. Данная фаза представляет собой твердый раствор со структурой тетрагонального молибдата неодима  $\text{Nd}_2\text{MoO}_6$ , пространственная группа  $I-42m$ .

Фазообразование в системе с меньшим содержанием молибдена происходит, как и в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , представленной в [14]. Однако интенсивность рефлексов,

принадлежащих примесной фазе, для образцов с идентичным содержанием свинца в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  ниже, чем в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , что косвенно свидетельствует об увеличении степени замещения неодима свинцом.

Предел замещения неодима свинцом установлен так называемым методом «исчезающей фазы» по зависимости наиболее интенсивного рефлекса ( $hkl$  103, при  $\approx 27,3^\circ 2\theta$ ) примесной фазы от содержания свинца в системе. Из рис. 2 видно, что граница гомогенности твердого раствора для системы с пониженным содержанием молибдена расширилась с  $x \approx 0,82$  до  $x \approx 0,98$ . Увеличение предела замещения для системы с недостатком молибдена можно объяснить следующим образом. Дефицит молибдена приводит к образованию большего количества кислородных вакансий для достижения баланса зарядов. При вхождении свинца в структуру различных соединений ограничивающим фактором изоморфного замещения часто является необходимость локализации неподеленной электронной пары. В

структуре молибдата неодима замещение проходит по схеме:



При этом неподеленная электронная пара атомов свинца может располагаться на месте образующихся вакансий. Однако, согласно схеме замещения, кислородных вакансий образуется в два раза меньше, чем атомов свинца входит в структуру. Недостаток молибдена в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  обеспечивает большую концентрацию вакансий и, соответственно, мест для локализации электронной пары.

С помощью сканирующей электронной микроскопии изучена микроструктура и элементный состав полученного твердого раствора  $\text{Nd}_{4.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$ . Согласно приведенной на рис. 3 микрофотографии керамика имеет разрывы и трещины, с чем связана ее невысокая плотность ( $\approx 84\%$ ).

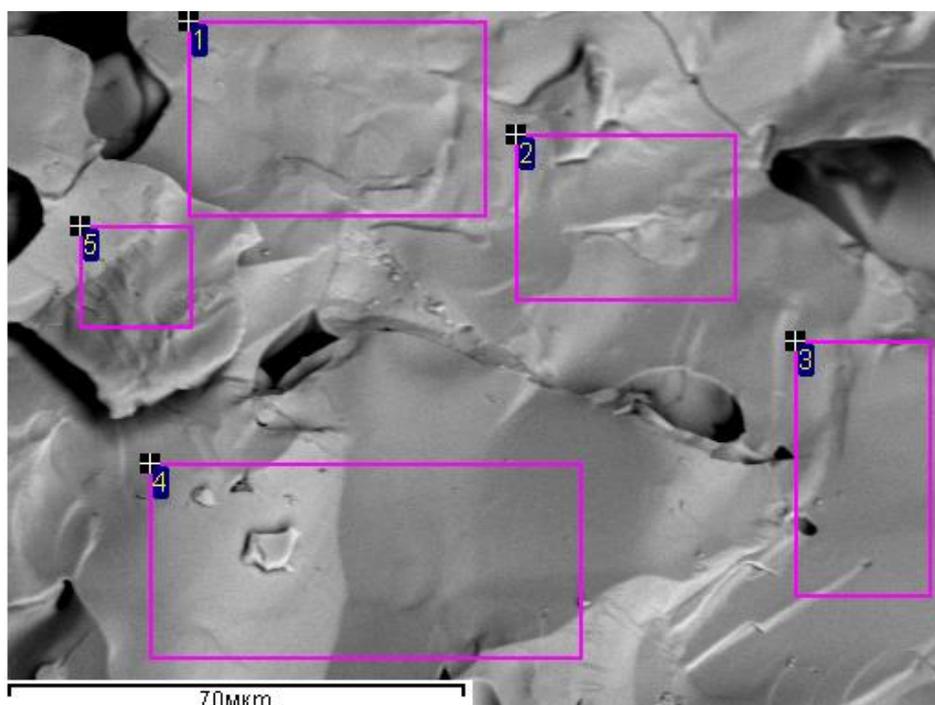


Рис. 3 Микрофотография скола образца  $\text{Nd}_{4.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$ .

Результаты микрозондового энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа приведены в табл. 1. Из анализа образца следует, что в условиях синтеза существенная возгонка компонентов твердых растворов не происходит и состав соответствует заданному.

Таблица 1

Элементный состав образца  $\text{Nd}_{4.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$ , ат. %.

Номер образца	Количество фрагментов	Pb	Mo	O	Nd
1	4	3.5	12	67.4	17.1
2	5	3.3	11.8	66.9	18
3	4	3.2	12.2	66.7	17.9
4	6	3.8	12.1	66.3	17.8
5	3	3.1	12.6	67	17.3
Среднее		3.38	12.14	66.86	17.62
Теоретич.		3.4	12.1	66.6	17.8

Параметры элементарной ячейки полученных твердых растворов определены путем полнопрофильного анализа дифрактограмм. На рис. 4 приведена зависимость параметров элементарной ячейки от состава в системах  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  и  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  [14]. Для обеих систем параметр ячейки линейно возрастает с повышением содержания свинца, имеющего больший ионный радиус (для координационного числа 8 ионные радиусы Nd – 1.109 Å, Pb – 1.29 Å). Перегиб на зависимостях соответствует пределам замещения неодима свинцом.

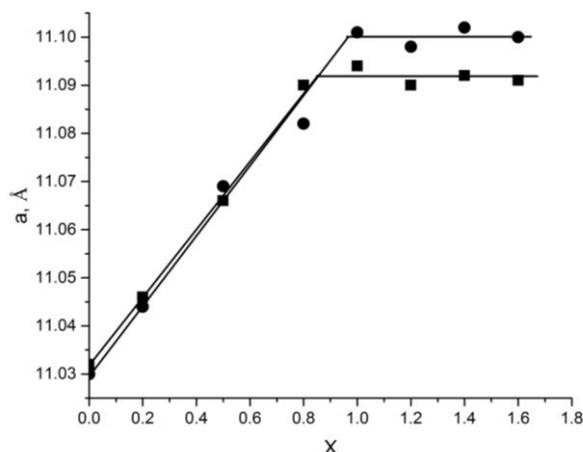


Рис. 4. Зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  (●) и  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (■) [14].

В результате изоморфного замещения неодима свинцом происходит понижение кислородной стехиометрии для сохранения баланса зарядов. Образование кислородных вакансий отражается на ИК-спектрах уменьшением количества полос поглощения. При изоморфном замещении неодима на свинец, неподеленная пара электронов свинца располагается на местах кислородных вакансий. Уменьшение содержания молибдена в пределах области гомогенности приводит к увеличению степени замещения неодима свинцом.

**Заключение.** Установлено, что в результате замещения неодима свинцом образуются твердые растворы на основе кубического флюоритоподобного молибдата неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16}$ . Предел замещений, определенный по изменению параметров ячеек и методом исчезающей фазы в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  составляет  $x \approx 0.98$ . Понижение содержания молибдена в области гомогенности способствует расширению области образования твердых растворов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A review of zirconia-based solid electrolytes / T. Liu, X. Zhang, X. Wang [et al.] // *Ionic*s. – 2016. – Vol. 22. – P. 2249-2262.

Из рис. 4 видно, что в системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  параметры элементарной ячейки изменяются до значения  $x = 1$ , область гомогенности несколько увеличивается по сравнению с системой  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , что указывает на большую степень замещения неодима свинцом.

Исследование системы  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  методом ИК-спектроскопии (рис. 5) показало, что введение свинца приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения тетраэдра  $\text{MoO}_4$  при  $813 \text{ cm}^{-1}$ . Также наблюдается сдвиг в коротковолновую область полос поглощения при  $847$  и  $484 \text{ cm}^{-1}$ .

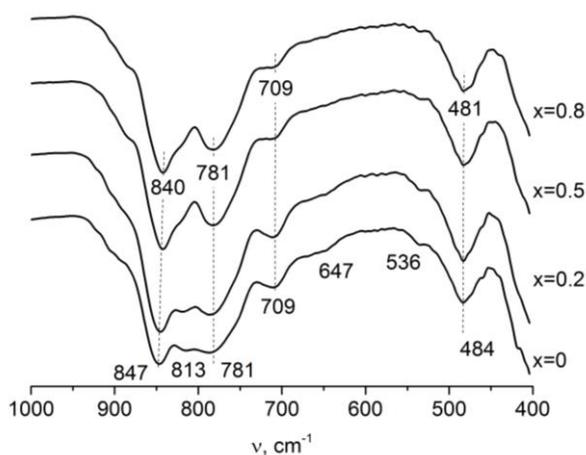


Рис. 5. ИК-спектры образцов  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$

2. New anionic conducting fluorides. / Jean-Maurice Reau, Claude Lucat, Guy Campet [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 1977. – Vol. 22. – P. 761-765.
3. Willis B.T.M. Structures of  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_{2+x}$  and  $\text{U}_4\text{O}_9$  by neutron diffraction / B.T.M. Willis // *Journal de Physique*. – 1964. – Vol. 25 (5). – P.431-439.
4. Мохосоев М. Молибдаты неодима / М. Мохосоев, Е. Гетьман // *Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы*. 1969. – Т. 5. – С. 908-913.
5. Hubert P.-H. Structure du molybdate de neodyme  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  / P.-H. Hubert, P. Michel, A. Thozet // *Compt. Rend. Acad. Sc. Paris*. – 1973. – Vol. 276. – P. 1779-1781.
6. Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  and  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  / V.I. Voronkova, I.A. Leonidov, E.P. Kharitonova [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 615. – P. 395-400. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.019>.
7. Tsai M. Oxide Ion Conductivity in  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}$  (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd;  $x \sim 0.5$ ) with a Fluorite-Related Structure / M. Tsai, M. Greenblatt, W. McCarroll // *Chem. Mater.* – 1989. – Vol. 1 (2). – P. 253-259.
8. Crystal structure of the oxygen conducting compound  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  / A. Alekseeva, I. Gagor, A. Pietraszko // *Z. Kristallogr.* – 2012. – Vol. 227. – P. 869-875.
9. Кристаллическая структура монокристалла  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  при  $T = 30$  К / О.А. Алексеева, И.А. Верин, А.П. Дудка, Н.Е. Новикова // *Кристаллография*. – 2013. – Т. 58, № 4. – С. 567-573.
10. Yoshihisa Ishikawa. Crystal structure of  $\text{R}_{10}\text{Mo}_6\text{O}_{33}$  (R = Nd, Pr) from 3 K to 973 K by neutron powder diffraction / Yoshihisa Ishikawa, Sergey A. Danilkin, Maxim Avdeev [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2016. – Vol. 288. – P. 303-306.
11. The Fluorite-Like Phase  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$  in the  $\text{MoO}_3$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  System: Synthesis, Crystal Structure, and Conducting Properties / Jordi Jacas Biendicho, Helen Y. Playford, Seikh M. H. Rahman [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57 (12). – P. 7025-7035. – DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00734
12. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallogr. A*. – 1976. – Vol. 32. – P. 751-767.
13. Antipin A.M. Structure of fluorite-like compound based on  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  with lead partly substituting for neodymium / A.M. Antipin, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva // *Acta Cryst.* – 2015. – B71. – P. 186-193.
14. Kurtz R. Real structure investigations at  $\text{PbNd}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  / R. Kurtz, C. Paulmann, U. Bismayer // *HasyLab Annual Report*. – 2004. – No 1. – Article ID 12812. – URL: [http://hasyweb.desy.de/science/annual\\_reports/2004\\_report/part1/contrib/42/12812.pdf](http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2004_report/part1/contrib/42/12812.pdf).
15. Fluorite-Like Neodymium Molybdates Doped with Lead / L. Ardanova, K. Chebyshev, A. Ignatov [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2020. – Vol. 865. – P. 49-53. – doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.865.49.

*Поступила в редакцию 28.12.2020 г.*

### ISOMORFOUS SUBSTITUTION OF NEODYMIUM BY LEAD IN $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_8\text{O}_{45}$

***K.A. Chebyshev, E.I. Get'man, A. Ignatov, L.V. Pasechnik, N.I. Selikova***

Substitution neodymium for lead in oxygen conducting neodymium molybdate with a fluorite-like structure has been investigated by X-ray diffraction, IR-spectroscopy and scanning electron microscopy. It was determined that single-phase solid solution  $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_{2.86}\text{O}_{16+\delta}$  is formed in the range up to  $x=0.98$ . Decreasing of molybdenum content leads to increasing of substitution limit.

**Keywords:** neodymium molybdates; solid solution; powder X-ray diffraction; fluorite structure.

**Чебышев Константин Александрович**

научный сотрудник кафедры неорганической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: chebyshev.konst@mail.ru

**Chebyshev Konstantin Aleksandrovich**

Researcher, Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk, DPR.

**Игнатов Алексей Владимирович**

кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: a.ignatov@donnu.ru

**Ignatov Aleksey Vladimirovich**

Candidate of Chemical Sciences, Associated Professor, Head the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”, Donetsk, DPR.

**Пасечник Людмила Валентиновна**  
старший научный сотрудник кафедры  
неорганической химии, ГОУ ВПО «Донецкий  
национальный университет», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: lyudmilaps50@yandex.ru

**Селикова Нелля Ивановна**  
старший научный сотрудник кафедры  
неорганической химии, ГОУ ВПО «Донецкий  
национальный университет», г. Донецк, ДНР.

**Гетьман Евгений Иванович**  
доктор химических наук, профессор.

**Pasechnik Lyudmila Valentinovna**  
Senior Researcher, Department of Inorganic  
Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”,  
Donetsk, DPR.

**Selikova Nellya Ivanovna**  
Senior Researcher, Department of Inorganic  
Chemistry, SEI HPE “Donetsk National University”,  
Donetsk, DPR.

**Get'man Eugeny Ivanovich**  
Doctor of Chemistry, Professor.

УДК 543.422.3 : (547.857.7 + 541.64)

## ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОТИВОВИРУСНОГО ПРЕПАРАТА АЦИКЛОВИРА С СОПОЛИМЕРОМ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНОМ

© 2021. *Н.О. Шевчук, Т.Г. Тюрина*

Методом УФ спектроскопии исследовано взаимодействие сополимера малеинового ангидрида с винилацетатом и/или поли-4-винилпиридина с натриевой солью ацикловира, а также обоих полимеров между собой в водно-этанольных (55 : 45 об.%) растворах. Показано, что максимальное изменение оптической плотности смеси полимеров соответствует соотношению их звеньев 1 : 1. Для тройной системы, содержащей ацикловир и оба полимера, обнаружено изменение в поглощении лекарственного вещества, которое можно отнести к его взаимодействию с полимерами; максимальное изменение оптической плотности наблюдается при эквимолярном соотношении компонентов смеси.

**Ключевые слова:** электронные спектры, ацикловир, сополимеры малеинового ангидрида, поли-4-винилпиридин.

**Введение.** Исследование взаимодействия лекарственных веществ с физиологически активными полимерами имеет важное значение при разработках эффективных терапевтических агентов. Сопolíмеры малеинового ангидрида (МА) могут выступать в качестве носителей лекарственных препаратов благодаря наличию большого количества карбоксильных групп, которые способны активно взаимодействовать с веществами, содержащими катионные группы [1]. Ранее для смесей катионов красителей с полимерами анионного характера было обнаружено явление метахромазии [2], т. е. изменение спектра поглощения красителя, вызванное его взаимодействием с полианионами различной природы. Исследование подобных эффектов позволяет прояснить природу конформационных превращений полииона и иона лекарственного препарата, выявить особенности их связывания, прогнозировать возможное взаимодействие биологически активного иона с другими природными полиионами в организме человека.

В качестве объектов исследования были выбраны противовирусный препарат ацикловир (Ац); сополимер малеинового ангидрида и винилацетата (МА-ВА), проявляющий свойства поликислоты в водных растворах; неиногенный полимер поли-4-винилпиридин (п-4ВП), их структуры показаны на рис. 1. Целью работы было исследование взаимодействия между ацикловиром и полимером (МА-ВА или п-4ВП), между указанными полимерами, а также в тройной системе Ац – МА-ВА – п-4ВП.

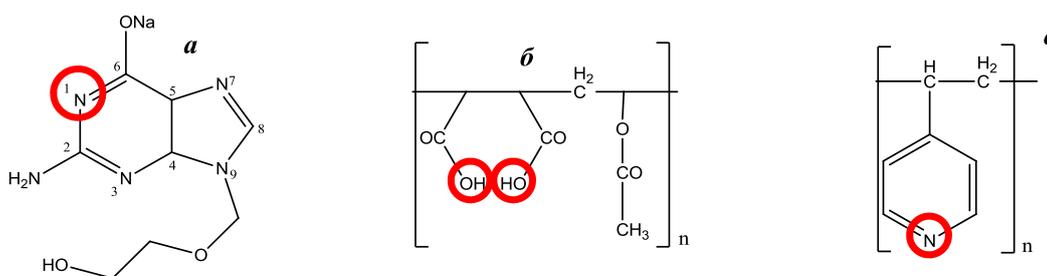


Рис. 1. Структурные формулы и реакционные центры натриевой соли ацикловира (а), сополимера МА-ВА (б), поли-4-винилпиридина (в)

**Экспериментальная часть.** В данной работе использовали следующие реактивы: ВА (стабилизированный для синтеза), 4-ВП и пероксид бензоила – производства Merck; МА – Волжский химкомплекс; Ац (в форме натриевой соли) – РУП Белмедпрепараты; азобисизобутиронитрил – Chemical Line, бензол – Chemical Line; петролейный эфир – Shanghai Synnad.

Мономеры, инициатор и растворители очищали известными методами [3–5] (до содержания основного вещества 99,98 %). Синтез сополимера МА-ВА проводили в бензоле в присутствии инициатора пероксида бензоила ( $8,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при 70 °С, как показано в работе [6]. Полимеризацию 4-винилпиридина проводили в бензоле в присутствии инициатора азобисизобутиронитрила ( $9,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при 65 °С в течение 230 мин. Полученный полимер высаждали в петролейный эфир, сушили в течение двух дней в вакууме до постоянной массы, выход составил 90 %. Анализ продукта методом ЯМР спектроскопии подтвердил получение гомополимера 4-винилпиридина (Bruker Avance II, 400 МГц, растворитель –  $CDCl_3$ , 25 °С).

УФ спектры водно-этанольных (55 : 45 об.%) растворов полимеров, ацикловира и их смесей регистрировали с помощью прибора Gelios Gamma в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1,0 см и 0,2 см.

**Результаты и обсуждение.** Взаимодействие натриевой соли ацикловира с сополимером МА-ВА в водно-этанольных растворах первоначально изучали методом потенциометрического титрования [7]. Кривая титрования сополимера МА-ВА раствором ацикловира характеризуется тремя перегибами (рис. 2).

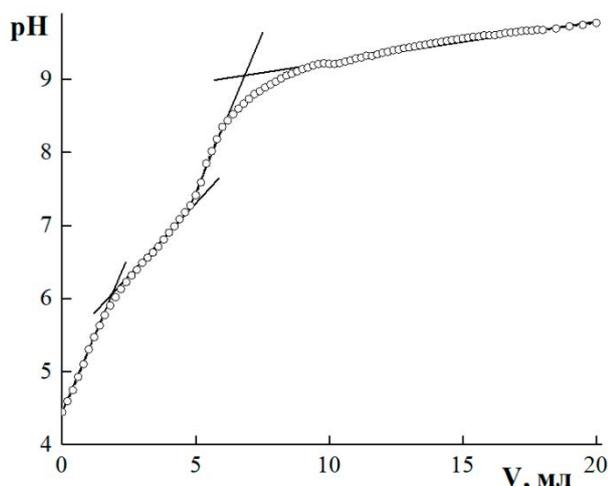


Рис. 2. Интегральная кривая потенциометрического титрования водно-этанольного раствора сополимера МА-ВА раствором ацикловира.  $[MA-BA] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[Ac] = 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Первый перегиб на кривой титрования сополимера соответствует соотношению 2,6 звеньев МА на 1 молекулу Ац. Дальнейшее добавление раствора ацикловира приводит к росту величины pH до нейтрального значения 7,15 и соответствует соотношению Ац : звено МА  $\approx 1 : 1$ . Можно полагать, что при добавлении нейтральной формы Ац к раствору МА-ВА происходит связывание протонов карбоксильных групп с атомом N1 молекулы Ац и образование ионных пар. При этом перегиб при pH 5,95 может быть связан с конформационной перестройкой и разворачиванием цепи сополимера вследствие связывания с объемными молекулами Ац. Между перегибами с pH

7,15 и 8,7, вероятнее всего, возможность подхода конденсированного пуринового цикла к звену МА затруднена и происходит обмен ионов  $Na^+$  и  $H^+$ , который также ограничен пространственными факторами и ростом ионной силы раствора. Таким образом, приведенные результаты показывают возможный путь взаимодействия ацикловира с сополимером МА.

Далее изучение предполагаемого взаимодействия проводили методом спектрофотометрии. Для спектра индивидуального Ац при его концентрациях  $(0,2 \div 5,0) \cdot 10^{-4}$  моль/л в водно-этанольном растворе (55 : 45 об.%) обнаружено наличие

максимума поглощения 251 нм и плеча 272 нм, что близко к данным литературы для водных растворов Ац: 252 нм [8], 253 нм [9]. Для этих полос поглощения в исследуемом диапазоне концентраций выполняется закон Ламберта-Бугера-Бера, величины коэффициентов экстинкции ( $\varepsilon_i \cdot 10^4$ , л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) составили  $1,056 \pm 0,004$ ;  $0,849 \pm 0,011$  для максимума 251 нм и плеча 272 нм соответственно (в водных растворах приведено  $\varepsilon_{252} = 1,59 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [8];  $\varepsilon_{253} = 1,37 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [9]).

Результаты нашего исследования показали, что изменение электронного спектра Ац обнаруживается в присутствии как сополимера, так и HCl, то есть с изменением pH. Влияние pH на форму и положение максимумов поглощения в спектре Ац описано в работе [10]. Несмотря на то, что метод спектрофотометрии не дает прямого подтверждения связывания Ац поликислотой, полученный нами результат не противоречит предложенной выше схеме взаимодействия, поскольку оно протекает опосредовано, через протонирование Ац и образование ионных пар протонированной формы с карбоксильной группой звена сополимера.

Электронный спектр п-4ВП характеризуется максимумом  $\lambda_1 = 255$  нм и двумя плечами  $\lambda_2 = 265$  и  $\lambda_3 = 205$  нм, что соответствует общему виду спектра этого полимера в растворе дихлорметана [11]. В водно-этанольных растворах для этих полос поглощения в диапазоне концентраций полимера  $(0,2 \div 5,0) \cdot 10^{-4}$  осново-моль/л выполняется закон Ламберта-Бугера-Бера, величины коэффициентов экстинкции ( $\varepsilon_i \cdot 10^{-3}$ , л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) составили  $12,7 \pm 0,2$ ;  $8,5 \pm 0,2$ ;  $22,4 \pm 0,8$  для указанных выше полос, соответственно.

Сравнение суммарных спектров Ац и п-4ВП, полученных суммированием спектров индивидуальных веществ по всем длинам волн, со спектрами их смесей при соответствующих концентрациях не выявило различий в оптической плотности. Таким образом, методом УФ спектроскопии взаимодействие между лекарственным препаратом и полимером не удалось обнаружить.

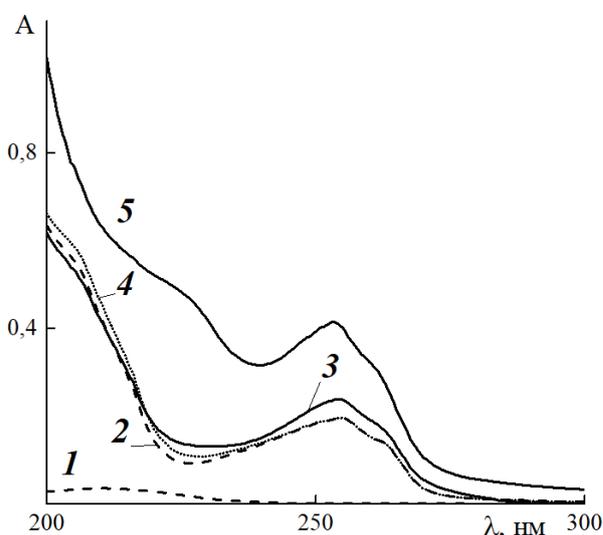
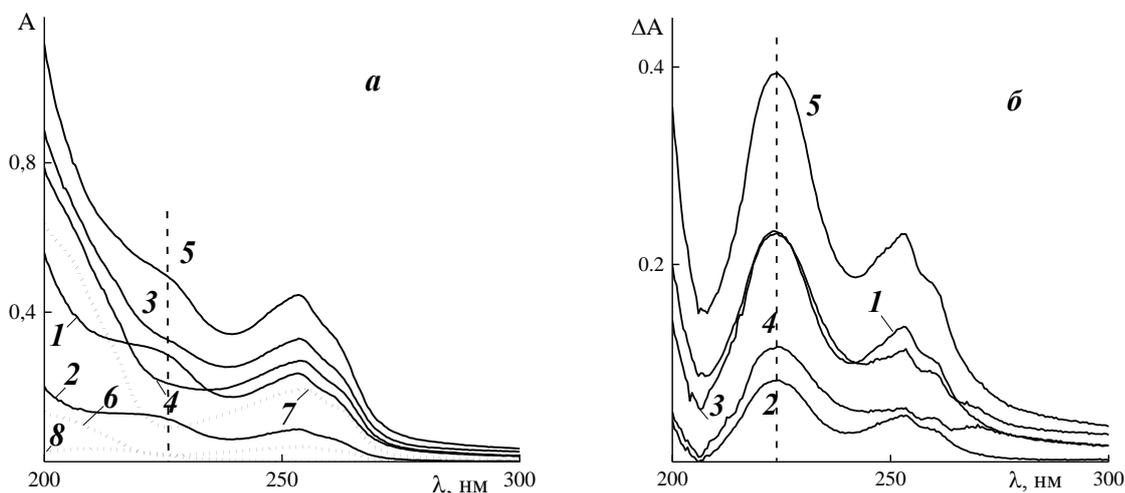


Рис. 3. УФ спектры водно-этанольных растворов сополимера МА-ВА (1); поли-4-винилпиридина без добавок (2), в присутствии соляной кислоты (3), сополимера МА-ВА (5); спектр, полученный суммированием спектров исходных растворов п-4ВП и МА-ВА (4) ( $l = 0,2$ ).  $[п-4ВП] = [МА-ВА] = [HCl] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л

В то же время, для растворов смесей сополимера МА-ВА и п-4ВП обнаружены весьма значительные изменения, которые нельзя отнести к суммированию поглощения исходных веществ (рис. 3, спектры 4, 5). Так, наблюдается значительное увеличение оптической плотности во всем диапазоне длин волн с сохранением общей формы спектров: наблюдаются максимумы 255 нм и плечо 263 нм, а также появляется слабо выраженный максимум при 225 нм. Прирост оптической плотности составляет 122 % при 255 нм; 113 % при 263 нм и 427 % для нового максимума 225 нм. Следует отметить, что введение соляной кислоты к раствору поли-4-винилпиридина не оказывает влияние на его поглощение (рис. 3, спектр 3), т.е. наблюдаемые изменения в спектрах не связаны с изменением pH раствора.

Изучение влияния соотношения МА-ВА : п-4ВП, результаты которого приведены на рис. 4, дало дополнительные доказательства их взаимодействия. Так, наблюдаются близкие значения оптической плотности основной полосы поглощения п-4ВП (255 нм) для смесей, в которых его концентрация различается в 2 раза (спектры 1 и 4), однако в первом случае имеется избыток МА-ВА (1 : 2), а во втором – избыток п-4ВП (5 : 1). При этом отмечен рост оптической плотности в области 200–218 нм при соотношении п-4ВП : МА-ВА = 5 : 1, или 218–233 нм – 1 : 2 соответственно. Спектры с избытком сополимера МА-ВА характеризуются новым максимумом при 225 нм, наблюдаемом также при соотношении полимеров 1 : 1, именно при этом соотношении поглощение по полосе 255 нм является максимальным.

Рассматривали также разностные спектры, полученные вычитанием по всем длинам волн из спектров смесей суммы спектров индивидуальных компонентов. Оказалось, что формы разностных спектров для растворов смесей полимеров идентичны для всех концентрационных соотношений: они характеризуются максимумами при 225, 250 нм и плечом 262 нм. Наглядно видно, что различие в оптической плотности максимально при их соотношении 1 : 1, а далее разностные спектры неожиданно попарно совпадают с друг другом для концентраций поли-4-винилпиридина  $2,5 \cdot 10^{-4}$  и  $5,1 \cdot 10^{-4}$  осново-моль/л, а также  $1,0 \cdot 10^{-4}$  и  $5,1 \cdot 10^{-4}$  осново-моль/л (соотношения 1 : 2 и 2 : 1; 1 : 5 и 5 : 1). При эквимольном соотношении звеньев МА-ВА и п-4ВП или уменьшении количества последнего наблюдается новая полоса поглощения, 225 нм (см. пунктир на рис. 4). При этом даже спектры смесей с добавкой сополимера меньше эквимольной, т.е. преобладанием содержания п-4ВП, существенно отличаются от его индивидуального спектра: наблюдается значительный рост оптической плотности на всем диапазоне длин волн, который нельзя отнести к суммарному поглощению двух полимеров. Таким образом, можно говорить о взаимодействии полимеров при любом их взаимном соотношении, которое наиболее сильно проявляется в эквимолекулярной смеси.



[п-4ВП] · 10<sup>4</sup> осново-моль/л: 2,5 (1а, б); 1,0 (2а, б; 6а); 5,1 (3а, б; 4а, б; 5а, б; 7а)  
[МА-ВА] · 10<sup>4</sup> осново-моль/л: 5,1 (1а, б; 2а, б; 5а, б; 8а); 2,4 (3а, б); 1,1 (4а, б)

Рис. 4. УФ спектры водно-этанольных растворов п-4ВП (6, 7) и сополимера МА-ВА (8) и их смесей при соотношениях полимеров: 1 : 2 (1), 1 : 5 (2), 2 : 1 (3), 5 : 1 (4), 1 : 1 (5) соответственно (а) и разностные спектры для этих смесей полимеров (б) ( $l = 0,2$  см)

При введении к раствору ацикловира смеси полимеров наблюдаются, на первый взгляд, незначительные изменения в спектрах поглощения в области 200–227 нм

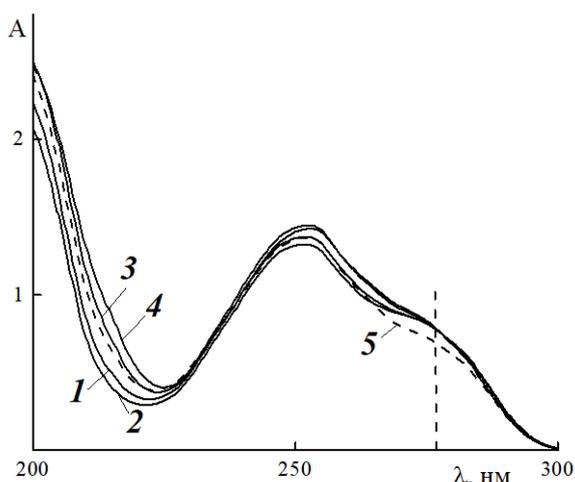


Рис. 5. УФ спектры водно-этанольных (55 : 45 об.%) растворов смесей ацикловира с МА-ВА и п-4ВП.  $[Ac] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л (1-5);  $[p-4VP] \cdot 10^4$  осново-моль/л: 2,5 (1); 1,0 (2); 5,1 (3-5);  $[MA-BA] \cdot 10^4$  осново-моль/л: 5,1 (1, 2, 5); 2,4 (3); 1,1 (4)

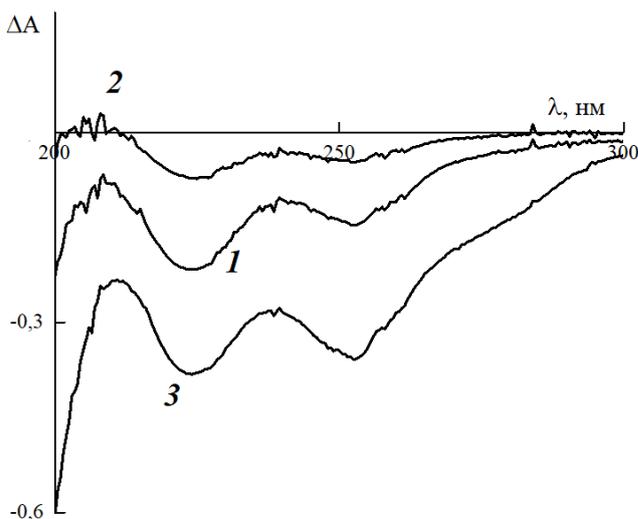


Рис. 6. Разностные спектры, полученные вычитанием из спектра смеси ацикловир – МА-ВА – п-4ВП суммы спектров смеси п-4ВП – МА-ВА и ацикловира.  $[MA-BA] = 5,1 \cdot 10^{-4}$  осново-моль/л (1-3);  $[p-4VP] \cdot 10^4$ , осново-моль/л: 2,5 (1); 1,0 (2); 5,1 (3);  $[Ac] = [HCl] = 5,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л (1-3)

**Выводы.** Изучение систем п-4ВП – Ац, МА-ВА – Ац, МА-ВА – п-4ВП и МАВА – п-4ВП – Ац методом УФ спектроскопии выявило отсутствие фиксируемого данным методом взаимодействия в смесях ацикловир – полимер, и наличие взаимодействия в смеси полимеров без и при наличии лекарственного вещества, которое можно зафиксировать методом УФ спектроскопии или потенциометрического титрования. Изменение поглощения характерно для смесей с любым соотношением полимеров, причем максимальное соответствует соотношению МА-ВА – п-4ВП = 1 : 1 и МАВА – п-4ВП – Ац = 1 : 1 : 1.

(рис. 5): для растворов, содержащих избыток сополимера МА-ВА по отношению к п-4ВП, наблюдается уменьшение оптической плотности в этой области, а при избытке п-4ВП – возрастание. При  $\lambda_{max} = 276$  нм наблюдается фактически изобестическая точка для всех кривых. Все спектры соответствуют друг другу по форме и положению максимумов (251 нм – основная полоса, 276 нм – плечо).

Для дальнейшего анализа проводили вычитание спектров, причем использовали спектр не индивидуального лекарственного вещества, а ацикловира в присутствии HCl, с целью учета влияния на поглощение pH среды, задаваемое сополимером МА-ВА. Как и для спектров смесей двух полимеров, наибольшие изменения демонстрируются при соотношении всех веществ 1 : 1 : 1 (рис. 6).

В случае наименьшего содержания поли-4-винилпиридина изменений спектра, свидетельствующих о взаимодействии, практически не наблюдается, однако рост его концентрации приводит к уменьшению поглощения смеси относительно суммы.

Таким образом, при подобном подходе к обработке полученных результатов путем вычитания спектра мы все так же приходим к выводу о существовании взаимодействия в этой тройной системе, причем речь идет не только о взаимодействии полимеров между собой, а и вовлечении в процесс ацикловира.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biomedical applications of maleic anhydride copolymers / I. Popescu, D.M. Suflet, I.M. Pelin, G.C. Chițanu // *Revue Roumaine de Chimie*. – 2011. – Vol. 56, No 3. – P. 173-188.
2. Савостьянова М.В. Взаимодействие красителей с высокомолекулярными веществами / М.В. Савостьянова // *Успехи химии*. – 1963. – Т. 32, вып. 10. – С. 1233–1269.
3. Chitanu G.C. Synthesis and characterization of maleic anhydride copolymers and their derivatives. 2. New data on the copolymerization of maleic anhydride with vinyl acetate / G.C. Chitanu, I. Popescu, A. Carpov // *Revue Roumaine de Chimie*. – 2006. – Vol. 51, No 9. – P. 923-929.
4. Сипкина Е.И. Радикальная сополимеризация винилацетата с 1-винилимидазолом и 4-винилпиридином / Е.И. Сипкина, О.В. Лебедева, Ю.Н. Пожидаев // *Пластические массы*. – 2018. – № 5-6. – С. 21-24.
5. Becker H. *Organicum: Practical Handbook of Organic Chemistry* / H. Becker, W. Berger, G. Domschke. – Kent : Elsevier Science, 2014. – 768 p.
6. Тюрина Т.Г. Модификация сополимеров малеинового ангидрида алифатическими алкиламинами и сульфаниламидом / Т.Г. Тюрина, Т.В. Крюк // *Журнал прикладной химии*. – 2019. – Т. 92, № 3. – С. 306-314.
7. Шевчук Н.О. Изучение взаимодействия противовирусного препарата ацикловира с сополимером малеинового ангидрида / Н.О. Шевчук, Т.Г. Тюрина // *Донецкие чтения 2020: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы V Международной научной конференции. Т. 2. Химико-биологические науки (Донецк, 17-18 ноября 2020 г.)* / ред. коллегия: С.В. Беспалова (отв. редактор) [и др.] – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2020. – С. 61-63.
8. Spectrophotometric determination and validation of acyclovir in tablet dosage form / U.S. Dongare, S.Z. Chemate, S.A. Jadhav, V.R. Pawar // *International Journal of PharmTech Research*. – 2012. – Vol. 4, No 4. – P. 1840-1845.
9. Spectrophotometric Estimation of Acyclovir in Spectrophotometric Estimation of Acyclovir in Pharmaceutical Dosage Forms Pharmaceutical Dosage Forms / P. Gandhi, N. Momin, S. Kharade [at al.] // *Indian Journal of Pharmaceutical Science*. – 2006. – Vol. 68, No 4. – P. 516-517.
10. Илларионова Е.А. Новый вариант спектрофотометрического определения ацикловира / Е.А. Илларионова, И.П. Сыроватский, С.В. Федотов // *Сибирский медицинский журнал*. – 2011. – № 3. – С. 44-46.
11. Hobbollahi E., List M., Monkowius U. Poly(4-vinylpyridine) as ligand for Au(I) and Zn(II) cations: luminescent metal-containing polymers // *Monatshfte für Chemie - Chemical Monthly*. – 2019. – Vol. 150. – P. 877-883.

*Поступила в редакцию 29.12.2020 г.*

## STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN ANTIVIRAL DRUG ACICLOVIR AND THE MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER AND POLY-4-VINYLPYRIDINE

*N.O. Shevchuk, T.G. Tyurina*

The interaction of a poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate) and / or poly(4-vinylpyridine) with the sodium salt of acyclovir, as well as of both polymers with each other in water-ethanol (55 : 45 vol.%) solutions was studied by UV spectroscopy. It is shown that the maximum change in the optical density of a polymers mixture corresponds to a ratio of their units of 1 : 1. For a ternary system containing acyclovir and both polymers, a change in the absorption of a drug was found, which can be attributed to its interaction with polymers; the maximum change in optical density is observed at an equimolar ratio of the mixture components.

**Keywords:** electronic spectra; acyclovir; maleic anhydride copolymers; poly(4-vinylpyridine).

### Шевчук Наталья Олеговна

младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: minarina@mail.ru

### Shevchuk Natalia

Junior Researcher, State institution “L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, DPR.

### Тюрина Татьяна Григорьевна

доктор химических наук; заведующая отделом исследований радикальных реакций ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: t\_tjurina@mail.ru

### Tyurina Tatiana

Doctor of Chemical Sciences; Head of Department, State institution “L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry”, Donetsk, DPR.

УДК 543.42.062

## ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МЕДИ В МИКРОУДОБРЕНИИ НА ОСНОВЕ ЕЕ КОМПЛЕКСОНАТА

© 2021. *Н.Д. Щепина, А.Н. Рокун, А.С. Алемасова, И.В. Мысник, И.А. Удодов*

Для контроля качества микроудобрения – комплексоната меди(II) предложены атомно-абсорбционная и фотометрическая методики определения меди. Исследовано влияние природы кислот, рН, избытка комплексона III на селективность определения и возможность отдельного определения свободных и связанных форм меди(II). Доказана правильность и рассчитаны метрологические характеристики разработанных методик. Фотометрическая методика позволяет контролировать содержание меди(II), связанной в комплексное соединение. Атомно-абсорбционную методику используют для контроля общего содержания меди(II) в микроудобрении. Время определения – 20 минут. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,01 в случае фотометрической методики, 0,03 – атомно-абсорбционной.

**Ключевые слова:** микроудобрение, медь, атомная абсорбция, молекулярная спектрофотометрия.

**Введение.** Медь является одним из важных микроэлементов, необходимых для нормального роста и развития растений. Одним из часто используемых микроудобрений является хелатный комплекс меди(II) с комплексоном III (соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты), который наиболее полно усваивается растениями.

Государственным учреждением «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон»» (г. Донецк) разработана технология получения жидкого концентрата микроудобрений на основе комплекса меди(II) с комплексоном III. Химический состав микроудобрений адаптирован к почвенно-климатическим условиям Донбасса. Экспериментальные образцы прошли успешные испытания в тепличных хозяйствах Донецкой Народной Республики [1]. Аналитическое обеспечение осуществляла кафедра аналитической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», характеристики исследуемого микроудобрения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики микроудобрения на основе комплексоната меди

Плотность, г/дм <sup>3</sup>	рН	Степень хелатирования	Хелатирующий агент	Содержание меди(II), г/дм <sup>3</sup>
1200–1230	7,6–8,0	≈ 100 %	комплексон III	30

Для контроля качества готовой продукции проводят прямо-сдаточные и периодические испытания массовой доли меди. Стандартной методики определения массовой доли меди в данном виде микроудобрения нет.

**Постановка задачи.** Определение меди в микроудобрении на основе ее комплексоната с помощью классических химических методов (иодометрия, гравиметрия) затруднено тем, что медь связана в прочный хелатный комплекс и в растворе удобрения содержится избыток комплексона III. В связи с этим необходимо проводить оптимизацию пробоподготовки – прибегать к процедуре сухого или кислотного разложения. Это приводит к использованию большого количества концентрированных кислот, значительному увеличению фонового (холостого) опыта и времени анализа до 16 часов, при этом практически невозможен поточный контроль продукции.

Для определения содержания меди в микроудобрении были предложены атомно-абсорбционный и фотометрический методы анализа.

Трудность атомно-абсорбционного определения меди в микроудобрении вызвана сложной матрицей микроудобрений и нахождением меди в связанном виде (хелатный комплекс), что может влиять на метрологические характеристики методики определения.

Фотометрические методы определения меди являются одними из наиболее распространённых. Это обусловлено доступностью необходимого оборудования и широким ассортиментом органических реагентов, образующих с ионами меди светопоглощающие соединения. Комплексопат меди(II) имеет насыщенную голубую окраску, это соединение может непосредственно быть использовано в качестве аналитической формы для определения содержания меди(II).

Целью данной работы являлось: разработка прямых, ускоренных атомно-абсорбционной и фотометрической методик вещественного анализа форм меди(II) в микроудобрении, исследование способов улучшения их метрологических характеристик.

**Экспериментальная часть.** Стандартный раствор меди(II) с концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup> готовили растворением навески 1,0000 г меди металлической квалификации ч.д.а. в разбавленной 1:1 азотной кислоте.

Раствор комплексона III с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением навески препарата в дистиллированной воде.

Измерения проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрометра «Сатурн-3» в пламени ацетилен/воздух при различных расходах ацетилена (обедненное и обогащенное пламя) в оптимальных условиях: при длине волны и ширине щели монохроматора соответственно (нм): – 324,8; 0,1. Использовали лампы с полым катодом типа ЛТ-2. В качестве горючего газа использовали ацетилен марки Б II сорт. Исследовали поглощение меди в зависимости от расхода ацетилена. Работу проводили по двухлучевой схеме.

Влияние различных добавок (модификаторов) на эффективность атомизации меди в пламени ацетилен-воздух оценивали по относительному изменению абсорбционности меди  $\pm A_{\text{отн}}$ , которую рассчитывали следующим образом:

$$\pm A_{\text{отн}} = \frac{A_{\text{модиф}} - A_{\text{хол}}}{A_0} \cdot 100\%$$

где  $A_{\text{модиф}}$  – абсорбционность в присутствии химических добавок;  $A_{\text{хол}}$  – абсорбционность холостого раствора;  $A_0$  – абсорбционность без добавки.

Исследования проводили на модельных растворах. Готовили серии растворов, содержащие добавки модификаторов. В колбы вместимостью 25 мл вносили аликвоты стандартного раствора меди с тем, чтобы конечная концентрация меди в растворе была 4 мкг/см<sup>3</sup>. Вносили аликвоты растворов исследуемых кислот – соляной, азотной, хлорной, с тем, чтобы концентрация кислоты в каждой колбе составляла соответственно (моль/дм<sup>3</sup>): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0. Дополнительно готовили серию растворов, содержащих в качестве модификатора раствор комплексона III, соответствующий молярному соотношению медь: комплексон III = 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:3; 1:4.

Оптимальные условия спектрофотометрического определения меди исследовали с помощью фотоколориметра КФК-3. Исследование проводили на модельных растворах. В колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносили 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора меди с концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup>. Конечная концентрация меди в растворе составляла 0,5 г/дм<sup>3</sup>. Для образования комплекса добавляли 5,0 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора комплексона III. Кислотность создавали 0,1 М растворами HCl и NH<sub>3</sub> и контролировали рН стеклянным

электродом. Разбавляли до метки и регистрировали спектры поглощения комплексного соединения меди(II) с комплексом III.

**Результаты и их обсуждение.** При определении общего содержания меди атомно-абсорбционным методом возможны следующие матричные влияния при определении меди:

1. Высокая плотность концентрата микроудобрения, что может оказывать воздействие на параметры распыления;
2. Высокая концентрация определяемого вещества ( $30 \text{ г/дм}^3$ );
3. Медь связана в устойчивый монокелатный комплекс с комплексом III ( $\lg \beta = 18,80$  [2]);
4. Наличие 2–4-х кратного избытка вещества-комплексообразователя;
5. Наличие органических соединений, вследствие чего наблюдается неселективное поглощение света.

Матричные помехи, связанные с влиянием процесса комплексообразования на процессы атомизации в пламени, устраняли разрушением комплексоната меди(II) в растворе путем добавления кислоты до  $\text{pH} \leq 1$ . В связи с этим необходимо было выбрать кислоту и установить влияние комплексона III на атомно-абсорбционный сигнал меди.

Результаты исследований показали, что соляная и азотная кислоты в диапазоне концентраций от  $0,1$ – $1 \text{ моль/дм}^3$  существенно не влияют на аналитический сигнал меди. Фосфорная кислота в количествах до  $0,6 \text{ моль/дм}^3$  не влияет на сигнал меди, а при росте концентрации кислоты наблюдается депрессирующее влияние, вероятно, потому что в пламени образуется термически устойчивый фосфат.

Для разрушения комплексоната меди(II) более предпочтительно использовать соляную или азотную кислоты.

Известно, что окислительно-восстановительные свойства ацетилено-воздушного пламени влияют на атомно-абсорбционный сигнал меди, особенно в присутствии анионов кислот и органических веществ. Можно было ожидать, что окислительно-восстановительные свойства ацетилено-воздушного пламени могут влиять на абсорбционность меди в микроудобрении на основе ее комплексоната.

Было исследовано влияние состава ацетилено-воздушного пламени на абсорбционные сигналы меди в матрице микроудобрений. Установлено, что оптимальный состав пламени соответствует  $10$ – $12\%$  об. ацетилена, т. е. окислительному составу пламени. Вероятно, это обусловлено тем, что в окислительном пламени происходит более полное разрушение матрицы микроудобрений. Это способствует устранению матричных влияний и увеличению сигналов меди.

Результаты исследований влияния избытка комплексона III на относительное изменение абсорбционности ( $A_{\text{отн}}$ ) меди представлены в таблице 2.

Таблица 2  
Влияние избытка комплексона III на относительное изменение абсорбционности ( $A_{\text{отн}}$ ) меди,  $[\text{Cu}^{2+}] = 10 \text{ мкг/см}^3$

Избыток комплексона III	$\pm A_{\text{отн}}$	
	без добавки HCl	с добавкой HCl ( $\text{pH} \leq 1$ )
1,5-кратный	0,98	1,0
2-кратный	0,95	1,0
3-кратный	0,95	1,0
4-кратный	0,92	0,98

Согласно техническим условиям производителя при производстве концентрата микроудобрений используют  $1,5$ -кратный избыток комплексона III. Из данных таблицы

2 видно, что даже 4-кратный избыток комплексона III в присутствии HCl ( $\text{pH} \leq 1$ ) не оказывает существенного влияния на атомно-абсорбционное определение меди, т.е. разрушение комплексоната меди(II) в растворе практически полностью устраняет матричные помехи атомно-абсорбционного определения меди в микроудобрении.

Так как комплексонат меди(II) имеет насыщенную голубую окраску, это соединение может быть непосредственно использовано в качестве аналитической формы для фотометрического определения содержания меди(II).

Для подбора рабочего диапазона длин волн регистрировали спектр поглощения комплексоната меди(II) в диапазоне 400–930 нм. Максимальное поглощение наблюдается при  $\lambda_{\text{max}} = 735$  нм. Максимальная оптическая плотность наблюдается при  $\text{pH} = 6,50$ . Избыток комплексона III, который возможен в концентрате микроудобрений, не оказывает существенного влияния на оптическую плотность меди.

Линейность градуировочного графика соблюдается в диапазоне концентраций 0,1–1 г/дм<sup>3</sup>, поэтому целесообразно разбавление исходного раствора микроудобрения в 30–60 раз.

Исследование влияния посторонних ионов показало, что на определение меди фотометрическим методом не оказывают влияния возможные примеси кальция(II), магния(II), кобальта(II), железа(III). Это связано с тем, что комплексонаты кальция и магния практически не поглощают в видимой области спектра, комплексонат железа поглощает при  $\lambda_{\text{max}} = 256$  нм и 365 нм, комплексонат кобальта – при  $\lambda_{\text{max}} = 490$  нм.

Проведенные исследования легли в основу разработки экспрессных (без предварительной пробоподготовки) атомно-абсорбционной и фотометрической методик определения содержания меди в микроудобрении на основе комплексоната меди(II).

**Определение меди(II) пламенным атомно-абсорбционным методом.** Пробу микроудобрения последовательно разбавляли в 1000 раз. Добавляли 1 М соляную кислоту до  $\text{pH} \leq 1$ . Градуировочные растворы готовили разбавлением стандартного раствора меди, для этого в колбы на 50 см<sup>3</sup> вносили аликвоты стандартного раствора меди с тем, чтобы конечная концентрация составляла 1, 2, 4, 6, 8 мкг/см<sup>3</sup>; добавляли 1 М соляную кислоту и 0,1 см<sup>3</sup> 5 %-го раствора комплексона III. Результаты определения представлены в таблице 3.

Проверку правильности результатов проводили сравнением с результатами разработанной методики фотометрического определения меди(II) и анализом стандартного раствора микроудобрения.

**Определение меди(II) фотометрическим методом.** Пробу разбавляли в 60 раз и подкисляли добавлением 0,1 М соляной кислоты до  $\text{pH} = 6–6,5$ . Фотометрировали растворы на фотоколориметре КФК-3 в кюветах с  $l = 1$  см при длине волны  $\lambda = 735$  нм относительно воды. Содержание меди находили по градуировочному графику. Для построения графика в колбы на 50 см<sup>3</sup> вносили аликвоты стандартного раствора меди (II) с тем, чтобы конечная концентрация меди была 0,1; 0,3; 0,4; 0,5; 0,7 г/дм<sup>3</sup>. Для образования комплекса добавляли аликвоты 0,1 М раствора комплексона III. Кислотность регулировали 0,1 М растворами HCl и NH<sub>3</sub>. Результаты представлены в таблице 3.

Сравнение результатов двух методов определения меди в концентрате микроудобрения – атомно-абсорбционной и спектрофотометрической – по F- и t-критериям показало, что значимой разницы между результатами двух способов определения нет.

Сравнение преимуществ и недостатков двух методов определения меди в концентрате микроудобрения представлено в таблице 4.

Таблица 3

Результаты определения содержания меди в концентрате микроудобрения «РЕТЭК» (n = 4; P = 0,95)

Объект исследования	рН	Найдено, г/дм <sup>3</sup>			
		атомно-абсорбционный метод		фотометрический метод	
		$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	S <sub>r</sub>	$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$	S <sub>r</sub>
Стандартный раствор (Cu <sup>2+</sup> = 30 г/дм <sup>3</sup> )	7,07	29,4±1,4	0,03	29,8±0,5	0,01
Испытуемый образец	7,13	28,4±1,4	0,03	28,7±0,5	0,01

Таблица 4

Сравнительные характеристики атомно-абсорбционного и фотометрического методов определения меди в концентрате микроудобрения

Параметр	Атомно-абсорбционный метод	Фотометрический метод
S <sub>r</sub>	0,03	0,01
Время	20 мин	20 мин
Аналитическая форма меди	Все формы меди	Только медь, связанная в комплексное соединение – комплексонат меди(II) (наиболее усваиваемая растениями форма)
Пробоподготовка	Разбавление в 1000 раз, создание рН≤1	Разбавление в 60 раз, корректирование кислотности до рН=6,5
Себестоимость	выше	ниже
Селективность	выше	ниже

Видно (см. табл. 4), что обе разработанные методики отличаются простотой, экспрессностью (время определения около 20 минут) и могут применяться для контроля качества микроудобрений на основе комплексоната меди(II). Следует отметить, что фотометрическая методика отличается более высокой прецизионностью (S<sub>r</sub> = 0,01), более низкой стоимостью элементопределения, но позволяет определять только концентрацию меди, связанную в комплекс с ЭДТА. В то время как с использованием атомно-абсорбционной методики определяются все существующие в растворе микроудобрения формы меди. Если необходима информация о содержании меди, связанной в комплекс с комплексоном III, как наиболее усваиваемой растениями формой микроэлемента, нужно использовать фотометрию, а общее содержание меди – атомно-абсорбционный метод.

**Выводы.** Для контроля технологии производства и качества микроудобрения, на основе комплексоната меди(II) разработаны атомно-абсорбционная и фотометрическая методики анализа. Методики отличаются простотой (без предварительной пробоподготовки с использованием мокрого или сухого озоления), экспрессностью (время определения до 20 минут), прецизионностью (S<sub>r</sub> не превышает 0,03 и 0,01 соответственно). Фотометрическую методику целесообразно использовать для контроля содержания меди (II), связанной в комплексное соединение (наиболее усваиваемая растениями форма), атомно-абсорбционную – для контроля общего содержания меди (II).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мысник И.В. Обзор некоторых фазовых равновесий и методов их исследования для оптимизации процесса получения жидких комплексных микроудобрений ГУ «НИИ «РЕАКТИВЭЛЕКТРОН» /

И.В. Мыслик, Л.И. Рублева, Н.В. Заговора // Материалы 6-й Международной научно-практической конференции “Инновационные перспективы Донбасса”, (Донецк, 26-28 мая 2020 г.) – Т. 4: Перспективные направления развития экологии и химической технологии. – Донецк: ДонНТУ, 2020. – С. 10-14.

2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

## COPPER SPECIATION ANALYSIS IN MICRONUTRIENT FERTILIZERS BASED ON ITS COMPLEXONATE

*N. D. Shchepina, A. N. Rokun, A. S. Alemasova, I. V. Mysnyk, I. A. Udodov*

Atomic absorption and photometric methods for determining copper are proposed for the control of the quality of micronutrient fertilizer (copper(II) complexonate). There were studied the influence of the nature of acids, pH, and excess of complexon III on the selectivity of determination and the possibility of separate determination of free and bound forms of copper(II). The developed methods have been verified, and the respective metrological characteristics have been calculated. The photometric technique allows the monitoring of the concentration of copper (II) bound in a complex compound. The atomic absorption method is used to control the total copper(II) concentration in micronutrient fertilizers. The time for determination is 20 minutes. The relative standard deviation does not exceed 0.01 for the photometric method, 0.03 – for the atomic absorption method.

**Keyword:** micronutrient fertilizers, copper, atomic absorption, molecular spectrophotometry.

### **Щепина Наталья Дмитриевна**

кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: shnatalina@mail.ru

### **Рокун Антонина Николаевна**

кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: rokun@mail.ru

### **Алемасова Антонина Сергеевна**

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.  
E-mail: alemasovaa@gmail.com

### **Мыслик Ирина Васильевна**

кандидат химических наук, заведующий лабораторией аналитических исследований ГУ "НИИ "Реактивэлектрон", г. Донецк, ДНР.  
E-mail: reaktivelektron@mail.ru

### **Удодов Иван Александрович**

кандидат химических наук, доцент, заместитель генерального директора по научной работе, начальник отдела синтеза неорганических веществ и препаратов для сельского хозяйства ГУ "НИИ "Реактивэлектрон", г. Донецк, ДНР.  
E-mail: reaktivelektron@mail.ru

### **Shchepina Natalia Dmitrievna**

Candidate of Chemical Sciences, Docent, Associate Professor at the Department of Analytical Chemistry, Donetsk National University, Donetsk, DPR.

### **Rokun Antonina Nikolaevna**

Candidate of Chemical Sciences, Docent, Associate Professor at the Department of Analytical Chemistry, Donetsk National University, Donetsk, DPR.

### **Alemasova Antonina Sergeevna**

Doctor of Chemical Sciences, Full Professor, Head of Analytical Chemistry Department, Donetsk National University, Donetsk, DPR.

### **Mysnyk Irina Vasilyevna**

Candidate of Chemical Sciences, head of the analytical researches laboratory of the State Institute "Reactivelectron", Donetsk, DPR.

### **Udodov Ivan Aleksandrovich**

Candidate of Chemical Sciences, Docent, deputy general director for scientific work, head of the department of synthesis of inorganic substances and preparations for agriculture, State Institute "Reactivelectron", Donetsk, DPR.

*Научное издание*

**Вестник Донецкого национального университета.  
Серия А: Естественные науки**

**2021. – № 1**

Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

---

Адрес редакции:

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,  
ул. Университетская, 24,  
83001, г. Донецк, ДНР.  
Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92  
E-mail: [vestnikdonnu\\_a@mail.ru](mailto:vestnikdonnu_a@mail.ru)  
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>

---

Подписано в печать 26.02.2021 г.  
Формат 60×84/8. Бумага офсетная.  
Печать – цифровая. Усл. печ. л. 21,46.  
Тираж 100 экз. Заказ № 21мар15

Издательство ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»  
83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24.  
Тел.: (062) 302-92-27.

Свидетельство о внесении субъекта издательской деятельности  
в Государственный реестр  
серия ДК № 1854 от 24.06.2004 г.