

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

**ТОМ 2
ВЫПУСК**

**4
2021**

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 2
Выпуск 4**

Ярославль 2021

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ «ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ»

РЕДАКЦИЯ

| | |
|--------------------------------------|--|
| Главный редактор: | Д. Б. БЕРЕЗИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) |
| Заместитель главного редактора: | И.Г. АБРАМОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль) |
| Ответственный секретарь: | О.С. ГОРЯЧЕВА (к.х.н, доцент, г. Ярославль) |
| Редакционная коллегия: | Т.Н. АНТОНОВА (д.х.н., профессор, г. Ярославль), Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) А.А. ИЛЬИН (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.А. ИНДЕЙКИН (к.х.н., профессор, г. Ярославль) М.К. ИСЛЯЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) А.Б. КАПРАНОВА (д.ф.-м.н., профессор, г. Ярославль), Е.Р. КОФАНОВ, (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.В. КУДРИК (д.х.н., профессор, г. Иваново) Е.А. КУРГАНОВА (д.х.н., г. Ярославль) А.В. КУСТОВ (д.х.н., профессор, г. Иваново). В.Е. МАЙЗЛИШ (д.х.н., профессор, г. Иваново) П.Б. РАЗГОВОРОВ (д.т.н., профессор, г. Ярославль) Н.В. РУСАКОВА (д.х.н., с.н.с., г. Одесса, Украина) А.С. СЕМЕЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) С.М. САФАРМАМАНДОВ (д.х.н., профессор, г. Душанбе, Таджикистан) А.В. ТАРАСОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль) С.И. ФИЛИМОНОВ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) J. SNUPAREK (PhD, г. Пардубице, Чехия) |
| Редакторы: | М.А. Канакотина, Л.С. Кокина, В.Б. Доронина |
| Англ. перевод: | Л.А. Тюкина |
| Компьютерная вёрстка: | А.С. Фролов (к.х.н.) |
| Корректор: | О.А. Юрасова |
| Адрес редакции: | 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, Ярославский государственный технический университет |
| http: | chemintech.ru |
| ISSN | 2782-1900 |
| Зарегистрирован: | ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020 |
| Периодичность: | 4 раза в год |
| Форма: | цифровое издание |
| Подписка и распространение: | свободный доступ |
| Представитель редакции: | Абрамов Игорь Геннадьевич Телефон +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru |
| Представитель технической поддержки: | Фролов Александр Сергеевич frolovas@ystu.ru |

PUBLISHED BY
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**FROM CHEMISTRY
TOWARDS TECHNOLOGY
STEP-BY-STEP**

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 2
Issue 4**

Yaroslavl 2021

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL FROM CHEMISTRY TOWARDS TECHNOLOGY STEP-BY-STEP

EDITORIAL OFFICE

| | |
|-----------------------------------|--|
| Editor in chief: | D.B. BEREZIN (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo) |
| Deputy Editor in Chief: | I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl) |
| Executive Secretary: | O.S. GORJACHEVA (Candidate of Chemical Sc., Associate Prof., Yaroslavl) |
| Editorial Team: | T.N. ANTONOVA (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl), N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. INDEIKIN (Candidate of Chemical Sc., prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAIKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl), E.R. KOFANOV, (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo). V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.V. RUSAKOVA (Doctor of Chemistry, Sen. Researcher, Odessa, Ukraine) A.S. SEMEYKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) S.M. SAFARFAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Ta- jikistan) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) J. SNUPAREK (PhD, Pardubice, Czech Republic) |
| Editors: | M.A. KANAKOTINA, L.S. KOKINA, V.B. DORONINA |
| English translation: | L.A. TYUKINA |
| Computer layout: | A.S. FROLOV (Candidate of Chemical Sciences) |
| Proofreader: | O.A. YURASOVA |
| Editorial office address: | 150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88 Yaroslavl State Technical University |
| http: | chemintech.ru |
| ISSN | 2782-1900 |
| Registered: | ЭИ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020 |
| Frequency: | 4 issues a year |
| Form: | online edition |
| Subscription and distribution: | free access |
| Editorial Representative: | Igor G. Abramov +7 (4852) 443547 abramovig@ystu.ru |
| Technical Support Representative: | Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru |



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- Д. В. Лошадкин, В. А. Мачтин*
8 Изучение кинетики окисления первичных спиртов и метиллинолеата в мицеллах додецилсульфата натрия
- А. А. Ильин, Е. А. Индейкин*
14 Экологически чистые противокоррозионные пигменты на основе растительного сырья
- С. З. Калаева, Н. Л. Маркелова, А. М. Геннадьева, Р. Э. Калаев, В. Е. Копылова*
18 Электрохимический способ получения магнетита для очистки сточных вод
- К. Л. Овчинников, И. Д. Карпов, М. В. Старостин, А. В. Колобов*
25 Сравнительный квантово-химический анализ реакционной способности 1-фенилбут-2-ен-3-тиона и 2-(*N*-пирролидинил)пент-2-ен-4-тиона в роли гетеродиенов в реакции Дильса-Альдера
- А. Д. Котов, А. С. Куничкина, И. К. Проскура*
29 Трансформация 5-галоген-3-арил-2,1-бензизоксазолов в хиназолины
- Д. В. Ситанов*
34 Роль химических процессов при технологической обработке арсенида галлия в условиях низкотемпературной неравновесной плазмы пониженного давления в хлоре
- И. Г. Абрамов, В. Л. Баклагин, Е. С. Макарова, Д. Э. Клейкова*
43 Использование азотсодержащих гетероциклических *O*-, и *S*-нуклеофилов в реакциях с 4-нитрофтalonитрилом и 4-бром-5-нитрофтalonитрилом
- Н. О. Кудрякова, Е. П. Гришина, Л. М. Раменская*
50 Влияние pH золь-гель системы на свойства Al_2O_3 - и SiO_2 -покрытий на низколегированной стали 08кп



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- D. V. Loshadkin, V. A. Machtin*
61 Oxidation kinetics of primary alcohols and methylinooleate in sodium dodecyl sulphate micelles
- A. A. Ilyin, E. A. Indeikin*
67 Environmentally friendly anti-corrosion pigments based on plant raw materials
- S. Z. Kalaeva, N. L. Markelova, A. M. Gennadieva, R. E. Kalaev, V. E. Kopylova*
71 Electrochemical method for producing magnetite for wastewater treatment
- K. L. Ovchinnikov, I. D. Karpov, M. V. Starostin, A. V. Kolobov*
77 Comparative quantum-chemical analysis of the reactivity of 1-phenylbut-2-en-3-ynone and 2-(*N*-pyrrolidinyl)pent-2-en-4-ynone as heterodienes in the Diels - Alder reaction
- A. D. Kotov, A. S. Kunichkina, I. K. Proskurina*
81 Transformation of 5-halogen-3-aryl-2,1-benzisoxazoles into quinazolines
- D. V. Sitanov*
85 The role of chemical processes in the technological treatment of gallium arsenide under conditions of low-temperature non-equilibrium plasma reduced pressure in chlorine
- I. G. Abramov, V. L. Baklagin, E. S. Makarova, D. E. Kleikova*
93 Nitrogen-containing heterocyclic O-, and S-nucleophiles in reactions with 4-nitrophthalonitrile and 4-bromo-5-nitrophthalonitrile
- H. O. Kudryakova, E. P. Grishina, L. M. Ramenskaya*
100 The effect of the sol-gel pH on the properties of Al₂O₃- and SiO₂-coatings on low-alloyed 08kp steel



ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ И МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Д. В. Лошадкин, В. А. Мачтин

Лошадкин Д.В., канд. хим. наук, доцент; Мачтин В.А., канд. хим. наук, доцент

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

e-mail: loshadkindv@ystu.ru

Ключевые слова:

этанол, октанол, метиллинолеат, додецилсульфат натрия, 2,2'-азобис(2-метилпропионамид) дигидрохлорид

Изучена кинетика окисления первичных спиртов и метиллинолеата в мицеллах додецилсульфата натрия. Установлено влияние рН на скорость процесса. Показано, что строение спирта, определяя его расположение в мицеллярной системе, влияет на характер процесса.

Введение

Перекисное окисление липидов играет важную роль в жизнедеятельности организма, так как клеточные ткани состоят в основном из липидных мембран [1]. Однако прямое изучение этих процессов на липидной мембране является сложной задачей. В состав биологических мембран входят разнообразны́е ненасыщенные соединения [2, 3]. Наиболее простым аналогом подобных соединений является метиллинолеат (LN). Поэтому водные мицеллярные системы метиллинолеата являются моделью для изучения окислительных процессов в биологических системах, а также для тестирования природных антиоксидантов и их аналогов [4, 5]. Известно, что рН среды влияет на скорость и механизм биологических процессов. Поэтому изучение окисления метиллинолеата необходимо проводить при разных рН.

Используемые в этих моделях поверхностно-активные вещества (ПАВ) могут быть ионогенными и неионогенными. Причём некоторые из них могут подвергаться цепному окислению по свободно-радикальному механизму [6], то есть не являются инертными компонентами системы. Очевидно, что общий механизм процесса будет значительно сложнее. Поэтому в качестве поверхностно-активного вещества выбран додецилсульфат натрия (SDS), который практически не подвергается цепному окислению при условиях эксперимента [7].

Одной из причин окисляемости неионогенных ПАВ является наличие первичных спиртовых групп, которые находятся в гидрофильной части молекулы.

Кроме того, спирты способны влиять на диффузионные процессы, происходящие между водной и органической фазой, в некоторых модельных системах [8]. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение окисления первичных спиртов и метиллинолеата в мицеллах додецилсульфата натрия при разных рН.



Экспериментальная часть

В работе использовались следующие химические вещества: метиллинолеат (LH), 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (AAPH), этанол (C_2H_5OH), октанол ($C_8H_{18}O$). Кинетика цепного окисления метиллинолеата в водных мицеллах изучалась при следующих условиях: температура ($37,0 \pm 0,1$) °C, pH водного фосфатного буфера $7,4 \pm 0,02$. В качестве ПАВ использовали SDS. Кинетику поглощения кислорода исследовали с помощью кислородного биологического монитора модели YSI 5300A (Yellow Spring Instruments Co., USA). Для инициирования использовался водорастворимый инициатор AAPH, растворы которого имеют слабокислую среду. Поэтому в опытах с деионизированной водой pH системы $5,5 \pm 0,02$. Компьютерное моделирование проводилось с помощью программы Кинетика-2012 [9].

Основная часть

Типичные зависимости скорости поглощения кислорода от времени $\{W(O_2)\}$ при окислении метиллинолеата и этанола в мицеллах SDS в буферном растворе представлены на рис. 1.

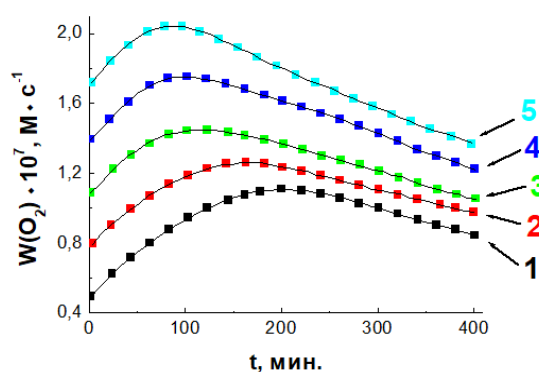


Рис. 1. Зависимость скорости окисления LH и C_2H_5OH от времени. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[C_2H_5OH] = 0,1$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $W_i \cdot 10^9$ моль/(л·с): 1 – 2; 2 – 3; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8, где W_i – скорость инициирования

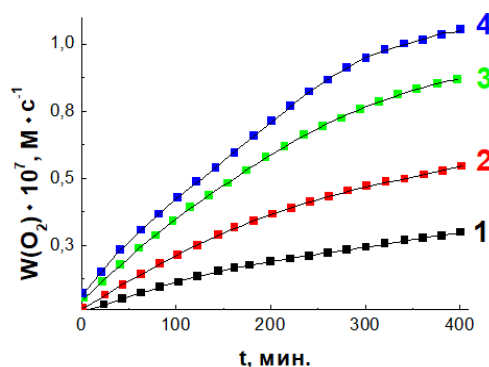


Рис. 2. Зависимость скорости окисления C_2H_5OH и LH от времени. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[C_2H_5OH] = 0,1$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $W_i \cdot 10^9$ моль/(л·с): 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8

Из рисунка видно, что через определённое время достигается максимальное значение $W(O_2)$, которое зависит от W_i . Характер зависимостей "скорость поглощения кислорода – время" при окислении LH и октанола в буферном растворе аналогичен представленным на рис. 1.

На рис. 2 представлена зависимость скорости окисления C_2H_5OH и LH от времени при окислении в деионизированной воде. В отличие от окисления в буферном растворе $W(O_2)$ не достигла максимальных значений. При окислении LH и октанола в деионизированной воде наблюдается такая же закономерность.

Известно, что $W(O_2)$ является функцией W_i^n , где n – порядок по инициатору [5]. В отличие от мицеллярных, в гомогенных системах скорость поглощения кислорода при окислении LH постоянна, цепи обрываются по бимолекулярной реакции и $n = 0,5$.



В табл. 1 представлены зависимости порядка по инициатору от времени, рассчитанные из полученных экспериментальных данных.

Таблица 1. Зависимость порядка по инициатору от времени при окислении исследуемых спиртов и ЛН

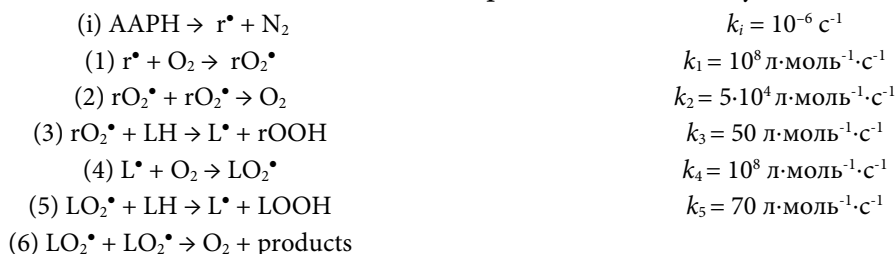
| | | Порядок по инициатору | | | | |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------|---------|---------|---------|---------|
| | | 50 мин | 100 мин | 200 мин | 300 мин | 400 мин |
| C ₂ H ₅ OH | Буферный раствор | 0,70 | 0,57 | 0,36 | 0,34 | 0,34 |
| | Деионизованная вода | 1,01 | 0,98 | 0,98 | 1,00 | 0,93 |
| C ₈ H ₁₈ O | Буферный раствор | 0,58 | 0,59 | 0,61 | 0,54 | 0,48 |
| | Деионизованная вода | 1,03 | 1,01 | 0,77 | 0,73 | 0,72 |

[LH] = 5·10⁻³ моль/л, [C₂H₅OH] = 0,1 моль/л, [C₈H₁₈O] = 0,05 моль/л, [SDS] = 0,1 моль/л. n рассчитывали по формуле $\ln(W(O_2)) = n \cdot \ln(W_i)$.

Из приведённых в табл. 1 данных видно, что порядок по инициатору при окислении в буферном растворе меньше, чем в деионизованной воде. В ходе процесса в буферном растворе наблюдается уменьшение n.

Известно, что если n = 0,5, то цепи обрываются по бимолекулярной реакции, при n = 1 – по мономолекулярной, в интервале от 0,5 до 1 механизм смешанный.

Следует отметить, что порядок по инициатору рассчитан по методике, разработанной для гомогенных систем, находящихся в квазистационарном режиме. Изменение скорости поглощения кислорода в мицеллярных системах (см. рис. 1, 2) можно объяснить нестационарным характером процесса [10, 11]. Для этого было проведено компьютерное моделирование. Общий механизм окисления представлен на следующей схеме [12–15]:



[LH] = 0,005 моль/л, [O₂] = 2·10⁻⁴ моль/л

Поскольку W(O₂) пропорциональна концентрации пероксирадикалов, то был проведён расчёт кинетики накопления LO₂• (рис. 3).

$$W(O_2) = k_5 \cdot [LO_2^\bullet] \cdot [LH] \tag{1}$$

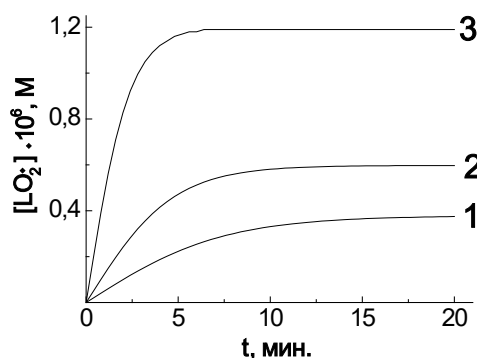


Рис. 3. Моделирование зависимости концентрации LO₂• от времени при окислении ЛН. [O₂] = 2·10⁻⁴ М, [LH] = 0,01 М. W_i·10⁹, М: 1 – 0,4; 2 – 1; 3 – 4. Моделирование проводилось по приведенной выше схеме. 2k₆ = 10⁴ л·моль⁻¹·с⁻¹



Из рис. 3 видно, что чем выше W_i , тем быстрее достигается стационарная концентрация LO_2^* ; что соответствует максимальной скорости процесса. После достижения максимальной $W(O_2)$ наблюдалось её снижение (см. рис. 1). Согласно моделированию, это связано с расходом основного окисляемого компонента – метиллинолеата. По расчетам за время опыта может быть израсходовано от 10 до 30% ЛН, в зависимости от W_i . То есть порядок по инициатору следует считать по максимальным скоростям $\{W(\max)\}$, когда концентрация LO_2^* достигла постоянного значения. В этом случае порядок по инициатору будет 0,5, то есть $W(O_2)$ прямо пропорциональна $W_i^{0,5}$. Полученная зависимость представлена на рис. 4.

Так как максимальная $W(O_2)$ прямо пропорциональна $W_i^{0,5}$, то это соответствует бимолекулярному обрыву цепей по реакции (6) в приведенной выше схеме. При окислении в деионизованной воде максимальные скорости поглощения кислорода не были достигнуты в силу меньшей эффективности инициатора в слабокислой среде, что соответствует снижению W_i .

На рис. 5 представлен график зависимости скорости поглощения кислорода от времени при окислении C_2H_5OH и ЛН в буферном растворе при различных концентрациях спирта.

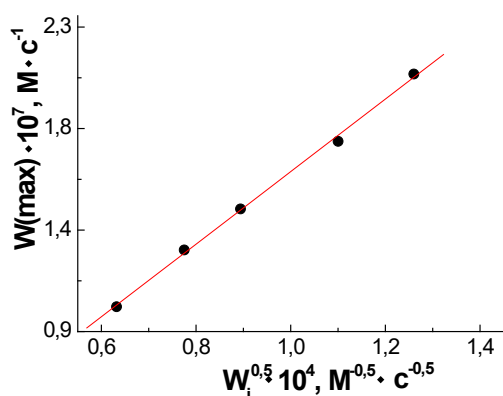


Рис. 4. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода от $W_i^{0,5}$. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $[C_2H_5OH] = 0,1$ моль/л. Зависимость построена по данным рис. 1

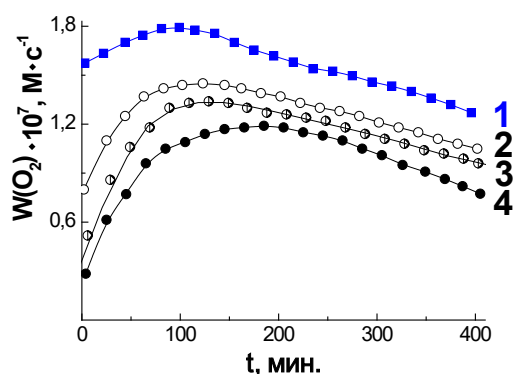


Рис. 5. Зависимость скорости окисления C_2H_5OH и ЛН от времени. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $[C_2H_5OH]$, моль/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5. $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с)

Видно, что с увеличением концентрации спирта скорость окисления снижается. Это можно объяснить тем, что инициатор и этиловый спирт находятся в водной фазе, поэтому C_2H_5OH способен перехватить часть радикалов, образующихся при распаде инициатора (см. приведенную выше схему), по реакции ($rO_2^* + C_2H_5OH$), что приводит к снижению общей скорости процесса. Аналогичный эффект наблюдается и при окислении C_2H_5OH и ЛН в деионизованной воде.

При окислении $C_8H_{18}O$ и ЛН как в буферном растворе, так и в деионизованной воде при увеличении концентрации спирта $W(O_2)$ снижается. В отличие от этанола, октанол преимущественно распределён в органической фазе системы, то есть в мицеллах. Известно, что мицеллы представляют собой микрореакторы [3], внутри которых находится органический субстрат окисления, то есть ЛН. Поэтому увеличение концентрации



октанола приводит к разбавлению ЛН в ядре мицеллы и, как следствие, к снижению скорости окисления.

На рис. 6 представлено сравнение зависимостей скорости окисления метиллинолеата и этанола от времени при изменении рН среды.

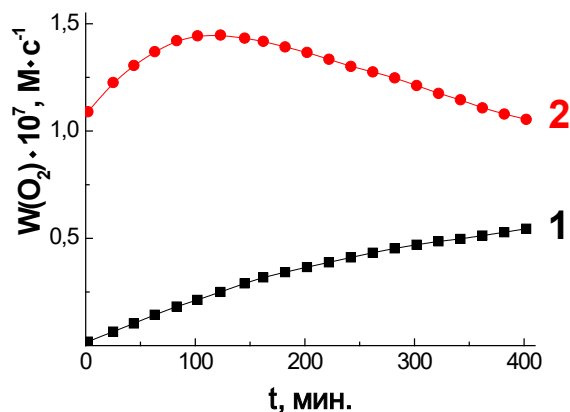


Рис. 6. Зависимость скорости окисления C_2H_5OH и ЛН от времени: 1 – в деионизованной воде, 2 – в буферном растворе. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $[C_2H_5OH] = 0,1$ моль/л, $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с)

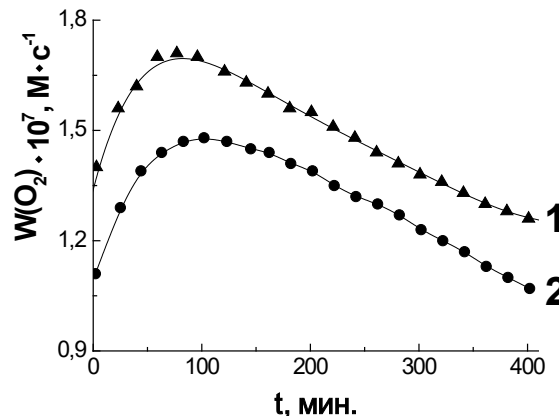


Рис. 7. Зависимость скорости окисления от времени в буферном растворе: $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[SDS] = 0,1$ моль/л, $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с), 1 – $[C_8H_{18}OH] = 0,05$ моль/л, 2 – $[C_2H_5OH] = 0,05$ моль/л

Из рис. 6 видно, что в буферном растворе окисление с участием этанола протекает быстрее, чем в воде. Это связано с тем, что инициаторы подобного типа в кислых средах менее эффективны [3]. Аналогичный эффект наблюдается и в случае октанола.

На рис. 7 представлено сравнение зависимостей скорости окисления от времени в мицеллярной системе SDS – ЛН в присутствии разных спиртов.

Из представленных рисунков видно, что процесс окисления в присутствии октанола протекает быстрее, чем в присутствии этанола. Это можно объяснить тем, что этанол, находясь в водной фазе с инициатором, способен взаимодействовать с находящимися там радикалами, образуя при его распаде по реакции ($rO_2^{\bullet} + ROH$). В результате снижается скорость иницирования, что уменьшает скорость процесса в целом.

Выводы

В результате проведённых исследований установлено, что, во-первых, механизм окисления метиллинолеата и исследуемых спиртов определяется рН среды, а во-вторых, в водной или мицеллярной фазе находится спирт.

Литература

1. **Меньщикова Е.Б., Ланкин В.З., Зенков Н.К., Бондарь И.А., Крутовых Н.Ф., Труфакин В.А.** Окислительный стресс. Проксиданты и антиоксиданты. М.: Слово, 2006. 556 с.
2. **Pratt D., Tallman K., Porter N.** Free Radical Oxidation of Polyunsaturated Lipids: New Mechanistic Insights and the Development of Peroxyl Radical Clocks *N. Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44. N 6. P. 458–467. DOI: 10.1021/ar200024c.
3. **Garrec J., Monari A., Assfeld X., Mir L.M., Tarek M.** Lipid Peroxidation in Membranes: The Peroxyl Radical Does Not “Float”. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 1653–1658.



4. **Roginsky V.** Chain-breaking antioxidant activity of natural polyphenols as determined during the chain oxidation of methyl linoleate in Triton X-100 micelles. *Arch. Biochim. Biophys.* 2003. V. 414. P. 261-270. DOI: 10.1016/s0003-9861(03)00143-7.
5. **Grebowski J., Konopko A., Krokosz A., DiLabio G. A., Litwinienko G.** Antioxidant activity of highly hydroxylated fullerene C60 and its interactions with the analogue of α -tocopherol. *Free Radical Biology and Medicine.* 2020. V. 160. P. 734-744. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2020.08.017
6. **Kasaikina O., Mengele E., Plashchina I.** Oxidation of nonionic surfactants with molecular oxygen. *Colloid J.* 2016. V. 78. P. 730-734. DOI: 10.1134/S1061933X16060065.
7. **Рогинский В.А.** Кинетика цепного окисления метиллинолеата в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия. *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37. № 4. С. 521–527.
8. **Hossain M., Blanchard G.J.** Effects of ethanol and n-butanol on the fluidity of supported lipid bilayers. *Chemistry and Physics of Lipids.* 2021. V. 238. P. 105091. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2021.105091
9. **Соколов А., Попов С., Плисс Е., Лошадкин Д.** Программа для ЭВМ "Кинетика 2012 - программа для расчета кинетических параметров химических и биохимических процессов" *Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности "Программы для ЭВМ. Базы данных. Топологии интегральных микросхем"*. 2013. № 3.
10. **Loshadkin D., Pliss E., Kasaikina O.** Features of methyl linoleate oxidation in Triton X-100 micellar buffer solutions. *J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 7. P. 1090-1095. DOI: 10.31857/S0044461820070178
11. **Pliss E.M., Soloviev M.E., Loshadkin D.V., Molodochkina S.V., Kasaikina O.T.** Kinetic model of polyunsaturated fatty acids oxidation in micelles. *Chemistry and Physics of Lipids.* 2021. V. 237. P. 105089. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2021.105089
12. **Roginsky V., Barsukova T.** Superoxide dismutase inhibits lipid peroxidation in micelles. *Chem. Phys. Lipids.* 2001. V. 111. P. 87-91. DOI: 10.1016/s0009-3084(01)00148-7.
13. **Denisov E., Afanas'ev I.** Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: CRC Press, 2005. 1024 p. DOI: 10.1201/9781420030853.
14. **Richauda E., Audouina L., Fayollea B., Verdua J., Matisová-Rychlá L., Rychly' J.** Rate constants of oxidation of unsaturated fatty esters studied by chemiluminescence. *Chemistry and Physics of Lipids.* 2012. V. 165. P. 753–759. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2012.09.002
15. **Xu L., Davis T. A. †, Porter N.A.** Rate Constants for Peroxidation of Polyunsaturated Fatty Acids and Sterols in Solution and in Liposomes. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 13037–13044. DOI: 10.1021/ja9029076

Поступила в редакцию 27.11.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021



ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А. А. Ильин, Е. А. Индейкин

Ильин А.А., д-р хим. наук, профессор; Индейкин Е.А., профессор
Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет,
Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
E-mail: ilyinaa@ystu.ru, indeikinea@ystu.ru

Ключевые слова: «Сухим» и «мокрым» способом модифицирования поверхности про-
экологически чистый противо- дуктов пиролиза рисовой шелухи получены противокоррозионные
коррозионный пигмент, про- экологически чистые пигменты. Установлена высокая противокор-
дукты пиролиза рисовой шелухи розионная активность синтезированных пигментов в акрил-урета-
новой грунтовке.

Введение

В настоящее время большинство противокоррозионных пигментов, используемых для получения лакокрасочных покрытий, являются экологически опасными объектами, содержащими в своем составе соединения свинца и других тяжелых металлов [1]. Использование таких пигментов в различных изделиях загрязняет окружающую среду и наносит вред здоровью человека [2].

В настоящее время за рубежом широко используются ионообменные пигменты на основе диоксида кремния, которые не имеют в своем составе токсичных компонентов, таких как хром, свинец, стронций и другие [3]. В частности, такие ионообменные противокоррозионные пигменты, как Shieldex™, Dowex™ и Activox™, замедляют скорость коррозионных процессов в покрытиях, не нанося ущерб окружающей среде [4]. Однако высокая стоимость данных продуктов и курса доллара, сдерживают использование этих противокоррозионных экологически безопасных пигментов в отечественном производстве.

Поэтому получение отечественных лабораторных образцов ионообменных пигментов на основе нетоксичного сырья, определение их физико-технических и противокоррозионных свойств, оценка возможности использования в противокоррозионных лакокрасочных материалах является актуальной проблемой импортозамещения.

В России и за рубежом имеется большое количество отходов переработки риса – рисовая шелуха, продукты пиролиза которой представляют собой аморфный диоксид кремния. На основе данного продукта может быть получен отечественный экологически безопасный противокоррозионный пигмент с низкой себестоимостью.

В настоящей работе представлен материал по получению экологически чистых противокоррозионных пигментов, их физико-техническим свойствам и возможности



использования в наполненных лакокрасочных материалах с целью получения противокоррозионных покрытий.

Экспериментальная часть

Получение ионообменных пигментов заключается в механохимической обработке [5-7] диоксида кремния соединениями кальция. Использовали два способа получения противокоррозионного пигмента ионообменного механизма действия: «мокрый» способ – обработка продукта пиролиза рисовой шелухи насыщенным водным раствором гидроксида кальция в лабораторном дисольвере и «сухой» способ – обработка природного аморфного диоксида кремния гидроксидом кальция в вибромельнице.

Ионы кальция в частицах пигмента могут находиться как в капиллярах агрегатов диоксида кремния, так и на его поверхности, прежде всего, в виде силиката. Сложной задачей является введение соединений кальция в состав пигмента из-за низкой растворимости гидроксида кальция в воде. Использование в качестве источника кальция других его соединений не целесообразно, так как это связано с образованием в маточном растворе и в составе пигмента электролита, снижающего коррозионную стойкость покрытия.

По результатам потенциометрического кислотно-основного титрования была определена концентрация гидроксида кальция в его насыщенном растворе. Полученное значение 0,018 моль/л, соответствующее 1,338 г/л, хорошо согласуется со справочным значением растворимости [8].

Экспериментальные образцы ионообменных пигментов были получены, исходя из определённой нами максимальной сорбционной ёмкости природного диоксида кремния в отношении ионов кальция при обработке поверхности субстрата насыщенным водным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Механохимическая обработка диоксида кремния насыщенным раствором гидроксида кальция проводилась, используя дисольвер Н-302, оснащённый дискофрезерной мешалкой, в течение 40 минут. Среднюю частоту вращения мешалки измеряли при помощи часового тахометра марки ТЧ10-Р. Диспергирование проводили при частоте вращения фрезы $75\text{--}83\text{ с}^{-1}$ (равной линейной скорости $9,4\text{--}10,4\text{ м/с}$). Регулирование скорости вращения фрезы проводилось с использованием частотного регулятора вращения ротора электродвигателя.

После диспергирования пигментная паста промывалась дистиллированной водой и отделялась от маточного раствора с использованием центрифуги в течение 10 минут при частоте вращения ротора 50 с^{-1} . После центрифугирования ионообменный пигмент подвергался сушке в сушильном шкафу при температуре $105\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов.

«Сухой» способ получения экологически чистого противокоррозионного пигмента заключался в обработке смеси порошков диоксида кремния и рецептурного количества гидроксида кальция в вибромельнице Vibratory Ball-Mill, при частоте колебания контейнера 50 Гц, заполненного реакционной массой и стальными мелющими телами. Готовый продукт отделялся от мелющих тел просеиванием через вибросито с сеткой №100.

Результаты исследования физико-технических свойств полученных пигментов приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Физико-технические свойства полученных экологически чистых пигментов

| Способ получения ионообменного пигмента | «Мокрый» | «Сухой» |
|--|---------------|---------------|
| Внешний вид | Белый порошок | Белый порошок |
| Средний размер частиц, мкм | 1,89 | 12,5 |
| pH водной вытяжки | 8,19 | 10,54 |
| Плотность, кг/м ³ | 1940 | 2100 |
| Маслоемкость, г/ 100 г | 60,0 | 25,0 |
| Содержание водорастворимых солей, % | 1,16 | - |
| Плотность тока коррозии, мкА/см ² | 82,2 | 88,2 |
| Потенциал коррозии, мВ | -550,0 | -557,7 |

Следует отметить, что «сухой» способ обработки диоксида кремния гидроксидом кальция в вибромельнице не позволяет получить высокодисперсный порошкообразный материал. Средний размер частиц получаемого пигмента (12,5 мкм) существенно выше, чем для образца, полученного «мокрым» способом. Также для образца «сухого» модифицирования характерно очень высокое значение pH водной вытяжки. Поэтому противокоррозионный пигмент, полученный «сухой» обработкой диоксида кремния гидроксидом, в меньшей степени может использоваться в наполненных лакокрасочных материалах.

Для более наглядного восприятия полученных результатов в антикоррозионную двухкомпонентную органоразбавляемую акрил-уретановую светло-серую грунтовку вводилось 5% противокоррозионного пигмента, синтезированного «мокрым» или «сухим» способом.

Лакокрасочные материалы с введенными противокоррозионными пигментами наносили на подложки в два слоя методом пневмораспыления. Сушили покрытия при 60 °С в течение 30 минут. Перед испытаниями полученные покрытия выдерживали в течение 7 суток при температуре (20±2) °С и относительной влажности (65±5) %. Затем пластины с покрытиями помещали в 3%-ный раствор хлорида натрия и выдерживали 10 суток при температуре (20±5) °С. Результаты испытания приведены на рис. 1.

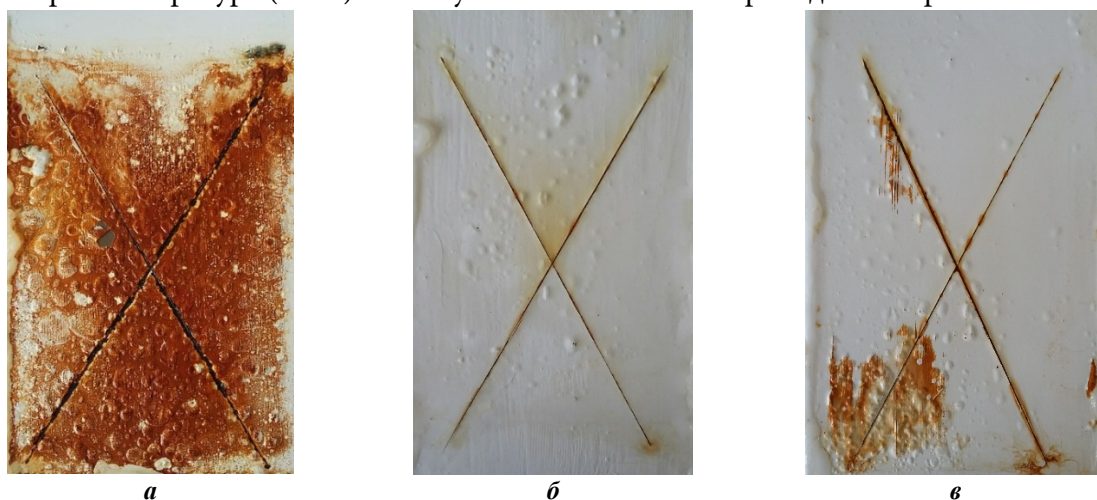


Рис. 1. Внешний вид покрытий, сформированных на основе акрил-уретановой грунтовки, после выдержки в 3%-ном растворе хлорида натрия 10 суток (20 ±5) °С: **а** – покрытие без дополнительного введения синтезированного противокоррозионного пигмента; **б** – покрытие, содержащее противокоррозионный пигмент, синтезированный «мокрым» способом; **в** – покрытие, содержащее противокоррозионный пигмент, синтезированный «сухим» способом



Покрытие с противокоррозионным пигментом, синтезированным «мокрым» способом, продемонстрировало хорошие противокоррозионные свойства.

Заключение

Полученные экологически чистые пигменты на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи обладают противокоррозионными свойствами. Наилучшие противокоррозионные свойства демонстрировал образец, полученный «мокрым» способом модифицирования поверхности природного диоксида кремния.

Полученные противокоррозионные пигменты могут использоваться в лакокрасочных материалах для защиты металлоконструкций от коррозии

Литература

1. Андруцкая О.М. Тенденции рынка промышленных лакокрасочных материалов. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2013. №11. С. 9-13.
2. Грянко И.А., Ильин А.А., Индейкин Е.А. Электрохимическое отслаивание акрилуретановых покрытий от стали. *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2. Вып. 3. С. 31-35. DOI: 10.52957/27821900_2021_03_31.
3. Granizo N., Martin M.I., Lopez F.A., Vega J.M., De la Fuente D., Morcillo M. Chemical and structural changes of calcium ion exchange silica pigment in 0.5M NaCl and 0.5M Na₂SO₄ solutions. *Afinidad*. V. 68. N. 556. P. 4439-446.
4. Buchheit R.G., Mahajanam S.P.V. Ion Exchange Compounds for Corrosion Inhibiting Pigments in Organic Coatings. *New Developments in Coating Technology. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2007. August*. P. 108-134.
5. Болдырев В.В. Механохимический синтез в неорганической химии. *Сб. науч. тр. / АН СССР; СО РАН*. Новосибирск: Наука, Сибир. отделение, 1991. С. 5–32.
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 56 с.
7. Луханин М.В. Исследование механохимического синтеза как метода получения нанодисперсных частиц сложных оксидов. *Вестн. Сибирского гос. индустр. ун-та*. 2013. № 1(3). С. 32.
8. Справочник химика. Т. 5: Сырье и продукты промышленности неорганических веществ, процессы и аппараты. Коррозия, гальванотехника, химические источники тока. 2-е изд., перераб. и доп. Москва; Ленинград: Химия [Ленингр. отд-ние], 1966. 974 с.

Поступила в редакцию 14.11.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021



ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕТИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

**С. З. Калаева, Н. Л. Маркелова, А. М. Геннадьева, Р. Э. Калаев,
В. Е. Копылова**

Калаева С.З., канд. техн. наук, доцент; Маркелова Н.Л., канд. техн. наук, доцент; Геннадьева А.М., ассистент; Калаев Р.Э., магистрант; Копылова В.Е., магистрант
Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
E-mail: kalaevasz@ystu.ru; gurylevanl@ystu.ru; gennadevaam@ystu.ru; ram0299@yandex.ru; kopilovave.17@edu.ystu.ru

Ключевые слова:

магнетит, отходы раскря листов (стружки) стали, магнитная жидкость, адсорбционная очистка сточных вод

В результате расширяющихся направлений применения магнитных жидкостей встает необходимость получения в большом количестве магнетита. Наиболее распространенным способом получения магнетита является химическая конденсация как из чистых компонентов, так и из железосодержащих отходов машиностроительных производств. Магнетит, полученный из отходов производства, не уступает по качеству магнетиту, полученному из чистых компонентов. Кроме того, себестоимость такого магнетита значительно ниже. В статье описывается электрохимический способ получения магнетита для очистки сточных вод гальванического производства из отходов раскря листов (стружки) стали. В качестве электролита был выбран раствор хлорида натрия. В статье приведены основные стадии получения электрохимического магнетита, результаты измерения намагниченности насыщения образцов дисперсного магнетита. Измерения проводились при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра в магнитных полях до 1 Тл. Получен мессбауэровский спектр образца электрохимического магнетита. Магнетит, полученный электрохимическим методом, применялся при очистке промывных сточных вод гальванического производства в качестве адсорбента ионов меди. В работе представлен химизм процесса адсорбции ионов меди магнетитом и схема метода очистки. Исследования адсорбционной очистки сточных вод гальваники от ионов меди показали высокую эффективность 92,0-98,4%.

Введение

Наиболее распространенным способом получения магнетита является способ химической конденсации, использующий в качестве сырья смесь солей трех и двухвалентного железа, а в качестве защелачивающего реагента – гидроксид аммония [1-13]. Недостатками этого способа являются высокая стоимость исходных реагентов, как правила классификации «химически чистый» (ХЧ) и «чистый для анализа» (ЧДА).



Разработка и оптимизация методов получения магнетита с использованием в качестве исходного сырья промышленных отходов позволяют решать как задачу повышения экологической безопасности предприятий, так и задачу удешевления полученного материала - магнетита, пригодного для использования в ряде областей техники и технологии.

В работе магнетит был получен электрохимическим способом, который заключался в использовании электрохимического растворения отходов от раскроя листов (стружки) наиболее широко применяемой стали Ст3 при постоянном токе в нагретой электропроводящей среде. Для получения наночастиц магнетита электрохимическим способом в качестве электролита был выбран водный раствор хлорида натрия по следующему ряду причин: его высокая электропроводность, малое содержание примесей, нерастворимость магнетита в растворе электролита, а также относительно невысокая стоимость и доступность. Кроме того, ионы хлора оказывают активирующее действие на состояние поверхности электрода, увеличивая период работы до пассивации [14-16]. Суть способа заключается в проведении электролиза в растворе хлорида натрия (NaCl), предварительно подогретом до температуры, обеспечивающей проведение процесса ферритизации, при одновременном окислении образующихся промежуточных соединений (гидроксидов) кислородом подаваемого воздуха.

Методика эксперимента

Синтез магнетита состоит из следующих основных стадий:

1. Получение магнетита электрохимическим способом с использованием отходов Ст3 (стружки и обрезки) и раствора хлорида натрия (NaCl) в качестве электролита проводилось при следующих параметрах: концентрация р-ра NaCl – 0,5%, напряжение на электродах – 26 В, удельный расход воздуха – 52 л/ч·л, температура 60-90 °С.

При этом протекают следующие реакции:

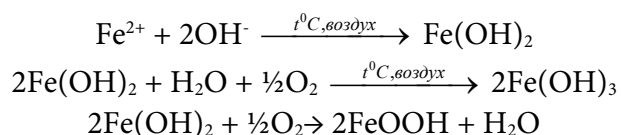
1.1. Диссоциация воды: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

1.2. На аноде:

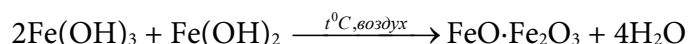
а) растворение анода из Ст3: $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$,

б) образование кислорода: $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 + 4\bar{e}$;

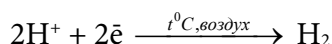
1.3. Последовательное образование гидроксидов 2- и 3-валентного железа и оксигидроксида железа при барботаже воздуха:



1.4. Ферритизация, обусловленная кислотным характером гидроксида железа трехвалентного и основным характером гидроксида железа двухвалентного:

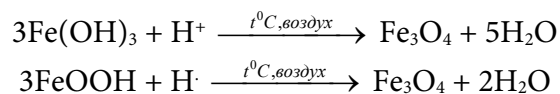


1.5. На катоде идет образование водорода, который препятствует окислению 2-валентного железа до 3-валентного:





1.6. В катодном пространстве также происходят реакции восстановления гидроксида железа 3-валентного и оксигидроксида железа водородом:



2. Отстаивание суспензии магнетита с применением постоянных магнитов и удаление отстоявшейся воды;

3. Сушка при 100 °С в течение трех часов.

Синтезированный таким образом порошок представлял собой, согласно данным рентгеновской дифрактометрии, магнетит со средним размером частиц ~13 нм.

Результаты и их обсуждение

В работе были проведены измерения намагниченности насыщения образцов дисперсного магнетита, полученного описанным выше способом. Измерения проводились при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра в магнитных полях до 1 Тл. Ошибка измерений составляла 4%. Наибольшая намагниченность насыщения $I_s = 282$ кА/м зарегистрирована для образца, полученного при 80 °С. Следует заметить, что магнетит, полученный электрохимическим способом из отходов раскря листов (стружки) стали, обладает несколько более высокой намагниченностью и более дешев по сравнению с дисперсным магнетитом, полученным на основе промышленных отходов методом химической конденсации. Мессбауэровский спектр образца, полученного при температуре 80 °С, приведен на рис. 1. Исследование проводилось при комнатной температуре.

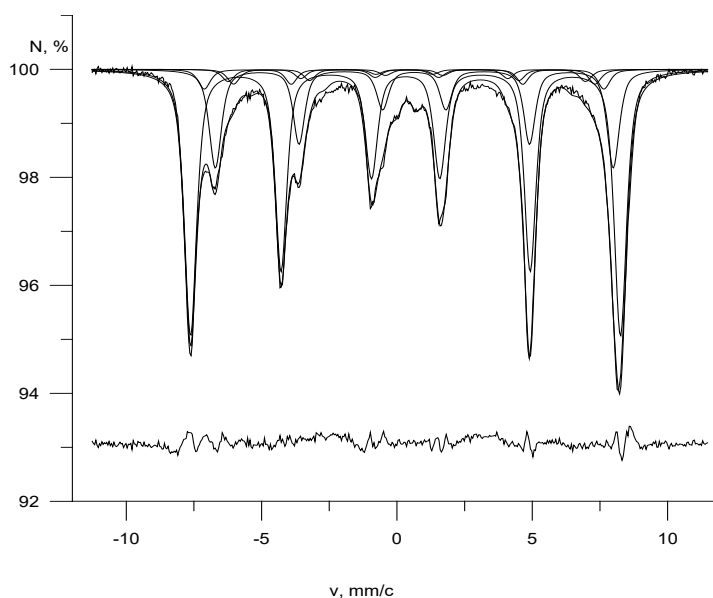


Рис. 1. Мессбауэровский спектр образца электрохимического магнетита

Обработка спектров с использованием программы «Спектр» проводилась, исходя из их конфигурации, в предположении шести секстетов. Полученные для образца магнетита параметры этих секстетов приведены в табл. 1.

Здесь $H_{\text{эф}}$ – поля на ядрах железа; δ – изомерный сдвиг мессбауэровской линии; ϵ – квадрупольное смещение компонент спектра; S – площадь парциального спектра.



Таблица 1. Параметры мессбауэровского спектра образца электрохимического магнетита

| Неэквивалентные положения ионов железа | $H_{\text{эф}}$, кЭ | δ , мм/с | ϵ , мм/с | S , мм/с |
|--|----------------------|-----------------|-------------------|---------------|
| A ₁ | 493,30±0,06 | 0,3184±0,0006 | -0,0029±0,0005 | 0,643 ±0,004 |
| B ₁ | 456,50± 0,18 | 0,6407±0,0023 | -0,0002±0,0016 | 0,2382±0,0019 |
| A ₂ | 458,5±1,1 | 0,3184±0,0006 | -0,054±0,007 | 0,0477±0,0028 |
| B ₂ | 414,7±1.1 | 0,6407±0,0023 | 0,001±0,010 | 0,0357±0,0019 |
| A ₃ | 410,0±1,2 | 0,3184±0,0006 | 0,046±0,013 | 0,0293±0,0014 |
| B ₃ | 369,8±1,2 | 0,6407±0,0023 | -0,113±0,014 | 0,0239±0,0013 |

Заметим, что проведенная обработка дала очень высокое совпадение «теоретического» и экспериментально полученного спектра образца электрохимического магнетита. Судя по значению эффективных полей на ядрах железа и интенсивности соответствующих парциальных спектров, эффективные магнитные поля на ядрах ^{57}Fe парциальных спектров A₁ и B₁ соответствуют ионам железа, относящимся к внутренней области частицы и находящимся в А- и В-местах кристаллической решетки магнетита. Пары эффективных магнитных полей A₂, B₂ и A₃, B₃ относятся, по-видимому, к ионам железа в поверхностном слое частицы магнетита. Площади, соответствующие этим секстетам существенно ниже, чем в случае A₁, B₁.

Эффективные магнитные поля A₃ и B₃, соответствующие секстетам наименьшей интенсивности относятся, по всей вероятности, к ионам железа, находящимся на самой поверхности частицы. Они, судя по соответствующим значениям ϵ , по симметрии лигандного окружения отличаются от ближайших ионов железа поверхностного слоя. Видимо только большое время регистрации описываемых спектров, обеспечившее большую статистику, позволило различить эти два типа поверхностных ионов железа.

Оценка размеров частиц на основании соотношения интенсивности «поверхностных» и «внутренних» секстетов по методике [17] показала, что эти размеры в пределах погрешности согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии и составляют (13±2) нм.

Полученный электрохимическим методом магнетит был применен при очистке промывных сточных вод гальванического производства в качестве адсорбента ионов меди.

Частицы магнетита Fe₂O₃·FeO в водном растворе за счет ионно-электростатических, магнитных и молекулярных сил находятся в оболочке, состоящей из гидроксильных ионов и гидроксидов железа, образуя сверхмицеллярный агрегат [18].

Химизм процесса адсорбционной очистки сточных вод гальваники от ионов меди представлен следующими уравнениями:

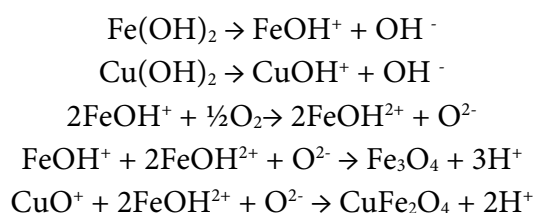




Схема метода сорбционной очистки представлена на рис. 2.

Для определения параметров адсорбционной очистки провели пять опытов в трех повторностях с использованием полученного электрохимическим способом магнетита при соотношении ионов меди к магнетиту как 1:1; 1:3; 1:6; 1:12; 1:16 соответственно. Перемешивание сточной воды и сорбента проводили на лабораторном встряхивателе в течение 5 минут. Результаты опытов сведены в табл. 2.

На основе табл. 2 была построена гистограмма, которая отражает зависимость степени очистки от массы загрузки сорбента, представленная на рис. 3.

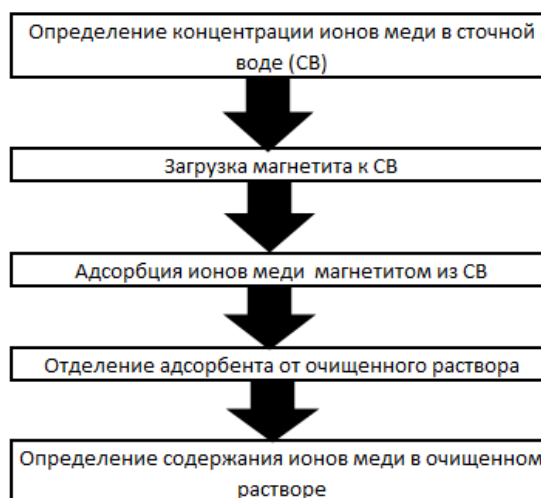


Рис. 2. Схема метода адсорбционной очистки на магнетите сточных вод гальваники от ионов меди

Таблица 2. Определение наилучшей массы загрузки сорбента

| Начальная концентрация иона меди в сточной воде, мг/дм ³ | 1250 | | | | |
|---|------|------|-----|------|------|
| | 1:1 | 1:3 | 1:6 | 1:12 | 1:16 |
| Соотношения ионов меди к магнетиту | | | | | |
| Концентрация ион меди после очистки, мг/дм ³ | 800 | 950 | 220 | 100 | 100 |
| Степень очистки, % | 24 | 36,4 | 82 | 92 | 92 |

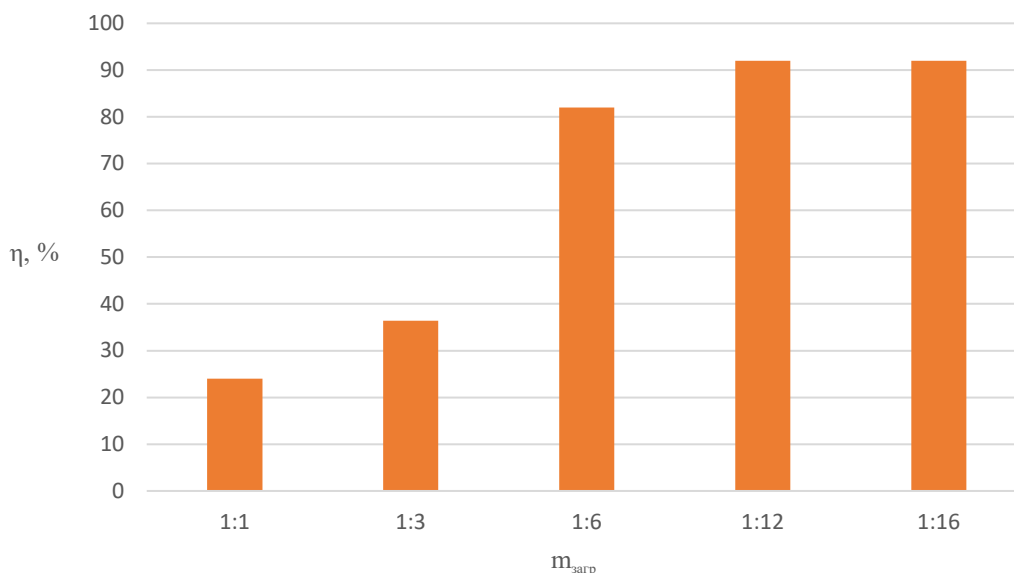


Рис. 3. Гистограмма «Степень очистки стоков от массы загрузки сорбента»

Как видно из рис. 3, максимальная степень очистки наблюдается при загрузке сорбента к ионам меди в стоках 1:12. Дальнейшее повышение массы загрузки нецелесообразно, так как видимого увеличения степени очистки не наблюдается.



Определившись с массой загрузки сорбента, встала необходимость найти достаточное время процесса адсорбции. Для этого были проведены опыты при времени взаимодействия сточной воды с магнетитом в течение 5, 10, 15 и 25 минут. Результаты опытов сведены в табл. 3.

Таблица 3. Определение достаточного времени для адсорбционной очистки

| Время взаимодействия сорбента и сточной воды, мин | 5 | 10 | 15 | 25 |
|--|-----|------|------|------|
| Концентрация иона меди после очистки, мг/дм ³ | 100 | 20 | 85 | 93 |
| Степень очистки, % | 92 | 98,4 | 93,2 | 92,6 |

Из табл. 3 видно, что достаточным и оптимальным временем для адсорбционной очистки на магнетите сточных вод гальванических производств от ионов меди является 10 минут.

Таким образом, магнетит, синтезированный электрохимическим способом из отходов раскроя листов (стружки) стали, можно использовать как адсорбент для очистки промывных сточных вод гальванического производства от ионов меди с эффективностью 92–98,4%.

Литература

1. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Красков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 240 с.
2. Uheida A., Iglesias M., Fntas C., Hidalgo M., Salvado V., Zhang Y., Muhammed M. Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Colloid and Interface Sci.* 2006. V. 301. N 2. P. 402-408.
3. Егунова О.Р., Герман С.В., Врабие Я.А., Штыков С.Н.. Синтез монодисперсного магнетита. *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2015. Т. 15. Вып. 4. С. 10-14. DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-10-14.
4. Марнаутов Н.А., Комиссарова Л.Х., Татиколов А.С., Ларкина Е.А., Елфимов А.Б., Васильков О.О. Разработка оптимального способа получения однородных по химическому составу и размерам наночастиц магнетита для биомедицинских целей. *Успехи современного естествознания.* 2017. № 6. С. 23-27.
5. Калаева С.З., Н.Л. Маркелова, В.М. Макаров. Получение магнетита восстановлением железосодержащих отходов. *От химии к технологии: шаг за шагом.* 2021. Т. 2. № 1. С. 79-85. DOI: 10.52957/27821900_2021_01_79.
6. Патент РФ № 2750429. Способ получения магнетита / Бибанева С.А., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Опубл. 28.06.2021. Бюл. № 19.
7. Патент РФ № 2433956. Способ получения магнетита / Краузе Э., Рем В. Опубл. 20.11.2011. Бюл. № 32.
8. Патент РФ № 2461519. Способ получения магнетита с развитой поверхностью / Икаев А.М., Агаева Ф.А., Авгузарова В.А., Есиева Л.К., Дзараева Л.Б. Опубл. 20.09.2012. Бюл. № 26.
9. Патент РФ № 2610506. Способ получения наночастиц магнетита (варианты) / Гришечкина Е.В., Досовицкий А.Е., Михлин А.Л. Опубл. 13.02.2017. Бюл. № 5.
10. Gordeev B.A., Maslov G.V., Okhulkov S.N., Osmekhin A.N. On Developing a Magneto-rheological Transformer That Operates in Orthogonal Magnetic Fields. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability.* 2014. V. 43. N 2. P. 99-103. DOI: 10.3103/S105261881402006X.
11. Беляев Е.С., Ермолаев А.Т., Титов Е.Ю., Тумаков С.Ф. Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение: монография. М.: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева, 2017. 94 с.



12. **Хоанг Ч.Т., Юрмазова Т.А., Вайтулевич Е.А.** Магнетит с модифицированной поверхностью для водоочистки. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.* 2019. Т. 330. № 8. С. 163-172. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2222.
13. **Лебедев А.В., Лысенко С.Н., Гилеев В.Г.** Магнитная жидкость, стабилизированная полиметилсилоксаном, остается жидкой без несущей среды. *Коллоидный журнал.* 2020. Т. 82. № 3. С. 339-345. DOI: 10.31857/S0023291220030064.
14. **Ротинян А.Л., Тихинов К.И., Шошина И.А.** Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981. 424 с.
15. **Улиг Г.Г., Ревн Р.У.** Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.
16. **Кеше Г.** Коррозия металлов. М.: Metallurgizdat, 1984. 400 с.
17. **Захарова И.Н., Николаев В.И., Шипилин А.М.** Об оценке размеров наночастиц с помощью эффекта Мессбауэра. *Журнал физики твердого тела.* 2001. Т. 43. Вып. 8. С. 1455-1457.
18. **Чан Туан Хоанг, Юрмазова Т.А., Вайтулевич Е.А.** Магнетит с модифицированной поверхностью для водоочистки. *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* 2019. Т. 330. № 8. С. 163-172. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2222.

Поступила в редакцию 28.09.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021



СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 1-ФЕНИЛБУТ-2-ЕН-3-ТИОНА И 2-(N-ПИРРОЛИДИНИЛ)ПЕНТ-2-ЕН-4-ТИОНА В РОЛИ ГЕТЕРОДИЕНОВ В РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

К. Л. Овчинников, И. Д. Карпов, М. В. Старостин, А. В. Колобов

Овчинников К.Л., канд. хим. наук, доцент; Карпов И.Д., магистрант; Старостин М.В., магистрант; Колобов А.В., д-р хим. наук, профессор

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: ovchinnikovkl@ystu.ru, pinselsch@gmail.com, misha.starostin@yandex.ru, kolobovav@ystu.ru

Ключевые слова:

непредельные тиокарбонильные соединения, гетерореакция Дильса-Альдера, синтез тиопиранов, квантово-химическое моделирование, метод AM1

Проведено квантово-химическое моделирование методом AM1 гетерореакции Дильса-Альдера 1-фенилбут-2-ен-3-тиона и 2-(N-пирролидинил)пент-2-ен-4-тиона с симметричными диенофилами. Рассчитаны энергии ВЗМО диенов и НСМО диенофилов, а также энергии активации соответствующих реакций. В результате анализа полученных данных показано, что данная реакция обладает прямыми электронными требованиями, обозначена принципиальная возможность реакции 2-(N-пирролидинил)пент-2-ен-4-тиона с электроноизбыточными диенофилами, обосновано значительное различие в реакционной способности диенофилов норборненового и циклогексенового рядов с α,β -непредельными тиокарбонильными соединениями.

Введение

Соединения группы тиопирана являются малоизученными органическими веществами и представляют интерес с точки зрения синтетической органической химии. Поэтому актуальной задачей является разработка методов их синтеза из легкодоступных исходных соединений.

Одним из наиболее подробно изученных методов синтеза тиопиранов является их получение по реакции Дильса-Альдера из α,β -непредельных тиокарбонильных соединений с различными диенофилами [1-6] (рис. 1):

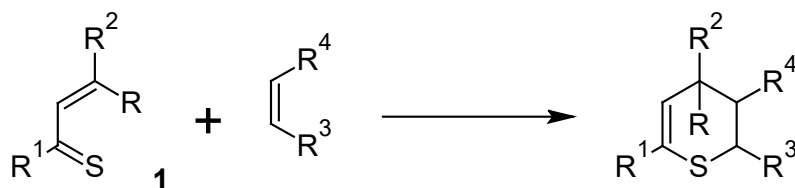


Рис. 1. Общая схема синтеза тиопиранов по реакции Дильса-Альдера

Так, в статьях [1, 2] описаны реакции Дильса-Альдера α,β -непредельных тиокарбонильных соединений **1** ($R = H$; $R^1, R^2 = Me, Ar$). С данными субстратами в реакцию



вступают как электроноизбыточные (норборнен, эндиловый ангидрид), так и электронодефицитные (малеиновый ангидрид, малеинимиды) диенофилы.

Однако для енаминотиокетонов **1** ($R = N(\text{Alk})_2$; $R^1, R^2 = \text{H, Me, Ar}$) описаны лишь реакции с электронодефицитными диенофилами, такими как малеиновый ангидрид [4], малеинимиды [5], кротоновый и коричный альдегиды [7]. Упоминания о попытках введения в данную реакцию электроноизбыточных диенофилов в литературе отсутствуют.

В настоящем исследовании нами было проведено квантово-химическое моделирование гетерореакции Дильса-Альдера 1-фенилбут-2-ен-3-тиона ($R = \text{H}$; $R^1 = \text{Me}$; $R^2 = \text{Ph}$) и 2-(*N*-пирролидинил)пент-2-ен-4-тиона ($R = N$ -пирролидинил; $R^1, R^2 = \text{Me}$) с симметричными диенофилами, имеющими как донорные, так и акцепторные заместители с целью оценки возможности протекания реакции Дильса-Альдера 2-(*N*-пирролидинил)пент-2-ен-4-тиона с электроноизбыточными диенофилами.

Основная часть

Для моделирования молекул всех соединений и реакционных путей нами был применен полуэмпирический метод AM1 [8, 9], обладающий достаточно высокой степенью точности оптимизации геометрии при относительно невысоких требованиях к вычислительной мощности компьютера [10, 11], все квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программы MORAC 2016.

В недавней работе [12] было показано, что реакция Дильса-Альдера 1,3-дифенилпроп-2-ен-1-тиона с несимметричными диенофилами может быть охарактеризована энергиями граничных орбиталей диена и диенофила. Поскольку полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, для оценки возможности протекания реакции Дильса-Альдера 1-фенилбут-2-ен-3-тиона и 2-(*N*-пирролидинил)пент-2-ен-4-тиона с различными диенофилами нами были рассмотрены две аналогичные реакционные серии для обоих диенов и рассчитаны энергии активации каждой реакции, а также разности энергий НСМО диенофила и ВЗМО диена. Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Расчетные значения энергии активации E_a и разности энергий НСМО диенофила и ВЗМО диена ΔE

| Диен | Диенофил | E_a , кДж/моль | ΔE , эВ |
|------|----------|------------------|-----------------|
| | | 22,92 | 6,928 |
| | | 56,87 | 7,949 |
| | | 84,68 | 9,830 |
| | | 107,1 | 9,874 |



| Диен | Диенофил | E_a , кДж/моль | ΔE , эВ |
|------|----------|------------------|-----------------|
| | | 18,40 | 6,171 |
| | | 58,42 | 7,192 |
| | | 77,48 | 9,073 |
| | | 100,3 | 9,117 |

Из данных таблицы видно, что наибольшие значения энергий активации и разностей энергий НСМО диенофила и ВЗМО диена наблюдаются в случаях электроноизбыточных диенофилов (норборнена и циклогексена), в то время как для электронодефицитных диенофилов (малеинового ангидрида и диметилмалеата) ситуация противоположная. Также для обеих реакционных серий очевидна симбатность между энергиями активации и разностями энергий граничных молекулярных орбиталей. Такая картина указывает на прямые электронные требования данной реакции.

Согласно экспериментальным данным [2] реакция 1-фенилбут-2-ен-3-тиона идет с 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислотой **2**, в то время как с 5-циклогексенен-2,3-дикарбоновой кислотой **3** взаимодействия уже не происходит (рис. 2):

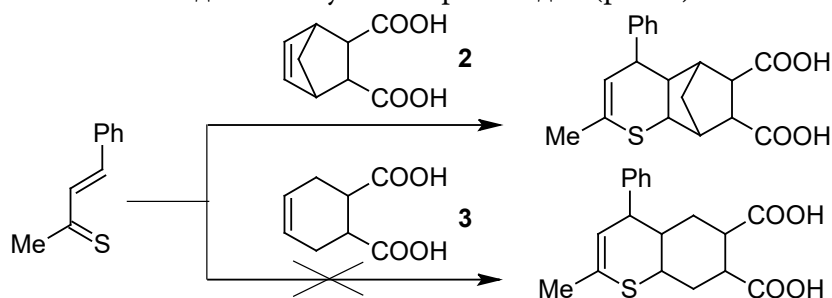


Рис. 2. Реакции 1-фенилбут-2-ен-3-тиона с 5-норборнен-2,3-дикарбоновой и 5-циклогексенен-2,3-дикарбоновой кислотами

С этим экспериментальным результатом хорошо согласуются повышенные значения энергий активации реакций гетеродиенов с циклогексеном, по сравнению с энергиями для норборнена. В то же время незначительные различия в разности энергий граничных орбиталей для циклогексена и норборнена с 1-фенилбут-2-ен-3-тионом не объясняют экспериментальные данные, что указывает на влияние стерического фактора, повышающего энергию переходного состояния для реакции с циклогексеном.

Учитывая экспериментально доказанную возможность реакции электронодефицитных диенофилов и диенофилов норборненового ряда с 1-фенилбут-2-ен-3-тионом [2], можно сделать вывод о принципиальной возможности протекания аналогичных



реакций и с 2-(*N*-пирролидинил)пент-2-ен-4-тионом, поскольку в случаях обоих диенов для соответственных пар диен-диенофил получены близкие энергетические характеристики.

Выводы и рекомендации

По результатам анализа величин энергий активации и разности энергий НСМО диенофила и ВЗМО диена для реакции Дильса-Альдера симметричных диенофилов с 1-фенилбут-2-ен-3-тионом и 2-(*N*-пирролидинил)пент-2-ен-4-тионом, полученных методом АМ1, показано, что данная реакция обладает прямыми электронными требованиями. Полученные значения показывают принципиальную возможность реакции 2-(*N*-пирролидинил)пент-2-ен-4-тиона с электронодефицитными диенофилами и диенофилами норборненового ряда. Значительное различие в реакционной способности диенофилов норборненового и циклогексенового рядов с α,β -непределными тиокарбонильными соединениями, по-видимому, обусловлено влиянием стерического фактора.

Литература

1. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L. A convenient synthesis of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid derivatives. *Rus. Chem. Bull.* 2019. V. 68. N 3. P. 606–609. DOI: 10.1007/s11172-019-2462-y.
2. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G. Unsaturated carboxylic acids in the one-pot synthesis of novel derivatives of 3,4-dihydro-2H-thiopyran. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2021. V. 57. N 3. P. 245–252. DOI: 10.1007/s10593-021-02900-y.
3. Rasmussen J.B., Shabana R., Lawesson S. Enamine chemistry-XXIII: The [4+2] cycloaddition reactions between enaminothiones and electrophilic olefins and acetylenes. *Tetrahedron*. 1981. V. 37. N 21. P. 3693–3698. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)98900-8.
4. Takehiko Nishio, Naoko Nakajima, Yoshimori Omote. Photochemical reactions of β -aminovinyl aryl thioketones. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1980. V. 17. N 2. P. 405-406. DOI: 10.1002/jhet.5570170242.
5. Bogdanowicz-Szwed K., Budzowski A. Hetero-Diels-Alder Reactions of Enaminothione with Electrophilic Olefins. Synthesis of 2-Furyl Substituted 2H-Thiopyrans. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2002. V. 57. N 6. P. 637–644. DOI: 10.1515/znb-2002-0608.
6. Takayuki Karakasa, Shinichi Motoki. Chemistry of α,β -Unsaturated Thione Dimers. 1. Preparation of α,β -Unsaturated Thione Dimers and Thermolysis of These Dimers in the Presence of Acrylonitrile or Acrylamide. *J. Org. Chem.* 1978. V. 43. N 21. P. 4147–4150. DOI: 10.1021/jo00415a036.
7. Greif D., Pulst M., Weißenfels M. Die Synthese von 2H-Thiopyranen aus β -Thioxoaldehyden. *Synthesis*. 1987. N 5. P. 456–460. DOI: 10.1055/s-1987-33432.
8. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. N 13. P. 3902–3909. DOI: 10.1021/ja00299a024.
9. Dewar M.J.S., Yuan Y.C. AM1 parameters for sulfur. *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. N 19. P. 3881–3890. DOI: 10.1021/ic00344a045.
10. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс. 2005. 536 с.
11. Соловьев М.Е., Дмитриев К.Е. Компьютерное моделирование в химии. Ярославль: Изд-во ЯГТУ. 2021. 256 с.
12. Овчинников К.Л., Старостин М.В., Ларионов Н.Н. Квантово-химическое изучение региоселективности гетерореакции Дильса-Альдера α,β -непределных тиокарбонильных соединений с несимметричными диенофилами. *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2. Вып. 3. С. 56-60. DOI: 10.52957/27821900_2021_03_56.

Поступила в редакцию 06.12.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021



ТРАНСФОРМАЦИЯ 5-ГАЛОГЕН-3-АРИЛ-2,1-БЕНЗИЗОКСАЗОЛОВ В ХИНАЗОЛИНЫ

А. Д. Котов, А. С. Куничкина, И. К. Проскурина

Котов А.Д., д-р хим. наук, профессор; Куничкина А.С., аспирант; Проскурина И.К., канд. биол. наук, доцент Кафедра химии, теории и методики преподавания химии, Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, ул. Республиканская, 108/1, Ярославль, Российская Федерация, 150000
E-mail: kotad@mail.ru

Ключевые слова:

трансформация, 5-галоген-3-арил-2,1-бензизоксазолы, уротропин, 4-арил-6-галогенхиназолины

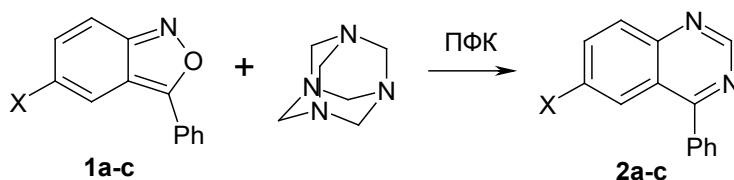
Разработан новый способ получения 4-арил-6-галогенхиназолинов трансформацией 5-галоген-3-арил-2,1-бензизоксазолов при взаимодействии их с уротропином в среде полифосфорной кислоты.

Введение

Постоянно возрастающий интерес исследователей к 2,1-бензизоксазолам связан не только с их разнообразной биологической активностью [1, 2], но и с их способностью выступать в качестве многоплановых синтонов тонкого органического синтеза, полупродуктов в производстве мономеров и биоактивных веществ [3-10].

Химические превращения 2,1-бензизоксазолов включают в себя процессы, протекающие как с сохранением антранилового цикла [13, 14], так и реакции с раскрытием гетероцикла, часто сопровождающиеся аннелированием с другими гетероциклическими фрагментами [15, 16]. В связи с этим разработка новых методов трансформаций 2,1-бензизоксазолов является актуальной задачей.

С целью изучения реакционной способности и путей модификации 2,1-бензизоксазолов нами было исследовано их взаимодействие с уротропином. При этом нами впервые было установлено, что реакции 5-галоген-3-фенил-2,1-бензизоксазолов с уротропином в среде полифосфорной кислоты протекают с образованием 4-фенил-6-галогенхиназолинов по следующей схеме:



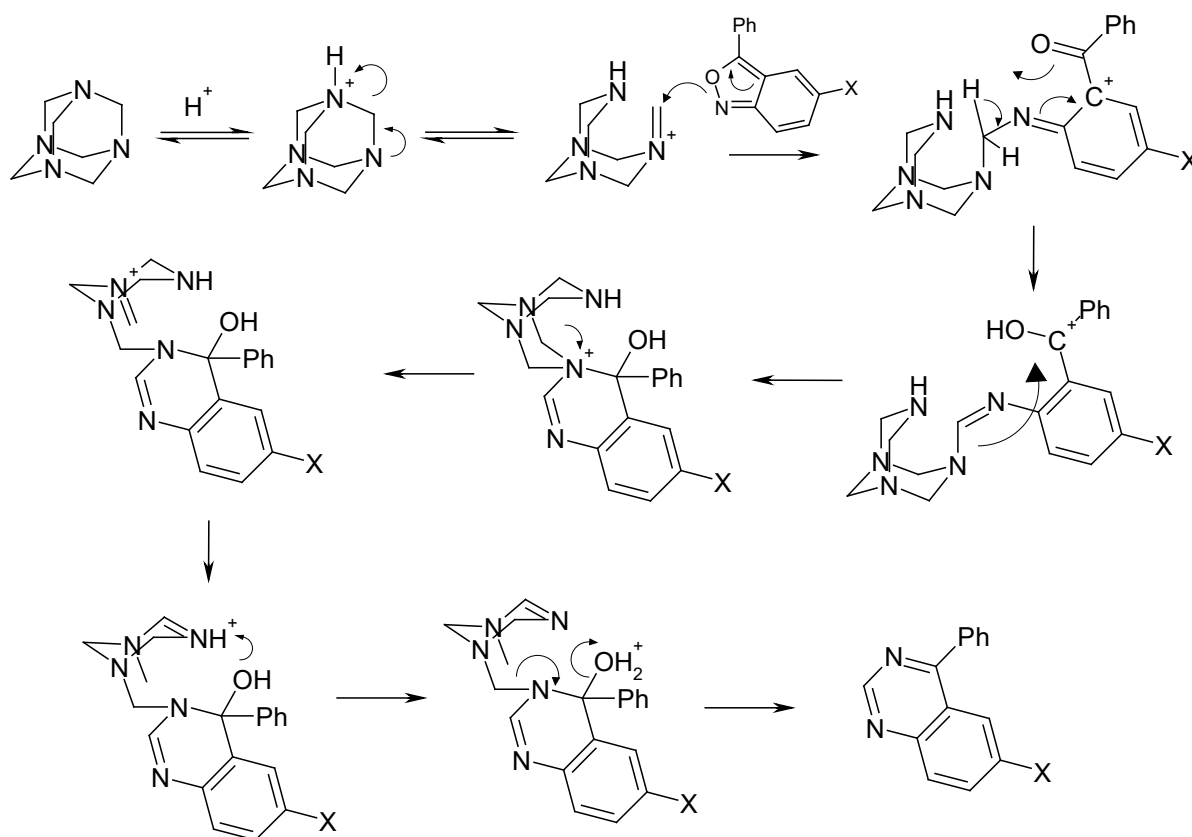
a - X=Cl; b - X=Br; c - X=I

Структуры полученных соединений подтверждены комплексом методов анализа и сравнением полученных экспериментальных параметров с литературными данными [17]. Для всех выделенных продуктов масс-спектры отличаются от масс-спектров



исходных 2,1-бензизоксазолов и хорошо согласуются со структурами 4-фенил-6-галогенхиназолинов. Основные сигналы в масс-спектрах полученных соединений соответствуют молекулярному иону и фрагменту осколочного иона $[M-Hal]^+$ (m/z 205). В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения связей $C=N$ в области $1664-1670\text{ см}^{-1}$. В ЯМР 1H спектрах присутствуют только сигналы ароматических протонов хиназолинового и фенильного фрагментов в области 7.20-8.30 м.д. Интегральные величины и характер спин-спинового взаимодействия сигналов протонов в спектрах ЯМР 1H и количество сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C для полученных соединений однозначно указывают на образование в реакции 4-фенил-6-галогенхиназолинов. Полученные соединения относятся к классу хиназолинов, биологическая активность которых широко изучена [18].

Хотя детальный механизм реакции не ясен на данный момент, вероятное превращение 2,1-бензизоксазолов в хиназолины заключается в следующей последовательности стадий:



Взаимодействие с уротропином в ПФК некоторых других производных 2,1-бензизоксазола, таких как 5-бром-3-(4-хлорфенил)-2,1-бензизоксазол, 5-хлор-3-(3,4-диметоксифенил)-2,1-бензизоксазол, 5-[3'(3''фенил-2'',1''-бензизоксазол-5''-илокси)фенокси]-3-фенил-2,1-бензизоксазол, 3-фенил-2,1-бензизоксазол-5-карбальдегид, оксибис-3-фенил-2,1-бензизоксазол, тио-бис-3-фенил-2,1-бензизоксазол, протекает не столь однозначно и приводит к образованию альтернативных продуктов, неразделимых смесей веществ или к выделению исходных соединений. Использование вместо



полифосфорной кислоты других растворителей или кислот также не приводит к образованию соответствующих хиназолинов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на приборе марки Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer на приставке Universal ATR Sampling Accessory методом НПВО. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Varian XL-400» для растворов в ДМСО- d_6 при 25 °С. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов были выбраны сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР ^1H (δ_{H} 2,50 м.д.) или в ЯМР ^{13}C (δ_{C} 39,5 м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана. Масс-спектры записывали на хромато-масс-спектрометре Perkin Elmer Clarus 680 (GC) + Clarus SQ 8T (МС), с использованием капиллярной колонки ELITE-5ms 30m×0.25 mm×0.25 μm . Проба растворялась в ДМФА и вводилась в хроматограф в ручном режиме объемом 1 мкл, деление потока составляло 1:30, $T_{\text{инжектора}} = 230\text{--}280$ °С, скорость газа-носителя 1 мл/мин., газ-носитель – гелий «х.ч.». В колонке поддерживалась температура в интервале 200–220 °С. Сила ионизирующего удара составляла 70 eV. Элементный анализ проводился на приборе Perkin Elmer 2400. Температуру плавления определяли на аппарате для определения точки плавления и кипения Büchi M-560.

Общая методика синтеза соединений **2 (а-с)**. К раствору 1 ммоль соединения **1 (а-с)** в 10 г полифосфорной кислоты добавляли 5 ммоль уротропина. Реакционную массу нагревали при температуре 80–100 °С в течение 4–8 ч. Контроль за протеканием реакции осуществляли методом ТСХ на пластинах *Silufol UV-254*, элюент хлороформ – метанол 10:1. Проявление хроматограмм осуществляли в УФ-свете. По окончании реакции содержимое колбы выливали в стакан с десятикратным избытком холодной воды со льдом. Образовавшийся кристаллический осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили на воздухе.

4-фенил-6-хлорхиназолин (**2a**)

Серый порошок 190 мг (79%), т.пл. 124–127 °С. ИК (ν_{max} , cm^{-1}): 1668 (C=N), 1600 (Ar), 1536, MS (EI, 70 eV): m/z (%): 240 $[M]^+$ (49), 239 $[M-H]^+$ (100), 205 $[M-Cl]^+$ (97), 177 $[M-Cl-N_2]^+$ (16), 75 (21). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 7.59–7.63 (м, 3 H), 7.75–7.79 (м, 2 H), 7.85–7.87 (м, 1 H), 8.07–8.13 (м, 2 H), 9.38 (с, 1 H). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 123.8, 125.9, 128.9, 130.0, 130.5, 130.7, 133.6, 134.8, 136.6, 149.6, 154.9, 167.9. Найдено, %: С, 69.63; Н, 3.88; N, 11.61. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClN}_2$. Вычислено, %: С, 69.86; Н, 3.77; N, 11.64.

6-бром-4-фенилхиназолин (**2b**)

Коричневатый порошок 193 мг (68%), т.пл. 129–132 °С. ИК (ν_{max} , cm^{-1}): 1670 (C=N), 1596 (Ar), 1520. MS (EI, 70 eV): m/z (%): 285 $[M]^+$ (98), 205 $[M-Br]^+$ (100), 177 $[M-Br-N_2]^+$ (14), 75 (24). ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 7.58–7.62 (м, 3H), 7.74–7.79 (м, 2H), 7.96–8.0 (м, 2H), 8.28 (д, 1H, $J=1.2$ Гц), 9.39 (с, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6)



δ (ppm): 121.7, 124.2, 128.9, 129.2, 129.9, 130.5, 130.7, 136.5, 137.3, 149.8, 154.9, 167.6. Найдено, %: С 58.88; Н 3.28; N 9.86. $C_{14}H_9BrN_2$. Вычислено, %: С, 58.97; Н, 3.18; N, 9.82.

6-йод-4-фенилхиназолин (2с)

Коричневатый порошок 203 мг (61%), т.пл. 125–128 °С. ИК (ν_{max} , cm^{-1}): 1664 (C=N), 1594 (Ar), 1531. MS (EI, 70 eV): m/z (%): 332 [M]⁺ (96), 205 [$M-I$]⁺ (100), 177 [$M-I-N_2$]⁺ (21), 151 [$M-I-N_2-C_2H_2$]⁺ (18), 128 (17), 75 (26). ¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 7.58-7.63 (м, 3H), 7.75-7.78 (м, 2H), 7.85(д, 1H, $J=8.8$ Гц), 8.15 (дд, 1H, $J=8.8$ Гц, $J=2.2$ Гц), 8.49 (д, 1H, $J=2.2$ Гц), 9.39 (с, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 93.3, 124.8, 129.0, 130.0, 130.5, 130.8, 135.9, 136.7, 142.6, 150.3, 155.1, 167.3. Найдено, %: С 50.76; Н 2.84; N, 8.49. $C_{14}H_9IN_2$. Вычислено, %: С 50.63; Н 2.73; N 8.43.

Литература

1. Pantyukhin A.A., Pershina N.N., Balandina S.A., Aleksandrova G.A., Makhmudov R.R., Mikhailovskii A.G. Synthesis and analgesic and antimicrobial activity of 2-arylcyclohexanones and 3-aryl-4,5,6,7-tetrahydro-2,1-benzisoxazoles. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2013. V. 47. N 4. P. 195–197. DOI: 10.1007/s11094-013-0925-2.
2. Chaker A., Najahi E., Chatriant O., Valentin A., Téné N., Treilhou M., Chabchoub F., Nepveu F. New 3-substituted-2,1-benzisoxazoles: Synthesis and antimicrobial activities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. V. 10. P. S2464-S2470. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.09.011.
3. Tan P.W., Seayad J. Advances in amide and thioamide assisted C(sp³)-H functionalization. *Tetrahedron Letters*. 2019. V. 60. N 50. P. 151338. DOI: 10.1016/j.tetlet.2019.151338.
4. Li J., Tan E., Keller N., Chen Y.-H., Zehetmaier P.M., Jakowetz A.C., Bein T., Knochel P. Cobalt-Catalyzed Electrophilic Aminations with Anthranils: An Expedient Route to Condensed Quinolines. *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. N 1. P. 98–103. DOI: 10.1021/jacs.8b11466.
5. Kotov A.D., Proskurina I.K. Antranils (2,1-benzisoxazoles) as aminating agents. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2019. V. 55. N 8. P. 698-700. DOI: 10.1007/s10593-019-02523-4.
6. Xie F., Shen B., Li X. Enantioselective Copper-Catalyzed Hydroamination of Vinylarenes with Anthranils. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 22. P. 7154-7157. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b03093.
7. Kim S., Han S.H., Mishra N.K., Chun R., Jung Y.H., Kim H.S., Park J.S., Kim I.S. Dual Role of Anthranils as Amination and Transient Directing Group Sources: Synthesis of 2-Acyl Acridines. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 13. P. 4010-4014. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01571.
8. Sheng J., He R., Xue J., Wu C., Qiao J., Chen C. Cu-Catalyzed π -Core Evolution of Benzoxadiazoles with Diaryliodonium Salts for Regioselective Synthesis of Phenazine Scaffolds. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 15. P. 4458-4461. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01748.
9. Serrano J.L., Soeiro P.F., Reis M.A., Boto R.E.F., Silvestre S., Almeida P. Synthesis and process optimization of symmetric and unsymmetric barbiturates C5-coupled with 2,1-benzisoxazoles. *Mol. Divers.* 2020. V. 24. N 1. P. 155–166. DOI: 10.1007/s11030-019-09937-4.
10. Wang Y., Yu P., Ren Q., Jia F., Chen Y., Wu A. Synthesis of 2,1-Benzoisoxazole-Containing 1,2,3-Triazoles through Copper-Catalyzed Three-Component Domino Reactions of *o*-Bromoacetophenones, Aldehydes, and Sodium Azide. *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. N 4. P. 2688–2696. DOI: 10.1021/acs.joc.9b02865.
11. Бегунов Р.С., Соколов А.А. Способ синтеза 1,2,4,5-тетракис(бензазол)бензолов. *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т.2. Вып. 3. С. 61-65. DOI: 10.52957/27821900_2021_03_61.
12. Кабанова М. В., Макарова Е. С., Чиркова Ж. В., Филимонов С. И. Упрощенный метод получения 3-броминдол-5,6-дикарбонитрилов из 1-гидроксиндол-5,6-дикарбонитрилов *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т.2. Вып. 3. С. 24-28. DOI: 10.52957/27821900_2021_01_24.
13. Bastrakov M.A., Fedorenko A.K., Starosotnikov A.M. Synthesis of 6-R-isoxazolo[4,3-*b*]pyridines and their reactions with C-nucleophiles. *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. N 2. P. 394–397. DOI: 10.1007/s11172-020-2774-y.



14. **Ganzha V.V., Kotov A.D., Sokolov V.G., Orlov V.Y.** Direct amination of 5-halo-3-phenyl-2,1-benzisoxazoles. *Russ. J. Org. Chem.* 2006. V. 42. N 8. P. 1248–1249. DOI: 10.1134/S107042800608029X.
15. **Orlov V.Y., Ganzha V.V., Kotov A.D., Sokolov V.G.** Synthesis of nitroacridinones from 2,1-benzisoxazole derivatives. *Russ. J. Org. Chem.* 2007. V. 43. N 10. P. 1502–1507. DOI: 10.1134/S1070428007100168.
16. **Lei X., Gao M., Tang Y.** Rh(II)-Catalyzed Transannulation of N-Sulfonyl-1,2,3-Triazoles with 2,1-Benzisoxazoles or 1,2-Benzisoxazoles. *Org. Lett.* 2016. V. 18. N 19. P. 4990–4993. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02454.
17. **Dabiri M., Salehi P., Bahramnejad M.** Ecofriendly and Efficient One-Pot Procedure for the Synthesis of Quinazoline Derivatives Catalyzed by an Acidic Ionic Liquid Under Aerobic Oxidation Conditions. *Synthetic Communications.* 2010. V. 40. N 21. P. 3214–3225. DOI: 10.1080/00397910903395250.
18. **Awad M.K., Abdel-Aal M.F., Atlam F.M., Hekal H.A.** Molecular docking, molecular modeling, vibrational and biological studies of some new heterocyclic α -aminophosphonates. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2019. V. 206. P. 78–88. DOI: 10.1016/j.saa.2018.07.083.

Поступила в редакцию 29.11.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021



РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ В ХЛОРЕ

Д. В. Ситанов

Ситанов Д.В., канд. хим. наук, доцент

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: sitanov@isuct.ru

Ключевые слова: процесс, стадии, травление, концентрация, частицы, рекомбинация, плазма

Рассмотрены основные процессы, протекающие в лабораторном реакторе при плазмохимической обработке арсенида галлия (GaAs) в плазме хлора. Показано, что при такой обработке GaAs роль химических процессов оказывает существенное влияние как на процессы травления этого полупроводникового материала, так и на стадии формирования стационарной концентрации хлора в реакторе, атомы которого выступают в качестве основной химически активной частицы (ХАЧ) при травлении GaAs. Совместно с процессами образования атомов хлора в реакторе, рассматриваются физические процессы их гетерогенной рекомбинации на внутренней поверхности стеклянного реактора и на образцах GaAs. В работе экспериментально показано, что без учета стадий гетерогенной рекомбинации атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы, константы скоростей процессов химического взаимодействия атомов хлора с GaAs оказываются завышенными. Травление арсенида галлия выполнялось в проточном реакторе при малых скоростях истечения плазмообразующего газа и при поддержании общего давления на постоянном уровне. Для диагностических целей и экспериментального определения констант скоростей целевых процессов была использована релаксационная импульсная методика, позволяющая исследовать процессы химической и гетерогенной рекомбинации ХАЧ непосредственно в зоне положительного столба тлеющего разряда в хлоре.

Введение

В настоящее время химическая промышленность достигла высоких показателей в использовании, модификации и переработке самого разнообразного сырья и материалов. Добывающая и перерабатывающие отрасли образуют единые системы снабжения промышленных предприятий сырьем, а легкая промышленность давно освоила широчайший спектр материалов для целей насыщения рынка товарами для общественного потребления. Одновременно с этим на рынке производства все большую долю начинают занимать изделия с запрограммированными свойствами. Появляются материалы, меняющие свои характеристики в зависимости от внешних параметров. Все больше рынок



заполняют электронные устройства, объединяющие в себе не только различные средства общения и коммуникаций, но и современные достижения в областях информационных технологий, а также совместное использование разнообразных информационных и специализированных баз данных. Все это становится возможным только благодаря совместным усилиям различных наук: физики, математики, кибернетики и химии. Кроме того, химия и химическая технология выступают в качестве связующего звена при создании новых материалов и технологий на их основе. Действительно, переход на так называемые нанотехнологии невозможен без учета химического аспекта получения материалов с использованием принципов самоорганизации и сборки, рассматриваемых как основополагающий аспект инновационного развития, в том числе, и химической отрасли.

Постановка задачи и описание экспериментальной установки

Известно, что GaAs является перспективным материалом при изготовлении изделий микро- и нанoeлектроники. Причем это не только микросхемы СВЧ-диапазонов на его основе, но и различные датчики и сенсоры, применяемые в различных областях [1,2]. Качество их работы и возможности будут напрямую зависеть от технологических режимов обработки GaAs, наиболее важным из которых является процесс травления. Прецизионное травление кристаллических материалов, к которым относится и арсенид галлия, на производстве часто осуществляется в плазмохимических реакторах. Обратной стороной высокого качества и точности результатов обработки является большое количество параметров процесса. Важно правильно установить ток разряда, давление и расход плазмообразующего газа (в нашем случае хлора или его смесей с инертными или молекулярными газами), а также температуру образца и газовой смеси. Оптимизация каждого из вышеперечисленных параметров является отдельной областью исследования. В данной работе мы установили эти параметры следующим образом: давление $p = 100$ Па, ток разряда $I = 11$ мА, расход плазмообразующей смеси $q = 1,3$ см³/с. Температура образца варьировалась в диапазоне $T = 300$ – 600 К. Выбранные значения параметров являются наиболее часто используемыми при проектировании промышленных установок подобного типа. Кроме того, фиксирование их на постоянном уровне позволило изучать кинетику рекомбинационных процессов без учета дополнительных степеней свободы системы.

Известно, что в плазме хлора основными травящими частицами арсенида галлия являются атомы и молекулы хлора, взаимодействующие с ним с близкими вероятностями [3]. Источником молекул хлора является сам плазмообразующий газ, получаемый непосредственно в вакуумной части установки разложением предварительно прокаленной соли CuCl_2 . Образование атомов происходит в результате ряда процессов, показанных в табл. 1.

В условиях газового разряда пониженного давления концентрация атомов хлора может достигать величин порядка 10^{16} см⁻³ [4]. Такой уровень концентрации атомов устанавливается в результате процессов их образования и гибели (рекомбинации) (см. табл. 1), в том числе и за счет химического взаимодействия с GaAs. В данной работе



мы использовали образцы односторонне шлифованных пластин арсенида галлия с целью оценки вклада процессов 7 и 9 по сравнению с целевым процессом травления 10 (см. табл. 1). Гибель атомов в объемнее (процесс 9) мы не учитывали ввиду его малой вероятности в условиях пониженного давления.

Таблица 1. Процессы образования и гибели атомов хлора в разряде пониженного давления в присутствии образцов GaAs

| № | Процесс | Схема процесса | Пороговая энергия; константа скорости процесса |
|------------------------------------|--|---|--|
| Процессы образования атомов хлора: | | | |
| 1 | Диссоциация молекул хлора в результате электронного удара | $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl} + e$ | 2.5 эВ |
| 2 | Диссоциативное прилипание электронов к молекулам хлора | $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$ | 2.5 эВ |
| 3 | Диссоциативная ионизация Cl_2 | $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^+ + 2e$ | 15.7 эВ |
| 4 | Ионизация молекул хлора с последующей ион-ионной рекомбинацией | $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e$ | 11.50 эВ |
| 5 | Ион-ионная рекомбинация | $\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}^- \rightarrow 3\text{Cl}$ | $(5-10) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$ |
| 6 | Отрыв электрона от отрицательного иона хлора | $\text{Cl}^- + e \rightarrow \text{Cl} + 2e$ | 3.4 эВ |
| Процессы гибели атомов хлора: | | | |
| 7 | Гетерогенная рекомбинация атомов на стенке реактора | $\text{Cl} \xrightarrow{\text{ст.}} 1/2 \text{ Cl}_2$ | $\sim 10 \text{ с}^{-1}$ |
| 8 | Объемная (гомогенная) рекомбинация | $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2$ | $10^{-31} - 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}^{-1}$ |
| 9 | Гетерогенная рекомбинация на образце GaAs | $\text{Cl} \xrightarrow{\text{GaAs}} 1/2 \text{ Cl}_2$ | $10-500 \text{ с}^{-1}$ |
| 10 | Химическая реакция атомов с GaAs | $\text{Cl} + \text{GaAs} \rightarrow \text{хлориды галлия}$ | - |
| 11 | Химическая реакция молекул с GaAs | $\text{Cl}_2 + \text{GaAs} \rightarrow \text{хлориды галлия}$ | - |

Задача оценки вклада различных процессов рекомбинации атомов хлора стала актуальна в свете приоритетных технологических подходов обработки материалов на атомном уровне (прецизионная поверхностная обработка), при которой учет неконтролируемого расходования ХАЧ за счет рекомбинационных процессов становится важным аспектом. С другой стороны, поверхностная рекомбинация (процесс без протекания химической реакции) способна, совместно с потоками ионов на поверхность, ограничивающую зону плазмы, регулировать количество активных центров на поверхности обрабатываемого материала.

Вакуумная схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

Образец GaAs располагался на внутренней стенке реактора. Для измерения температуры образца использовался универсальный измерительный прибор FLUKE 289, снабженный калиброванной термопарой. Измерения температуры проводились с внешней стороны реактора. Сам реактор помещался в термостатирующее устройство резистивного типа. При измерении температуры образцов было принято допущение, что температура внешней стенки реактора незначительно отличается от температуры его внутренней стенки [5]. Реактор был выполнен из стекла марки С-49, толщина стенки составляла



0,65 мм. Для изучения рекомбинационных процессов в плазме использовалась релаксационная импульсная методика (РИМ) совместно с эмиссионной спектроскопией (ЭС) (для определения константы скорости процесса химического взаимодействия атомов хлора с GaAs) и абсорбционной спектроскопией (АС) (для определения константы скорости процесса стеночной рекомбинации атомов хлора – процессы 7 и 9, табл. 1). Методические вопросы реализации данной методики подробно рассмотрены в [6]. Общая загрузка реактора арсенидом галлия не превышала 20%. Данное обстоятельство было необходимо для устранения влияния продуктов взаимодействия GaAs с хлором на электрофизические параметры плазмы.

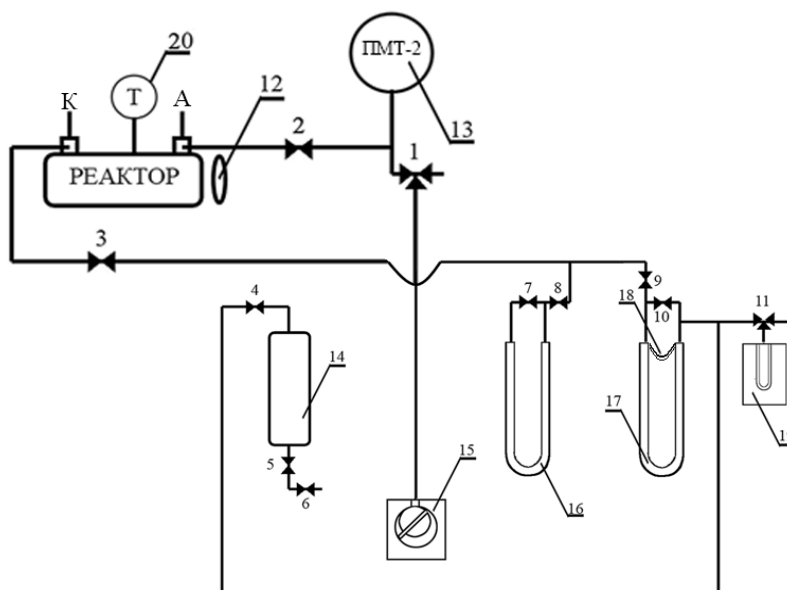


Рис. 1. Схема вакуумной части экспериментальной установки: 1–11 двух- и трехходовые вакуумные краны; 12 – разъемное фланцевое соединение для загрузки образцов в реактор; 13 – манометрическая лампа ПМТ-2; 14 – баллон для плазмообразующего газа; 15 – форвакуумный насос ВН-461; 16 – U-образный масляный манометр; 17 – U-образный масляный реометр для измерения расхода газа; 18 – калиброванный капилляр для контроля расхода газа; 19 – печь для нагревания ампулы с CuCl_2 для получения чистого хлора; 20 – датчик измерения температуры

Важно отметить, что в процессе экспериментов, особенно при низких температурах, когда летучесть продуктов взаимодействия GaAs с хлором оказывалась достаточно низкой, поверхность образца могла загрязняться хлоридами. Этот факт необходимо было учитывать при планировании экспериментов. Поэтому время каждого эксперимента продолжалось не более 10 с. За это время при всех температурах загрязнение образца хлоридами было минимально. Тем не менее, каждая очередная партия экспериментов начиналась с очистки внутренней стенки реактора и образцов. Стеклообразный реактор очищали, протирая его плавиковой кислотой, затем дистиллированной водой и в конце ацетоном, с целью осушки. Критерием чистоты внутренней стенки реактора являлось стабильное воспроизведение константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации (k_r^g) атомов хлора на молибденовом стекле на уровне $k_r^g = 10\text{--}14 \text{ с}^{-1}$ (вероятность процесса $\gamma_r^g = 8 \cdot 10^{-4}$) при комнатной температуре [7].



Результаты и их обсуждение

Специфика плазмы хлора как достаточно простой плазмообразующей среды заключается в том, что в ней можно независимо изучать процессы гетерогенной рекомбинации атомов хлора и химического взаимодействия атомов хлора с различными образцами, в том числе и GaAs во время паузы между импульсами тока. Атомы хлора расходятся в основном на образование продуктов взаимодействия (хлоридов), обеспечивая процесс травления. Чем выше концентрация атомов хлора в реакторе, тем больше скорость процесса 10 и выше эффективность плазменной обработки материалов. Заметим, что атомы хлора образуются во время горения разряда (процессы 1–6) и достигают стационарной концентрации за время порядка 0.3–0.7 с. Напротив, процессы 7–9 стоит рассматривать как нецелевые, так как их единственным результатом является убыль (рекомбинация) атомов хлора с образованием исходной молекулы Cl₂. Таким образом, плазмохимическая обработка GaAs будет эффективна только в случае малого вклада процессов 7–9.

Учесть вклад каждого из перечисленных выше рекомбинационных процессов можно путем обработки экспериментальных кинетических зависимостей (временных зависимостей изменения концентраций атомов или молекул хлора). Они получались нами при реализации РИМ, используя при этом возможности эмиссионной и абсорбционной спектроскопии. Количественной оценкой эффективности процесса может служить константа скорости. В нашем случае диагностирование процесса 10 происходило по излучению атомарного хлора на переднем фронте импульса тока (длина волны излучения 452.6 нм, переход $5p^2 p_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 p_{3/2}$). При этом, обрабатывая серию экспериментов (РИМ и ЭС), мы получали спектральные кинетические зависимости, отражающие временной ход концентрации атомов хлора в реакторе. Если бы гетерогенная рекомбинация атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы, была пренебрежимо мала, то константа, полученная при обработке этой кинетической зависимости, соответствовала динамике процесса 10. С целью определения эффективности гетерогенной рекомбинации мы также зажигали разряд в импульсном режиме, реализуя РИМ, но совместно с АС.

Экспериментальные зависимости интенсивности излучения атомарного хлора линейризовались в координатах:

$$\ln(I_0 / I) = f(t), \quad (1)$$

где I_0 и I относительные интенсивности излучения Cl (452.6 нм), t – время.

Нормированная интенсивность прошедшего I_{tr} через реактор с плазмой излучения лампы ДДС-30 описывалась зависимостью

$$I_{tr} = 1 - e^{-k_r t}, \quad (2)$$

где k_r – константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов в плазме хлора.

Константа скорости процесса, описываемого выражением (1), получается как тангенс угла наклона этой экспериментальной зависимости.



В общем случае вероятность процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на GaAs и на стеклянной стенке реактора может оказаться различной и гетерогенная скорость рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы, должна описываться двумя процессами – 7 и 9, соответственно (см. табл. 1). В рамках данной работы мы учтем вклады обоих этих двух процессов путем составления балансного уравнения, записанного для зоны положительного столба тлеющего разряда в хлоре в паузе между импульсами тока:

$$k_r^g S_{\Sigma} = k_r^g(\text{GaAs}) \cdot S(\text{GaAs}) + k_r^g(\text{Gl}) \cdot S(\text{Gl}), \quad (3)$$

где k_r^g – экспериментально фиксируемая константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на материалах, ограничивающих зону плазмы; S_{Σ} – площадь внутренней поверхности реактора в пределах положительного столба тлеющего разряда (301.44 см^2); $k_r^g(\text{GaAs})$ и $k_r^g(\text{Gl})$ – константы скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия и стекле соответственно; $S(\text{GaAs})$ и $S(\text{Gl})$ – соответственно суммарная площадь образцов арсенида галлия, помещаемых в зону положительного столба разряда, и площадь внутренней поверхности реактора, не занятой образцами GaAs: $S(\text{Gl}) = S_{\Sigma} - S(\text{GaAs})$.

Из выражения (3) получаем расчетное выражение для определения константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия:

$$k_r^g(\text{GaAs}) = \frac{k_r^g S_{\Sigma} - k_r^g(\text{Gl}) S(\text{Gl})}{S(\text{GaAs})}. \quad (4)$$

В работе получилось так, что константа скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на стеклянной стенке реактора практически не зависит от температуры и остается неизменной в широком интервале температур (325–600 К). Таким образом, зависимость ее от температуры можно не учитывать и считать ее постоянной во всем исследованном интервале температур ($k_r^g(\text{Gl}) = 14 \text{ с}^{-1}$). Напротив, для монокристаллического арсенида галлия такая зависимость наблюдается. Она была получена из экспериментальных данных (РИМ и АС) и с использованием расчетов по выражению (4). Результаты показаны на рис. 2.

Важно отметить, что полученные нами константы возрастают во всех исследованном интервале температур, хотя в некоторых работах наблюдается спад вероятностей химической (гетерогенной рекомбинации) атомов (радикалов) с увеличением температуры [8-10]. Данный факт объясняется условиями проведения эксперимента. Так, в большинстве случаев методика определения вероятностей гетерогенных процессов предусматривает проведение исследований в зоне послесвечения разряда. При таких условиях с увеличением температуры на поверхности образцов образуются продукты взаимодействия (например, хлориды в случае использования хлора или хлорсодержащих плазмообразующих сред). В наших же экспериментах образец располагался в зоне положительного столба тлеющего разряда пониженного давления и, соответственно, очищался потоками ионов, интенсивно бомбардирующий поверхность GaAs. Но и в нашем эксперименте мы фиксировали образование продуктов на поверхности обрабатываемого образца (летучесть хлоридов галлия не одинакова при различных температурах). С целью



предотвращения влияния продуктов плазмохимического взаимодействия GaAs с хлором образцы в каждой партии экспериментов подвергались многоступенчатой очистке, заключающейся в их дисперсионной отмывке в дистиллированной воде и последовательной обработке в ортоксилоне и ацетоне с последующей сушкой при температуре 45-65 °С.

Такой подход позволил нам определять константы скоростей процессов непосредственно для чистых поверхностей GaAs, что, как нам кажется, является более актуальным для целей обработки материала на микро- и наноуровнях.

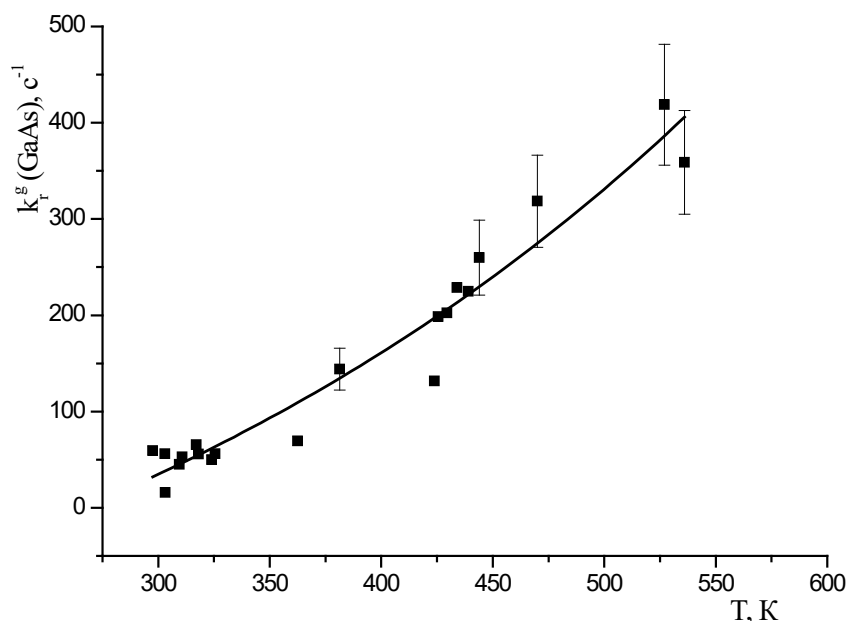


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия

Данные рис. 2 соответствуют величинам констант скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на GaAs с учетом частичной загрузки реактора исследуемыми образцами. Но детальное рассмотрение кинетической схемы процесса позволило нам сделать предположение, что эти данные могут быть несколько завышенными. Действительно, методика РИМ совместно с АС не учитывает тот факт, что изменение концентрации молекул хлора может происходить не только за счет процессов 7 и 9 (гетерогенная рекомбинация) и за счет процесса 11 (взаимодействия Cl_2 с GaAs). Напрямую разделить эти процессы в рамках РИМ нельзя, поэтому было предложено следующее решение данной задачи. Мы создали такие условия в разряде, при которых во время горения разряда практически весь молекулярный хлор диссоциировал с образованием атомов. Такие условия могут быть достигнуты за счет введения в зону разряда кислорода. Так, в [11] было показано, что степень диссоциации Cl_2 в смеси хлора с кислородом в равных соотношениях за счет изменения электрофизических параметров плазмы возрастает до 95%. Таким образом, в плазме смеси хлора с кислородом процесс 11 не будет влиять на получаемые абсолютные значения констант скоростей процессов гетерогенной рекомбинации атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы. На рис. 3 приведены эти данные.

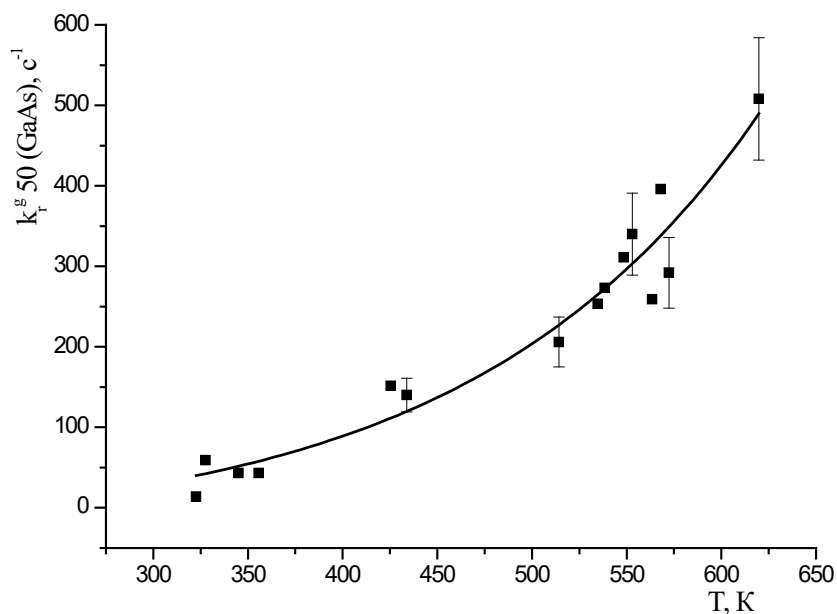


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия в смеси хлора и кислорода в соотношении 50% Cl_2 и 50% O_2 в составе плазмообразующей смеси

Сравнения результатов, показанных на рис. 3 и 4, дают основание утверждать, что температурная зависимость константы скорости процесса гетерогенной рекомбинации атомов хлора на арсениде галлия в плазме смеси хлора с кислородом дают более точные данные в отношении процесса 9. Именно эти данные были взяты для определения константы скорости химического взаимодействия GaAs с атомарным хлором. Как было сказано ранее, для этих целей использовалась РИМ совместно с ЭС, так как данная разновидность импульсной методики чувствительна только к изменению концентрации атомарного хлора.

Отметим также, что для получения спектральных кинетических зависимостей процессов химического взаимодействия атомов хлора с GaAs использовался подход с накоплением полезного сигнала с целью снижения соотношения сигнал/шум.

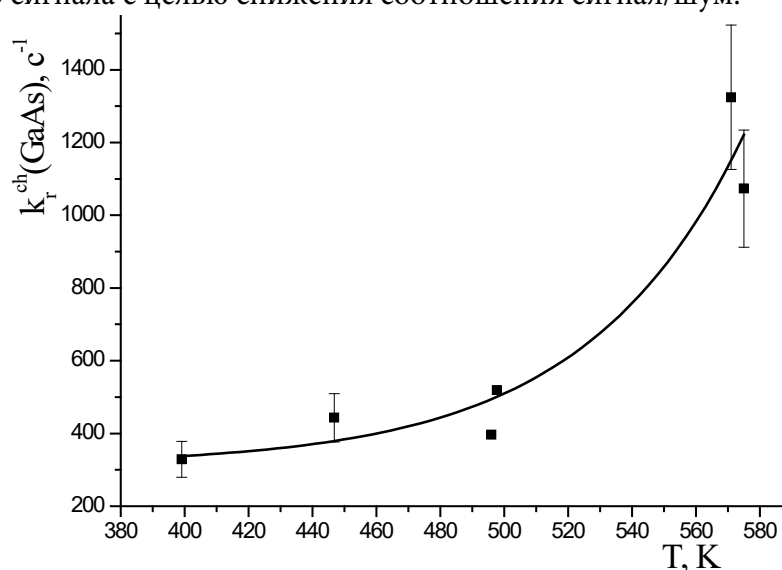


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости процесса химического взаимодействия атомов хлора с арсенидом галлия



Заключение и рекомендации по использованию результатов

В работе количественно оценены процессы, протекающие в плазме хлора при обработке арсенида галлия. Независимо получены константы скоростей процессов гетерогенной рекомбинации (гибели) атомов хлора на поверхностях, ограничивающих зону плазмы и химического взаимодействия атомарного хлора с GaAs. Данные получены из результатов независимых экспериментов, а обрабатываемые образцы располагались непосредственно в зоне плазмы. Такой подход позволил получить экспериментальные данные для поверхностей образцов, не загрязненных продуктами взаимодействия арсенида галлия с хлором. Результаты работы могут найти применение при составлении технологических маршрутов с использованием плазмохимической обработки арсенида галлия и для целей составления математических моделей, как правило, предвещающих дорогостоящие эксперименты с образцами, в состав которых входят редкоземельные элементы.

Литература

1. Zhang B., Wang D., Tang J., Wang X., Wei Z., Nie Z., Wang B., Zhang J., Xing G., Zhang W. Ultrafast carrier relaxation dynamics of photoexcited GaAs and GaAs/AlGaAs nanowire array. *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22. N 44. P. 25819-25826. DOI: 10.1039/d0cp04250a.
2. Galiev G.B., Klimov E.A., Pushkarev S.S., Klochkov A.N., Zaitsev A.A. Study of the surface morphology, electrophysical characteristics, and photoluminescence spectra of GaAs epitaxial films on GaAs (110) substrates. *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. N 7. P. 877-884. DOI: 10.21883/OS.2020.07.49556.18-20.
3. Пивоваренко С.А., Дунаев А.В., Ефремов А.М., Светцов В.И. Плазменное наноразмерное травление GaAs в хлоре и хлороводороде. *Нанотехника*. 2011. № 1 (25). С. 69-71.
4. Sitanov D.V., Efremov A.M., Svetstov V.I. Dissociation of chlorine molecules in a glow discharge plasma in mixtures with argon, oxygen, and nitrogen. *High Energy Chemistry*. 1998. V. 32. N 2. P. 123-126.
5. Pivovarenok S.A., Murin D.B., Sitanov D.V. Effect of a mixture's composition on the electrophysical parameters and emission spectra of hydrogen chloride plasma with chlorine and helium. *Russian Microelectronics*. 2021. V. 50. N 1. С. 39-44. DOI: 10.31857/S0544126920060095.
6. Sitanov D.V., Pivovarenok S.A. Kinetics of atomic recombination on silicon samples in chlorine plasma. *Plasma Physics Reports*. 2018. V. 44. N 8. P. 713-722. DOI: 10.1134/S0367292118080085.
7. Curley G.A., Gatilova L., Guilet S., Bouchoule S., Gogna G.S., Sirse N., Karkari S., Booth J.P. Surface loss rates of H and Cl radicals in an inductively coupled plasma etcher derived from time-resolved electron density and optical emission measurements. *J. Vac. Sci. Technol.* 2010. V. 28. N 2. P. 360-372. DOI: 10.1116/1.3330766.
8. Luc Stafford, Joydeep Guha, Rohit Khare, Stefano Mattei, Olivier Boudreault, Boris Clain, Vincent M. Donnelly. Experimental and modeling study of O and Cl atoms surface recombination reactions in O₂ and Cl₂ plasmas. *Pure Appl. Chem*. 2010. V. 82. N. 6. P. 1301-1315. DOI:10.1351/PAC-CON-09-11-02.
9. Rhallabi A., Chanson R., Landesman J.-P., Cardinaud C., Fernandez M.-C. Atomic scale study of INP etching by Cl₂-Ar ICP plasma discharge. *The European Physical Journal. Applied Physics*. 2011. V. 53. N 3. P. 33606.
10. Efremov A.M., Betelin V.B., Kwon K.Ho., Snegirev D.G. Plasma parameters and kinetics of active species in HBr + Cl₂ + O₂ gas mixture. *ChemChemTech*. 2019. V. 62. N 7. P. 72-79. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5947.
11. Skorodumov A.E., Sitanov D.V., Svetstov V.I. Use of optical emission spectroscopy for determining the number concentration of chlorine atoms in a chlorine-oxygen plasma. *High Energy Chemistry*. 2000. V. 34. N 5. P. 331-333. DOI: 10.1007/BF02762688.

Поступила в редакцию 28.11.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ О-, И S-НУКЛЕОФИЛОВ В РЕАКЦИЯХ С 4-НИТРОФТАЛОНИТРИЛОМ И 4-БРОМ-5-НИТРОФТАЛОНИТРИЛОМ

И. Г. Абрамов, В. Л. Баклагин, Е. С. Макарова, Д. Э. Клейкова

Абрамов И.Г., д-р хим. наук, профессор; Макарова Е.С., ассистент, аспирант; Баклагин В.Л., инженер, аспирант; Клейкова Д.Э., студент

Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: abramovig@ystu.ru

Ключевые слова:

4-нитрофталонитрил, 4-бром-5-нитрофталонитрил, активированное ароматическое нуклеофильное замещение, замещённые орто-дикарбонитрилы, гетероциклические фенолы, гетероциклические тиолы

На основе S_NAr -реакции между 4-нитрофталонитрилом, 4-бром-5-нитрофталонитрилом и фенолами (тиолами), содержащими различные по своей природе гетероциклические системы, разработан метод синтеза не описанных в литературе моно- и дизамещённых орто-дикарбонитрилов, содержащих 5- и 6-членные гетероциклические фрагменты.

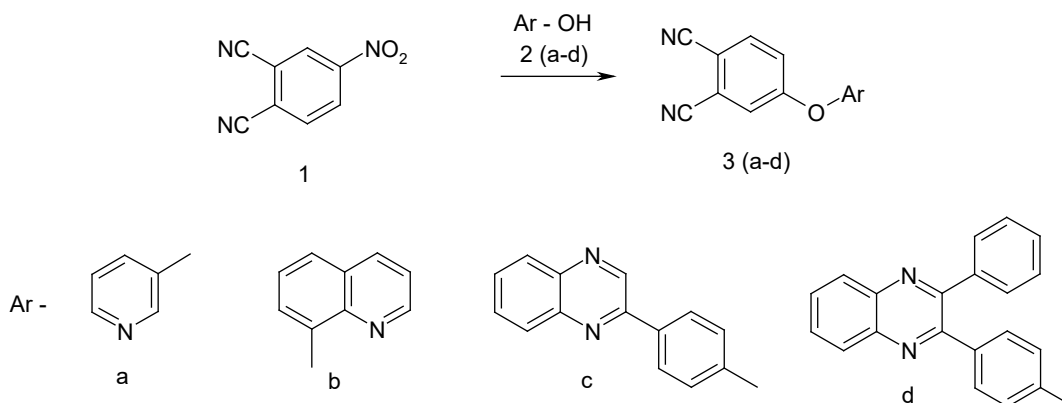
Реакция активированного ароматического нуклеофильного замещения (S_NAr -реакция) является одной из самых распространённых и хорошо изученных химиками [1]. В научной литературе описано много примеров реакций замещения атома галогена и/или нитрогруппы в активированных электроноакцепторными группами ароматических системах, протекавших под действием моно- и бифункциональных О-, S-, N-нуклеофилов [2-6].

Следует отметить, что замещённые орто-дикарбонитрилы являются прекурсорами для получения фталоцианинов [7-9], гексазоцикланов [10] и ряда других соединений, содержащих ангидридные, имидные, изоиндолиновые и тетразольные фрагменты, находящих широкое применение при производстве красителей, полиэфиримидов, фармацевтических препаратов и биологически активных соединений [11-17].

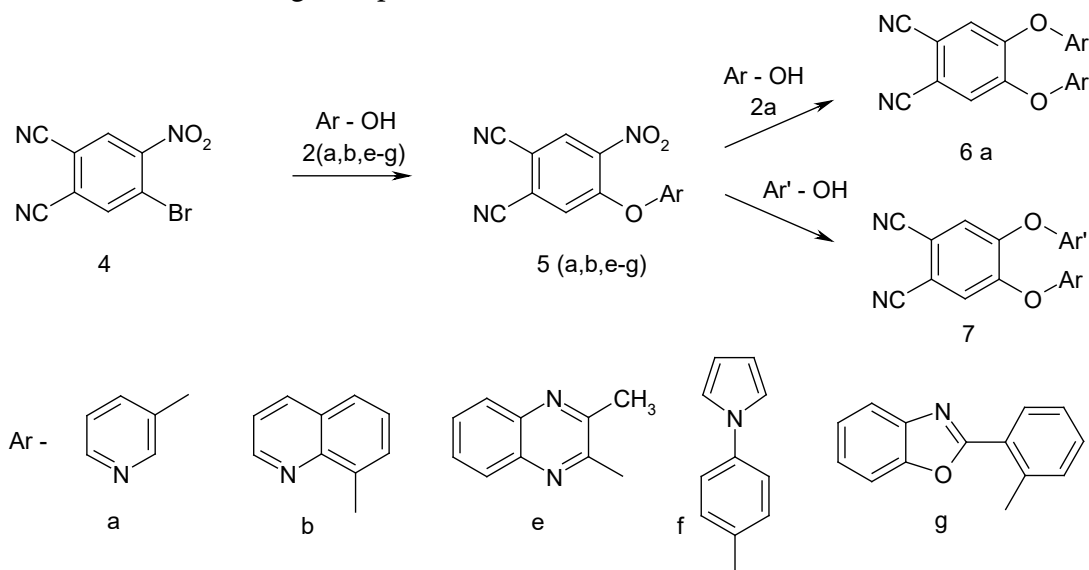
Новые возможности этой реакции, рассматриваемые на примере взаимодействия 4-нитрофталонитрила (4-НФН) и 4-бром-5-нитрофталонитрила (БНФН) с рядом азотсодержащих гетероциклических О-, и S-нуклеофилов, приводящие к получению неописанных в литературе соединений, обсуждаются в данной работе. Оба указанных субстрата содержат большое количество электроноакцепторных групп. Согласно общепринятым представлениям [1], такая конфигурация заместителей в бензольном кольце снижает электронную плотность в рассматриваемых ароматических системах субстратов и облегчает нуклеофильную атаку протонодонорными нуклеофилами на атомы углерода, связанные с нуклеофугами, и приводит, в свою очередь, к образованию относительно устойчивых интермедиатов.



Нами были использованы два подхода к проведению указанных реакций 4-НФН **1** с *o*- и *S*-нуклеофилами. Для сильноокислых фенолов **2a**, содержащих электроноакцепторные заместители лучшие результаты достигнуты при проведении реакции в безводном ДМФА. Для слабоокислых реагентов **2 (b-d)** лучше использовать бинарный растворитель ДМФА-Н₂O. В обоих случаях в качестве депротонирующего агента, в присутствии которого *in situ* генерировался реакционноспособный нуклеофильный комплекс, использовался K₂CO₃ как доступный и обеспечивающий сравнительно высокую скорость процесса. Реакция 4-НФН с тиофенолами протекает ещё легче [18].



БНФН **4** по сравнению с 4-НФН **1** является ещё более реакционноспособным субстратом в S_NAr-реакции, благодаря высокой мобильности атома брома [2]. Это предположение было подтверждено на практике при проведении реакции с пиридин-3-олом **2a**, хинолин-8-олом **2b** и другими реагентами **2(e-g)**. Как и ожидалось, реакция замещения атома брома гетероциклическими *o*-нуклеофилами **2(a, b, e-g)** успешно протекала в безводном ДМФА уже при комнатной температуре и приводила к образованию продуктов монозамещения **5(a, b, e-g)** с хорошим выходом.



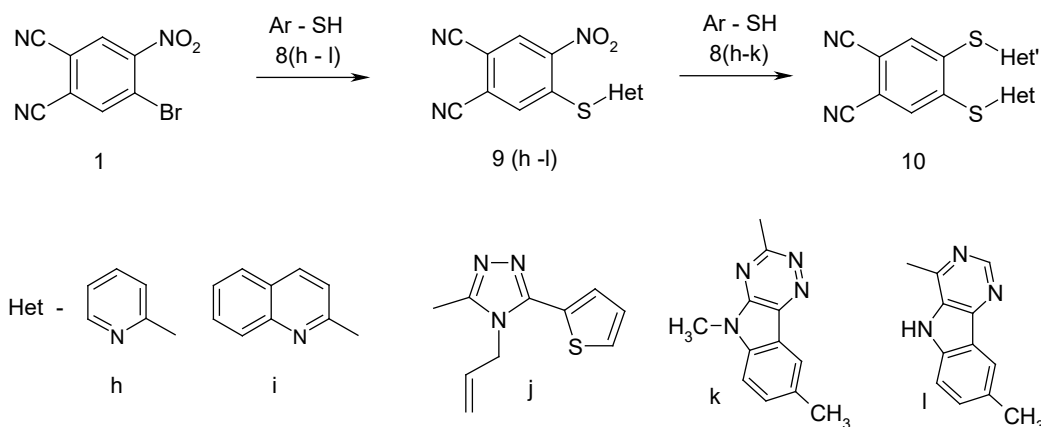
Синтезированные 4-гетерилокси-5-нитрофтalonитрилы **5(a,b, e-g)** содержат всё ещё активированную нитрогруппу, способную при более высокой температуре также вступать в реакции нуклеофильного замещения с образованием соответствующих симметричных дигетерилдиоксифтalonитрилов, например, **6a** или любой другой



несимметричной комбинации заместителей в продукте **7**. Для достижения этой цели достаточно в конце реакции к реакционной массе добавить эквимольные количества соответствующего фенола и карбоната калия и продолжить перемешивание при более высокой температуре.

При проведении реакции замещения атома брома в БНФН **4** в качестве реагента, генерирующего *in situ* *S*-нуклеофил, были использованы различные замещённые гетероциклические соединения, содержащие меркаптогруппу **8(h-l)**. Установлено, что при проведении данных S_NAr -реакций в молекуле БНФН **4** в первую очередь также замещается атом брома с образованием соответствующих 4-гетерил-5-нитротифталонитрилов **9(h-k)**. При комнатной температуре в бинарном растворителе ДМФА-Н₂O данная реакция протекала в течение нескольких минут. Выход целевых продуктов составил 79–93 %.

При использовании в качестве реагента 8-метил-5*H*-пиримидо[5,4-*b*]индол-4-тиола **8l**, содержащего два реакционных *S*- и *N*-нуклеофильных центра, получить в чистом виде продукт монозамещения **9l** не удалось. Это объясняется тем, что в молекуле соединения **8l** после депротонизации оба реакционных центра (тиольный и иминный) в выбранных условиях проведения реакции способны вступать в S_NAr -реакции с БНФН **1** и замещать атом брома. По данным ЯМР ¹H спектроскопии продукт, выделенный после реакции, содержал смесь двух соединений **11l** и **12l** в соотношении 1 : 3, что наглядно подтверждает различную активность *S*- и *N*-нуклеофильных центров.

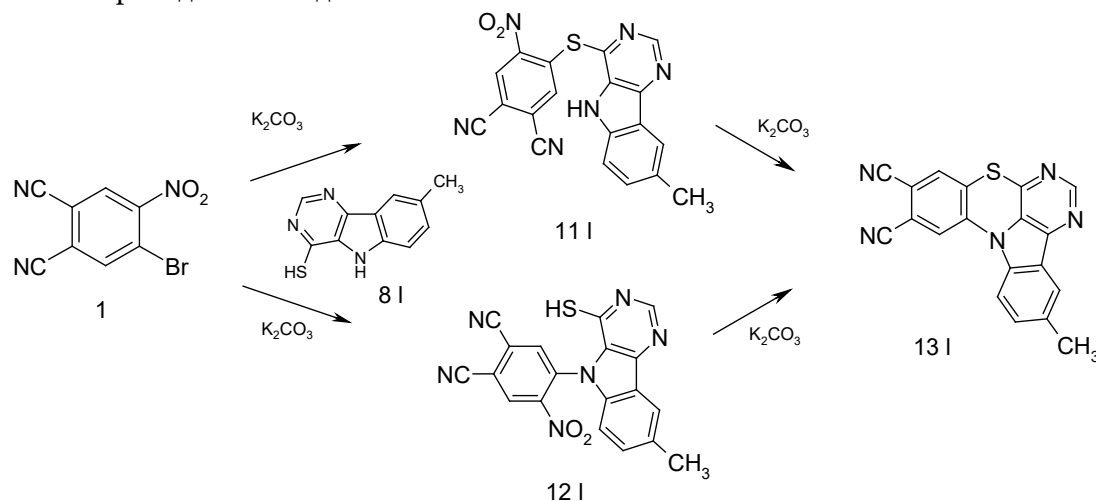


Выявленный недостаток последней реакции можно с успехом преодолеть, если конечной целью синтеза является получение продукта дизамещения – 3-метил-8-тиа-5,7-12*b*-триазабензо[*a*]ацеантрилене-10,11-дикарбонитрила **13l**.

В этом случае при проведении реакции при более высокой температуре и двукратном избытке карбоната калия в самом начале происходила депротонизация тиольной и иминной групп **8l** с образованием *in situ* соответствующих *S*- и *N*-нуклеофильных центров. Данные реагенты на первой стадии синтеза целевого соединения, вступая с разной скоростью в гетерофазную реакцию межмолекулярного нуклеофильного замещения атома брома в БНФН **4**, образовывали продукты монозамещения **11l** и **12l** соответственно. В этих, только что получившихся, соединениях содержалась достаточно подвижная нитрогруппа, которую внутримолекулярно атаковал оставшийся в реагенте реакционный центр (вторая стадия), что приводило к замыканию цикла и формированию тиазиновой системы. В выбранных условиях трансформация соединения **11l** в **13l** могла



протекать через внутримолекулярную аниотропную перегруппировку Смайла, аналогичную описанной в работе [19]. Преимуществом данного синтеза является то, что независимо от того, по какому направлению протекает рассматриваемая реакция, целевое соединение **13I** имеет одно и то же строение. Кроме того, образующийся в ходе реакции продукт **13I** был мало растворим в ДМФА и выпадал из реакционной смеси, что не требовало проведения его дополнительной очистки.



Таким образом, используя 4-НФН, БНФН и различные монофункциональные *O*-, *S*-гетероциклические нуклеофилы становится возможным осуществить синтез широкого круга не описанных в литературе *орто*-дикарбонитрилов, содержащих разнообразные по своей природе 5- и 6-членные гетероциклические системы.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer RX-1» с длиной волны 700–4000 см⁻¹ (суспензия в вазелиновом масле).

Спектры ¹H NMR регистрировали на приборе «Bruker DRX-500» для 5%-ных растворов образцов в ДМСО-d⁶ при 30 °С. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в протонных спектрах (δ_H 2.50 м.д.) или сигнал ДМСО-d⁶ в углеродных спектрах (δ_C 39.5 м.д.).

Элементные анализы выполнены на С, Н, N-анализаторе «Hewlett-Packard HP-85В».

4-НФН 1 и **БНФН 4** получали по методике, представленной в работе [2].

Гетероциклические фенолы, тиолы, а также другие реагенты и растворители коммерчески доступные.

4-(Пиридин-3-илокси)фталонитрил 3a. В колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 1.73 г (0.01 моль) 4-НФН **1**, (0.01 моль) пиридин-3-ола **2a**, 1.56 г (0.01 моль) K₂CO₃ и 30 см³ ДМФА. Реакционную массу перемешивали при 80–95 °С в течение 1.5 ч, затем охлаждали до 5–10 °С и выливали в 100 см³ холодной воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Целевой продукт получали с выходом 76% от теории.



4-Гетерилоксифталонитрилы 3(b-d), 4-гетерилокси-5-нитрофталонитрилы 5(a-g), 4-гетерилтио-5-нитрофталонитрилы 9(h-k) (общая методика). В колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 0.01 моль 4-НФН **1** (БНФН **4**), 0.01 моль фенола (тиола) **2(a-g)**, **8(h-k)** и 30 см³ ДМФА. После растворения реагентов при интенсивном перемешивании к реакционной смеси прибавляли раствор 1.56 г (0.01 моль) К₂СО₃ в 10 см³ воды. При использовании 4-НФН реакционную массу перемешивали при 60–90 °С в течение 0.5–1.5 ч. В случае использования БНФН реакцию проводили без нагревания – реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 0.5 ч. В обоих случаях по окончании реакции содержимое колбы охлаждали до 5–10 °С. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом (50 см³), водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Целевые продукты получали с выходом 78–93% от теории.

4,5-бис-(Пиридин-3-илокси)фталонитрил 6a. В колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 2,52 г (0.01 моль БНФН **4**, 1,9 г (0.02 моль) пиридин-3-ола **2a**, 3,12 г (0.01 моль) К₂СО₃ и 30 см³ ДМФА. Реакционную массу перемешивали при 90–95 °С в течение 1.5 ч, затем охлаждали до 5–10 °С и выливали в 100 см³ холодной воды. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Целевой продукт получали с выходом 78–80 % от теории.

По аналогичной методике, используя соответствующие фенолы и тиолы, могут быть получены симметричные соединения **6(b-g)** и **10**. Для получения несимметричных продуктов реакции **7** и др. можно использовать эту же методику, но вместо БНФН необходимо взять эквимольные количества соединений **5(a-g)** или **9(h-k)** и соответствующих фенолов **2(a-g)** или тиолов **8(h-k)**.

3a: Выход 76%, $T_{пл} = 182–185$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 1250 (C-O-C), 2238 (CN). Найдено, %: С 70.52; Н 3.20; N 18,93. C₁₅H₈N₆O₂. Рассчитано, %: С 70.58; Н 3.19; N 19.00. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,53 (м, 2H), 7,7 (д, д, 1H), 7,91 (д, 1H), 8,14 (д, 1H), 8,53 (м, 2H).

3b: Выход 89,5%, $T_{пл} = 194–196$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 1251 (C-O-C), 2237 (CN). Найдено, %: С 75.37; Н 3.32; N 15.51. C₁₇H₉N₃O. Рассчитано, %: С 75,27; Н 3.34; N 15.49. ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,20 (д, 1H), 7,60 (м, 3H), 7,9 (м, 3H), 8,45 (д, 1H), 8,75 (д, 1H).

3c: Выход 93%, $T_{пл} = 190–193$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 1249 (C-O-C), 2236 (CN). Найдено, %: С 75.81; Н 3.46; N 16,18. C₂₂H₁₂N₄O. Рассчитано, %: С 75.85; Н 3.47; N 16.08. ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,3 (д, 1H), 7,49 (д, 1H), 7,75 (м, 3H), 8,1 (м, 5H), 8,3 (д, 1H), 9,55 (с, 1H).

3d: Выход 90%, $T_{пл} = 202–205$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 1250 (C-O-C), 2238 (CN). Найдено, %: С 70.52; Н 3.20; N 18,93. C₂₈H₁₆N₄O. Рассчитано, %: С 70.58; Н 3.19; N 19.00. ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,12 (д, 2H), 7,5 (м, 9H), 7,85 (д, 2H), 8,1 (м, 3H).

6a: Выход 74%, $T_{пл} = 188–190$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 1253 (C-O-C), 2236 (CN). Найдено, %: С 68.77; Н 3.20; N 17,77. C₁₈H₁₀N₄O₂. Рассчитано, %: С, 68.79; Н, 3.21; N, 17.83. ЯМР ¹H (500 МГц, ДМСО-d₆, δ , м.д.): 7,48 (т, 2H), 7,56 (д, 2H), 7,94 (с, 2H), 8,39 (с, 2H), 8,47 (д, 2H)

5b: Выход 92%, $T_{пл} = 190–192$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2236 (CN), 1350, 1540 (NO₂); 1020, 1250 (C-O-C). Найдено, %: С 64.49; Н 2.55; N 17.75. C₁₇H₉N₅O₃. Рассчитано, %: С 64.56; Н



2.55; N 17.71. ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7,41–7,58 (м, 6H, J=22), 7,95 (с, 1H), 8,84 (с, 1H).

5e: Выход 72%, $T_{\text{пл}} = 232\text{--}234$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2235 (CN), 1350, 1540 (NO_2); 1020, 1250 (C-O-C). Найдено, %: C 70.52; H 3.20; N 18,93. $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_3$. Рассчитано, %: C 61.63; H 2.74; N 21.14. ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2,78 (с, 3H), 7,65 (д, 1H), 7,75 (м, 2H), 8,05 (д, 1H), 8,67 (с, 1H), 9,05 (с, 1H).

5f: Выход 76%, $T_{\text{пл}} = 223\text{--}224$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2238 (CN), 1350, 1540 (NO_2); 1020, 1250 (C-O-C). Найдено, %: C 65.43; H 3.02; N 16,99. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$. Рассчитано, %: C, 65.45; H, 3.05; N, 16.96. ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 6,28 (д, 2H), 7,35 (д, 2H), 7,4 (т, 2H), 7,72 (д, 2H), 7,98 (с, 1H), 8,95 (с, 1H).

5g: Выход 80%, $T_{\text{пл}} = 217\text{--}219$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2238 (CN), 1350, 1540 (NO_2); 1020, 1250 (C-O-C). Найдено, %: C 65.94; H 2.62; N 14,69. $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$. Рассчитано, %: C, 65.97; H, 2.64; N, 14.65. ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7,4 (м, 2H), 7,65 (м, 3H), 7,79 (с, 1H), 7,82 (т, 2H), 8,38 (д, 1H), 8,98 (с, 1H).

9h: Выход 77 %, $T_{\text{пл}} = 206\text{--}208$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2235 (CN), 1350, 1550 (NO_2). Найдено, %: C 55.29; H 2.13; N 19,89; S, 11.32. $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Рассчитано, %: C, 55.32; H, 2.14; N, 19.85; S, 11.36. ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7,5 (т, 1H), 7,73 (д, 1H), 7,95 (т, 1H), 8,18 (с, 1H), 8,6 (д, 1H), 8,98 (с, 1H).

9i: Выход 81%, $T_{\text{пл}} = 228\text{--}230$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2238 (CN), 1350, 1540 (NO_2). Найдено, %: C 61.40; H 2.40; N 16,87; S, 9.63. $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Рассчитано, %: C, 61.44; H, 2.43; N, 16.86; S, 9.65. ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 7,68 (т, 1H), 7,71 (д, 1H), 7,81 (т, 1H), 7,87 (д, 1H), 8,04 (д, 1H), 8,45 (д, 1H), 8,55 (с, 1H), 9,02 (с, 1H).

9j: Выход 73%, $T_{\text{пл}} = 184\text{--}187$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2230 (CN), 1350, 1540 (NO_2). Найдено, %: C 51.75; H 2.55; N 21,35; S, 16.30. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$. Рассчитано, %: C, 51.77; H, 2.56; N, 21.31; S, 16.26. ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 4,65 (д, 1H), 4,80 (д, 2H), 5,15 (д, 1H), 6,00 (м, 1H), 7,25 (т, 1H), 7,60 (д, 1H), 7,85 (д, 1H), 7,90 (с, 2H)

9k: Выход 93%, $T_{\text{пл}} = >300$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2230 (CN), 1350, 1540 (NO_2). Найдено, %: C 55.79; H 2.34; N 25,36; S, 8.26. $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_2\text{S}$. Рассчитано, %: C, 55.81; H, 2.34; N, 25.31; S, 8.28. ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 3,80 (с, 3H), 7,57 (м, 2H), 7,85 (д, 1H), 8,45 (д, 1H), 8,75 (с, 1H), 9,05 (с, 1H)

13l: Выход 86%, $T_{\text{пл}} = >300$ °С. ИК (ν_{max} , oil): 2230 (CN). Найдено, %: C 67.09; H 2.68; N 20,58; S 9.47. $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{N}_5\text{S}$. Рассчитано, %: C 67.24; H, 2.67; N 20.64; S, 9.45. ЯМР ^1H (500 МГц, ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 2,45 (с, 3H), 7,60 (д, 1H, J=8.1), 8,00 (с, 1H), 8,10 (с, 1H), 8,40 (д, 2H, J=8,3), 8,60 (с, 1H).

Литература

1. **Terrier F.** Nucleophilic aromatic displacement: the influence of the nitro group, VSH Publishers, New York, 1991.
2. **Abramov I.G., Dorogov M.V., Smirnov A.V., Ivanovskii S.A., Abramova M.B., Plachtinsky V.V.** The differing reactivity of the bromo and nitro groups in 4-bromo-5-nitrophthalonitrile towards nucleophilic attack. *Mendeleev Commun.* 2000. V. 2. P. 78-80. DOI: 10.1070/MC2000v010n02ABEH001147.
3. **Chirkova Z.V., Filimonov S.I., Abramov I.G.** Synthesis of Functional Derivatives of Benzofuran-5,6-dicarboxylic Acids. *Russian Journal of General Chemistry.* 2019. V. 89. Iss. 6. P. 1307-1309. DOI: 10.1134/S1070363219060276.



4. **Filimonov S.I., Chirkova Zh.V., Abramov I.G., Firgang S.I., Stashina G.A., Suponitsky K.Yu.** Synthesis of Novel Substituted 4-Hydroxy-3-oxo-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazine-6,7-dicarbonitriles. *Heterocycles*. 2011. V. 83. № 4. P. 755-763. DOI: 10.3987/COM-10-12128.
5. **Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Sharunov V.S., Danilova A.S., Abramov I.G., Filimonov S.I., Lufarenko D.V., Soloviev M.E.** New Nitrogen-Containing Five-Membered Heterocyclic ortho - Dicarbonitriles for Preparation of Macroheterocycles. *Macroheterocycles*. 2014. Vol. 7 (3). P. 296-301. DOI: 10.6060/mhcl40378c.
6. **Mikhailova A.I., Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Abramova M.B.** Nucleophilic Substitution of 4-Bromo-5-nitrophthalodinitrile: XVII. Synthesis and Properties of Bifunctionally Substituted Metal Phthalocyanines with Aryloxy and Nitro Groups. *Russian Journal of General Chemistry*. 2018. V. 88. Iss. 7. P. 1425-1429. DOI: 10.1134/S1070363218040205.
7. **Tikhomirova T.V., Gruzdeva O.M., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G.** Phthalocyanines containing macrocyclic and azo chromophores in the molecule. *Russian Journal of General Chemistry*. 2016. V. 86. Iss. 4. P. 848-853. DOI: 10.1134/S1070363216040150.
8. **Makarov D.A., Derkacheva V.M., Kuznetsova N.A., Kaliya O.L., Lukyanets EA.** Octa-3,6-hexoxyphthalocyanines: effect of proration on spectral and photochemical properties. *Macroheterocycles*. 2013. V. 6. P. 371-378. DOI: 10.6060/mhc30951k.
9. **Botnar A., Tikhomirova T., Kazaryan K., Bychkova A., Maizlish V., Abramov I., Vashurin A.** Synthesis and properties of tetrasubstituted phthalocyanines containing cyclohexylphenoxy-groups on the periphery. *Journal of Molecular Structure*. 2021. 130438. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130438. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130438
10. **Siling S.A., Shamshin S.V., Grachev A.B., Tsiganova O.Yu., Yuzhakov V.I., Abramov I.G., Smirnov A.V., Ivanovski S.A.i, Vitukhnovsky A.G., Averjushkin A.S., Bui Chi Lap.** Synthesis and photophysical properties of hexazocyanines-bifluorophores. *Oxidation Commun*. 2000. V. 23. P. 481-494.
11. **Abramov I.G., Karpov R.Z.** Synthesis of 4-heterylamino-5-nitrophthalonitriles based on 4-bromo-5-nitrophthalonitrile. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2020. V. 1. N 1. P. 62-67. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_62. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1>
12. **Chirkova Z.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Hitge R., Petzer J.P., Suponitsky K.Y.** Optimization of pyrrolo[3,4-f]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives as inhibitors of monoamine oxidase. *Drug Development Research*. 2019. V. 80. Iss. 7. P. 970-980. DOI: 10.1002/ddr.21576.
13. **Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Petzer J.P., Suponitsky K.Yu.** An evaluation of synthetic indole derivatives as inhibitors of monoamine oxidase. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2016. V. 26 (9). P. 2214-2219. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.03.060.
14. **Berezin D.B., Makarov V.V., Znoyko S.A., Mayzlish V.E., Kustov A.V.** Aggregation water soluble octa-anionicphthalocyanines behavior and their photoinactivation antimicrobial effect *in vitro*. *Mendeleev Commun*. 2020. V. 30. № 5. P. 621-623. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.023.
15. **Caterino M., D'Aria F., Kustov A.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Starseva O.M., Berezin D.B., Pylina Y.I., Usacheva T. R., Amato J., Giancola C.** Selective binding of a bioactive porphyrin-based photosensitizer to the G-quadruplex from the. *Intern. J. Biol. Macromolecules*. 2020. V. 145. P. 244-251. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.152.
16. **Filimonov S.I., Chirkova Zh.V., Abramov I.G., Firgang S.I., Stashina G.A., Suponitsky K.Yu.** Synthesis of 2-oxo- and 2-thioxo-5-(benzofuran-2-yl)-tetrahydropyrimidines. *Mendeleev Commun*. 2011. V. 21. N 6. P. 332-333. DOI: 10.1016/j.mencom.2011.01.019.
17. **Kolesnikov T.I., Orlova A.M., Tsegelskaya A.Y., Cherkaev G.V., Buzin A.I., Kechekyan A.S., Dmitryakov P.V., Belousov S.I., Abramov I.G., Serushkina O.V., Kuznetsov A.A.** Dual-curing propargyl-phthalonitrile imide-based thermoset: Synthesis, characterization and curing behavior. *European Polymer Journal*. 2021. 161 (5). 110865. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110865.
18. **Smirnov A.V., Abramov I.G., Plakhtinskii V.V., Krasovskaya G.G.** 4-(1-Benzotriazolyl)-5-nitrophthalonitrile as a highly active substrate in aromatic nucleophilic substitution reactions. *Mendeleev Commun*. 2002. V. 2. P. 72 - 74. DOI: 10.1070/MC2002v012n02ABEH001538.
19. **Schmidt D.M. Bonvicino G.E.** The Halogen-activated Smiles rearrangement. *J. Org. Chem*. 1984. V. 49 (9). P. 1664-1666. DOI: 10.1021/jo00183a039.

Поступила в редакцию 21.11.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021



ВЛИЯНИЕ pH ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА Al_2O_3 - И SiO_2 -ПОКРЫТИЙ НА НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 08кп

Н. О. Кудрякова¹, Е. П. Гришина^{1,2}, Л. М. Раменская¹

Кудрякова Н.О., канд. техн. наук; Гришина Е.П., д-р техн. наук, доцент; Раменская Л.М., канд. хим. наук, доцент

¹Лаборатория 1-8 «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

²Кафедра естественнонаучных дисциплин, Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, пр. Строителей, 33, Иваново, Российская Федерация, 153040

E-mail: kno@isc-ras.ru, erp@isc-ras.ru, lmr@isc-ras.ru

Ключевые слова:

золь-гель, оксидное покрытие, противокоррозионное покрытие, конструкционная сталь, оксид алюминия, оксид кремния, потенциометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия

Изучены возможность получения и свойства тонкослойных антикоррозионных керамических покрытий на низколегированной стали 08кп - двухслойных оксидно-алюминиевых, оксидно-кремниевых и двухкомпонентных Al_2O_3 - SiO_2 -покрытий. Для получения соответствующих покрытий путем гидролитической поликонденсации изопророксида алюминия и тетраэтоксисилана приготовили соответственно золи/гели бемита с pH, равном 5 и 9, и гидратированного оксида кремния с pH = 9. Для получения двухкомпонентных покрытий были приготовлены смеси алюмогеля и кремнегеля (pH = 9) при соотношении компонентов 1:4 и 4:1. Приготовленные коллоидные системы охарактеризованы методами pH-метрии, анализа размера частиц и дзета-потенциала. Морфология покрытий изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что только оксидно-алюминиевые покрытия имеют однородную структуру, в то время как SiO_2 - и Al_2O_3 - SiO_2 -покрытия после термической обработки имеют дефекты в виде сетки микротрещин. Оценка защитных свойств покрытий была проведена в 3.5%-ном растворе хлорида натрия при температуре $(23 \pm 1)^\circ C$ с применением электрохимических методов исследования. На основании коррозионных диаграмм рассчитаны плотности тока коррозии и показано, что только однокомпонентные Al_2O_3 -пленки и двухкомпонентные пленки с высоким содержанием оксида алюминия обладают защитным эффектом. Данные электрохимической импедансной спектроскопии использованы для моделирования границы раздела фаз металл-пленка-электролит с помощью эквивалентной электрической цепи. Рассчитаны значения параметров цепи и их изменение в зависимости от времени экспозиции образца. Лучшие результаты показали оксидно-алюминиевые пленки, полученные из алюмогеля с pH = 5, и двухкомпонентные Al_2O_3 - SiO_2 -пленки состава 4:1.



Введение

Низколегированная сталь – широко используемый и доступный конструкционный материал, который, однако, не обладает достаточной коррозионной стойкостью, что ограничивает его применение без специализированной противокоррозионной обработки [1]. Такая обработка в большинстве случаев подразумевает нанесение покрытий, предотвращающих контакт металла с коррозионно-активной средой.

Одним из перспективных видов изолирующих покрытий являются оксидные (керамические) покрытия, получаемые с применением золь-гель технологии [2, 3]. В работах [2-5] отмечено, что золь-гель технология имеет существенные достоинства, в частности, возможность получения тонких оксидных пленок при температурах, близких к комнатной, в отличие от традиционных технологий обработки керамики, а также возможность путем изменения многих параметров влиять на химико-технологические процессы и, таким образом, на финальные свойства покрытия. При этом полученные оксидные материалы представляют собой структуры в диапазоне от золь в виде наночастиц до непрерывных полимерных гелей в зависимости от скорости каждой из этих реакций и последующих стадий сушки и обработки. Также достоинством золь-гель технологии нанесения покрытий является ее экологическая чистота.

Одним из методов получения тонких золь-гель пленок на различных субстратах является метод, предложенный Йолдасом [6-8] и основанный на регулируемой гидролитической поликонденсации органических соединений металлов или кремния с участием регуляторов скорости процесса (катализаторов/пептизаторов) – кислот или щелочей. Применительно к проблеме нанесения керамических диэлектрических пленок на поверхность сплавов железа наибольший интерес представляют оксиды алюминия и кремния. Такие покрытия обладают высокой химико-термической стойкостью, могут образовывать физический барьер для проникновения компонентов коррозионной среды к поверхности металла и, таким образом, улучшать его коррозионные характеристики. Так, в работах [9-14] показано, что противокоррозионные Al_2O_3 -покрытия на сталях способствуют существенному смещению потенциала в положительном направлении и снижению тока коррозии, повышают устойчивость к питтинговой коррозии. Менее оптимистичные результаты получены для SiO_2 золь-гель покрытий на стали, хотя наблюдалось улучшение коррозионных характеристик по сравнению с необработанными образцами [15-18]. Такие результаты авторы объясняют применением коллоидных растворов с низкими значениями pH, к которым чувствительны сплавы на основе железа, а также отжигом, приводящим к растрескиванию формируемого оксидного слоя. Однако исследования в этом направлении требуют развития с целью поиска условий получения покрытий с более высокой противокоррозионной защитой.

В данной работе приводятся результаты изучения влияния кислотной и щелочной пептизации гидролизатов органических соединений алюминия и кремния на свойства соответствующих гидрогелей, получаемых по методу Йолдаса, а также на противокоррозионные свойства покрытий, сформированных на низколегированной стали 08кп.



Экспериментальная часть

1. Материалы и реактивы

Оксидные покрытия наносили на образцы углеродистой конструкционной стали 08кп (полоса, ГОСТ 1577-93) размером 1×5 см. Состав, %: Fe ~98, С 0.05-0.11, Si до 0.03, Р до 0.035, As до 0.08, S до 0.04, Mn 0.25-0.5, Ni до 0.25, Cr 0.1-0.25. Предварительно образцы без признаков коррозии обезжиривали ацетоном, затем дополнительно в растворе состава NaOH (40 г/л) + Na₂CO₃·10H₂O (40 г/л) + Na₂HPO₄·12H₂O (40 г/л) при температуре 75–85 °С в течение 15 минут, промывали в горячей, затем в холодной проточной воде, высушивали на воздухе при комнатной температуре. Кроме того, в ряде случаев проводили активацию поверхности образцов путем обработки в растворе HNO₃ (1:1) в течение 15 с.

Для приготовления золь/гелей гидратированных оксидов алюминия и кремния использовали изопропоксид алюминия C₉H₂₁AlO₃ (Al(O-*i*-Pr)₃, где -*i*-Pr = (-CH(CH₃)₂, Acros organics, 98%, CAS №555-31-7) и тетраэтоксисилан C₈H₂₀O₄Si (Si(C₂H₅O)₄, Экос-1, ос.ч., CAS №78-10-4) соответственно и дистиллированную воду. Структурные формулы данных соединений приведены на рис. 1.

Для пептизации полученных золь применяли уксусную кислоту (х.ч.), либо 10%-ный раствор аммиака (х.ч.).

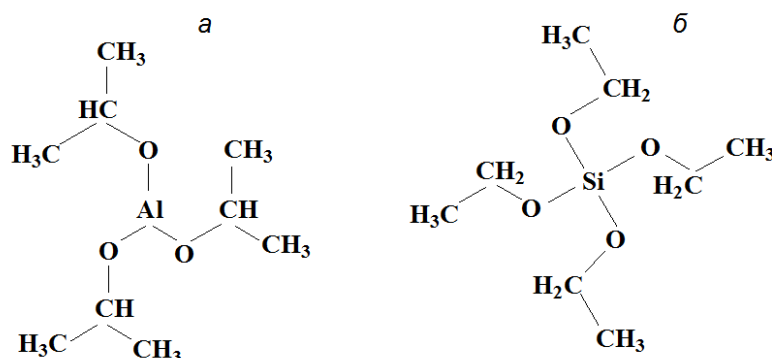
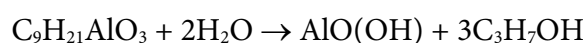


Рис. 1. Структурные формулы изопропоксида алюминия (а) и тетраэтоксисилана (б)

2. Приготовление золь-гель систем

Приготовление золь бемита. Алюминия изопропоксид (АИПО) растворяли в горячей (85–90 °С) дистиллированной воде при непрерывном перемешивании. Молярное соотношение компонентов АИПО:H₂O = 1:100. В этих условиях АИПО подвергается гидролизу с образованием бемита:

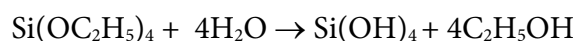


После завершения процесса образования AlO(OH) при той же температуре проводили пептизацию гидрозоля бемита с применением растворов уксусной кислоты либо аммиака. При кислотной пептизации молярное соотношение компонентов реакционной смеси АИПО:H₂O:кислота, в соответствии с процедурой Йолдаса, составляло 1:100:0.15,



при щелочной пептизации поддерживали значение pH ~11. В обоих случаях наблюдалось просветление коллоидного раствора после непрерывного перемешивания при указанной температуре в течение ~2 часов. В течение суток в коллоидной системе происходил золь-гель переход. Характеристика приготовленных гелей с кислотной и щелочной пептизацией соответственно: pH, равным 5 и 9.5, средний размер частиц бемита 300 и 100 нм. Концентрация алюминия в полученных системах составляла 1.25 г-ат/л.

Приготовление кремнезоля. Кремнезоль готовили путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в смеси H₂O:C₂H₅OH (объемное соотношение 5:1) при соотношении реагирующих веществ ТЭОС:(H₂O/C₂H₅OH) = 1:100, при комнатной температуре. В этих условиях ТЭОС гидролизует по реакции



Параллельно с реакциями гидролиза ТЭОС протекают реакции поликонденсации продуктов гидролиза. Процесс поликонденсации кремнезоля проводили как в кислой (раствор уксусной кислоты), так и в щелочной (раствор аммиака) среде при pH соответственно ~5 и ~9.5. Размер частиц кремнезоля находится в диапазоне 10–140 нм. Концентрация кремния в полученных системах составляла 1.26 г-ат/л.

Для всех приготовленных коллоидов золь-гель переход сопровождался образованием полупрозрачного геля (рис. 2).

Приготовление смешанных гелей AlO(OH)-Si(OH)₄. Для изучения взаимовлияния гелей на свойства получаемых покрытий были приготовлены гели состава AlO(OH)-Si(OH)₄ (pH = 9)

путем прямого смешивания компонентов при их объемном соотношении 1:4 и 4:1.

3. Нанесение покрытия

Для нанесения покрытий применяли как индивидуальные алюмогель и кремнегель, так и их смеси в указанных выше объемных соотношениях. Образец стали 08кп с предварительно обезжиренной подготовленной сухой поверхностью погружали в гель, выдерживали в нем в течение трех минут, затем быстро извлекали. Образцы высушивали на воздухе (для щелочных гелей) либо в воздушно-аммиачной атмосфере (для гелей с pH < 7) при комнатной температуре, затем проводили термообработку в атмосфере воздуха при 500 °С в течение часа.

Следует отметить, подготовка поверхности образцов при нанесении гелей с pH > 7 включала стадию активации поверхности в растворе HNO₃ (1:1) в течение 15 секунд с последующей промывкой образца холодной водой.

Второй слой наносили на полностью сформированный первый с полным соблюдением процедуры, за исключением стадии активации (для щелочных коллоидов).



Рис. 2. Золь (а) и гель (б), получаемые с применением растворов пептизаторов



4. Методы исследования

Физико-химические характеристики приготовленных гелей определяли с помощью рН-метра Kellymeter pH-009(I) (Kelly Union Electronics, Гонконг), анализатора размера частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

Морфологию полученных покрытий изучали методами электронной сканирующей микроскопии (SEM, сканирующий электронный микроскоп Vega 3 SBH, Tescan, Чехия).

Противокоррозионные свойства покрытий в 3.5%-ном водном растворе NaCl при (23 ± 1) °C изучали с применением электрохимических методов – потенциометрии, вольтамперометрии (электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, контурный электрод – Pt; импульсный потенциостат PI 50-Pro-3 с автоматической регистрацией данных и программным обеспечением PS Pack2, ООО «Элинс», Россия) и электрохимической импедансной спектроскопии (при потенциале разомкнутой цепи, противоэлектрод – Pt/Pt-чернь, диапазон частот переменного тока 10^{-1} – 10^6 Гц, анализатор импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A, программное обеспечение ZPlot и ZView2; «Solartron Analytical», Великобритания).

Результаты экспериментов и их обсуждение

1. Морфология оксидных покрытий на стали

Различный химический состав гелей и условия их получения влияют на морфологию получаемых покрытий. На рис. 3 представлены SEM-изображения двуслойных оксидно-алюминиевых и оксидно-кремниевых покрытий в сравнении с поверхностью термообработанного образца стали без покрытия. Видно, что слои Al_2O_3 сплошные, не имеют трещин и крупных пор (см. рис. 3 а, б), но их морфология зависит от условий получения геля бемита. Иначе выглядит кремний-оксидное покрытие. Оно более однородное по структуре, однако на нем при сушке и отжиге формируются крупные трещины, делая поверхность покрываемого металла доступной для компонентов коррозионной среды. Даже нанесение второго слоя не способствует повышению сплошности (см. рис. 3, в).

На рис. 4 показаны однослойные и двуслойные Al_2O_3 - SiO_2 -покрытия, полученные при различном соотношении алюмогеля и кремнегеля. Очевидно, что такие пленки имеют большое количество трещин, нарушающих сплошность покрытия. Такие свойства покрытиям сообщает компонент гелей SiO_2 , что согласуется с литературными данными [15, 16], где отмечается большая усадка оксидно-кремниевых пленок при высушивании и отжиге, сопровождающаяся растрескиванием слоя.

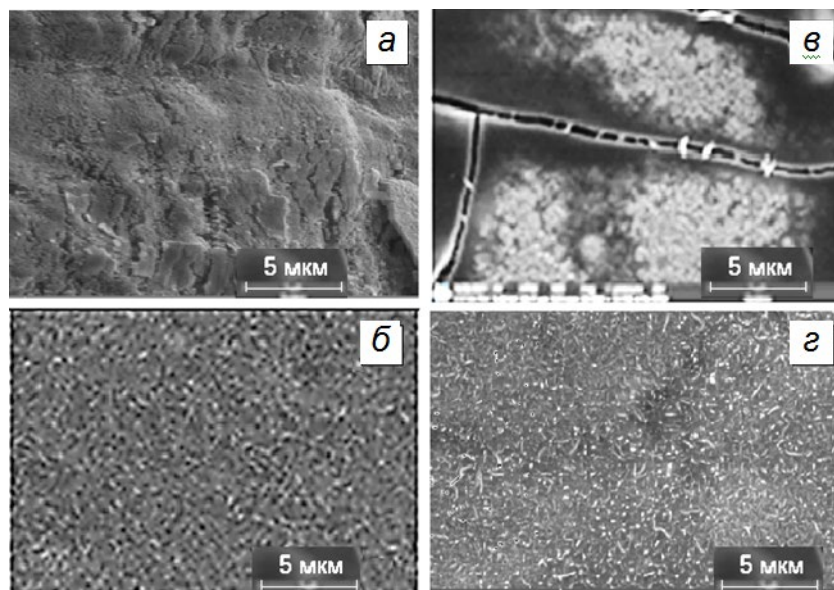


Рис. 3. SEM-изображения образцов стали с двуслойными покрытиями: *a* - Al_2O_3 (из геля с $\text{pH} = 5$); *б* - Al_2O_3 (из геля с $\text{pH} = 9.5$); *в* - SiO_2 (из геля с $\text{pH} = 9.5$); *г* - образец без покрытия, отожжённый при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха

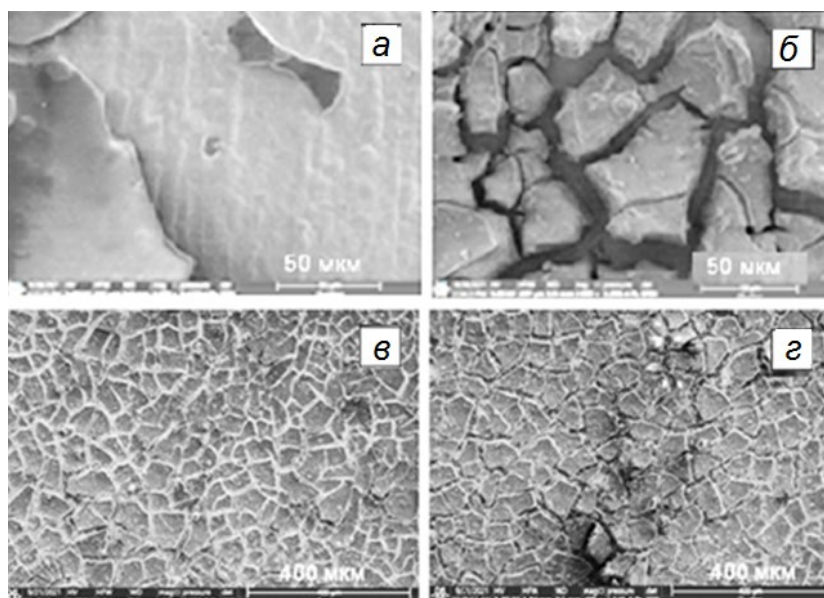


Рис. 4. SEM-изображения однослойных (*a*, *б*) и двуслойных (*в*, *г*) покрытий, полученных из геля $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при соотношении компонентов: 4:1 (*a*, *в*) и 1:4 (*б*, *г*)

2. Оценка качества покрытий на основе коррозионных диаграмм

На рис. 5 приведены коррозионные диаграммы образцов стали без покрытия и с керамическими покрытиями в естественно аэрированном 3.5%-ном растворе хлорида натрия. Видно, что значения стационарных потенциалов ($E_{\text{ст}}$) исследуемых образцов с покрытиями, полученными из щелочных гелей (см. рис. 5, *б* (кривая 1), *в*, *г*), близки по своим значениям к $E_{\text{ст}}$ стали без покрытия (см. рис. 5, *а*). На этих образцах покрытия в той или иной степени дефектны. В случае образца со слоем Al_2O_3 , полученным из геля с кислотной пептизацией дисперсии бемита (см. рис. 5, *б*, кривая 2), сдвиг стационарного потенциала образца превышает 0.7 В в положительном направлении (по сравнению с $E_{\text{ст}}$



исходного образца). Это характеризует сформированный слой Al_2O_3 как эффективный (бездефектный) физический барьер, предотвращающий контакт металла с коррозионной средой.

Следует также отметить, что коррозия стали без покрытия протекает с катодным контролем скорости процесса – лимитируется скоростью подвода растворенного кислорода (катодного деполяризатора) к корродирующей поверхности металла. Покрытия, как видно, изменяют характер анодной и катодной ветвей коррозионной диаграммы, и коррозионный процесс может протекать как с катодным, так и с анодным контролем скорости. Расчет плотности тока коррозии ($\log j_{\text{кор}}$) показал, что в рамках данного исследования только однокомпонентные пленки Al_2O_3 и двухкомпонентные пленки с высоким содержанием оксида алюминия обладают более или менее хорошо выраженными защитными свойствами по отношению к основе. $j_{\text{кор}}$ имеют значения, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$: 35.5 (без покрытия), 11.2 (Al_2O_3 , щелочной гель), 0.11 (Al_2O_3 , кислый гель) и 28.2 (Al_2O_3 - SiO_2 , 4:1).

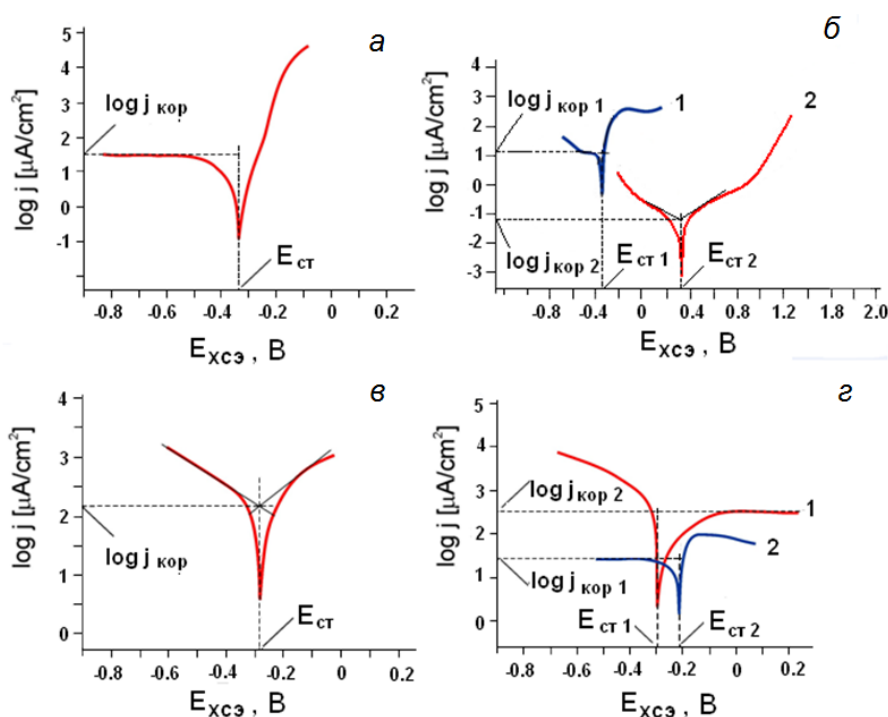


Рис. 5. Коррозионные диаграммы образцов стали 08кп: *а* – в исходном состоянии ($E_{\text{ст}} = -335$ мВ) и с двухслойными покрытиями: *б* – с оксидно-алюминиевым, полученным из гелей со щелочной (кривая 1, $E_{\text{ст}} = -350$ мВ) и кислотной (кривая 2, $E_{\text{ст}} = 410$ мВ) пептизацией; *в* – с оксидно-кремниевым покрытием, полученным из геля со щелочной пептизацией ($E_{\text{ст}} = -280$ мВ); *г* – с двухкомпонентным Al_2O_3 - SiO_2 -покрытием, полученным из смеси гелей со щелочной пептизацией при соотношении компонентов 1:4 (кривая 1, $E_{\text{ст}} = -295$ мВ) и 4:1 (кривая 2, $E_{\text{ст}} = -215$ мВ). Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Температура (23 ± 1) °С

3. Оценка качества покрытий на основе данных электрохимической импедансной спектроскопии

Кинетику коррозии образцов стали без покрытия и с покрытиями изучали методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в достаточно жестких условиях – в естественно аэрированном 3.5%-ном растворе хлорида натрия при потенциале разомкнутой цепи. На рис. 6 показаны диаграммы Боде (модуль импеданса $|Z|$ и фазовый угол



θ как функция частоты переменного тока) для образцов с двуслойными покрытиями, показавшими значения плотности тока коррозии менее высокие, чем у контрольного образца. Из рисунка видно, что наилучшие параметры (наибольшие значения $|Z|$ и θ) имеют образцы с оксидно-алюминиевым покрытием, полученным из кислого геля (кривые 2) и двухкомпонентные Al_2O_3 - SiO_2 -покрытия.

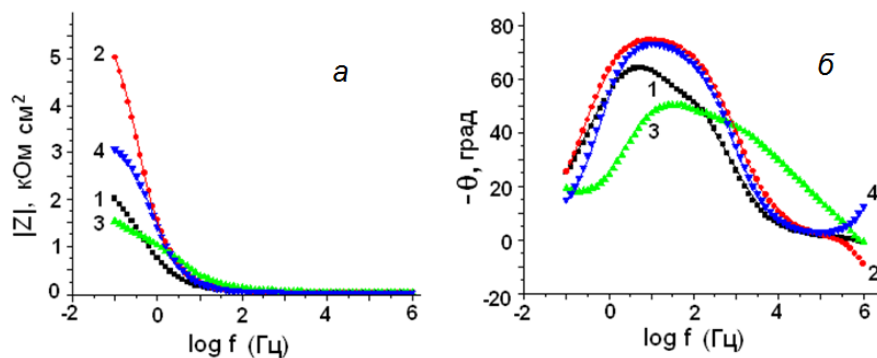


Рис. 6. Зависимости модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от частоты переменного тока для образцов стали: 1 – без покрытия; 2 – с двуслойным Al_2O_3 -покрытием (из геля с $\text{pH} = 5$); 3 – с двуслойным Al_2O_3 -покрытием (из геля с $\text{pH} = 9$), 4 – с двуслойным двухкомпонентным Al_2O_3 - SiO_2 -покрытием (соотношение компонентов 4:1). Параметры импеданса измерены после 0.5 ч погружения образцов в 3.5%-ный NaCl, температура $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$

Моделирование системы металл-оксид-раствор проводили при помощи эквивалентной электрической цепи (ЭЭЦ), показанной на рис. 7. В данной ЭЭЦ R_{el} – сопротивление электролита между исследуемым и вспомогательным электродами; R_p – резистивный компонент покрытия; CPE – элемент постоянной фазы (показатель неидеальности емкости покрытия), Импеданс Z_{CPE} может быть представлен выражением [12, 19]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n},$$

где Q – константа элемента CPE ($\text{F cm}^{-2}\text{s}^{-(1-n)}$); ω – круговая частота, $\omega = 2\pi f$ (рад s^{-1}); $j^2 = -1$ и n – показатель степени элемента CPE (показывает угол депрессии, который характеризует деформацию емкостной петли на диаграмме Найквиста). CPE можно определить как емкость, когда $n = 1$, как сопротивление, когда $n = 0$, и как сопротивление Варбурга, когда $n = 0,5$.

Были рассчитаны значения параметров ЭЭЦ для стали с покрытиями в зависимости от времени контакта образцов с коррозионной средой, результаты расчета представлены в таблице. Как видно, для всех покрытий характерно увеличение значений параметра Q . Такое поведение связано с возрастанием емкости покрытия, обусловленным проникновением раствора в поры и увеличением площади контакта оксидного слоя с раствором, что сопровождается также снижением величин R_p и n .

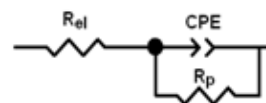


Рис. 7. ЭЭЦ для интерпретации данных электрохимической импедансной спектроскопии металла с покрытиями барьерного типа



Необходимо отметить, что начальные значения параметра CPE (Q и n) слоев Al_2O_3 , полученного из геля с $pH = 5$, и двухкомпонентного $Al_2O_3-SiO_2$ имеют соизмеримые значения. При этом скорость снижения величины n в обоих случаях составляет 0.026 ч^{-1} ($R^2 = -0.99$), но скорость увеличения параметра Q и снижения R_p однокомпонентного покрытия почти в два раза выше, чем двухкомпонентного (рис. 8). Достаточно высокие значения параметра n свидетельствует об удовлетворительном качестве сформированного слоя, но однако их нельзя отнести к чисто емкостным вследствие наличия пор, постепенно вовлекаемых в контакт с электролитом.

Покрытие Al_2O_3 , полученное из геля с $pH = 9$, коррозионных испытаний не выдерживает вследствие существенно более высокой дефектности и проницаемости покрытия, что согласуется с данными, полученными другими методами.

Таблица. Значения параметров ЭЭЦ для образцов с покрытиями в условиях контакта с 3.5%-ным раствором хлорида натрия

| Покрытие | Время, ч | Параметры ЭЭЦ | | |
|---|----------|---|------|---------------------------|
| | | CPE | | $R_p, \text{ Ом см}^{-2}$ |
| | | $Q, \mu\text{F см}^{-2} \text{ с}^{-(1-n)}$ | n | |
| Al_2O_3 – получено из геля с $pH = 5$ | 0.5 | 132.6 | 0.84 | 6.57 |
| | 1.0 | 149.3 | 0.84 | 4.76 |
| | 1.5 | 174.9 | 0.82 | 3.86 |
| | 2.0 | 211.4 | 0.81 | 3.33 |
| | 2.5 | 253.3 | 0.79 | 2.71 |
| | 3.0 | 274.3 | 0.78 | 2.55 |
| | 3.5 | 299.1 | 0.77 | 2.43 |
| Al_2O_3 – получено из геля с $pH = 9$ | 0.5 | 197.8 | 0.59 | 1.85 |
| | 1.0 | 297.6 | 0.55 | 1.71 |
| | 1.5 | 381.5 | 0.53 | 1.68 |
| | 2.0 | 566.2 | 0.49 | 1.53 |
| | 3.0 | Резкое возрастание | | Резкое снижение |
| | 4.0 | | | |
| $Al_2O_3 - SiO_2$ | 0.5 | 119.7 | 0.86 | 4.02 |
| | 1.0 | 129.5 | 0.85 | 3.49 |
| | 1.5 | 134.8 | 0.85 | 3.15 |
| | 2.0 | 144.7 | 0.83 | 2.78 |
| | 3.0 | 193.2 | 0.80 | 1.83 |
| | 4.0 | 242.4 | 0.77 | 1.61 |

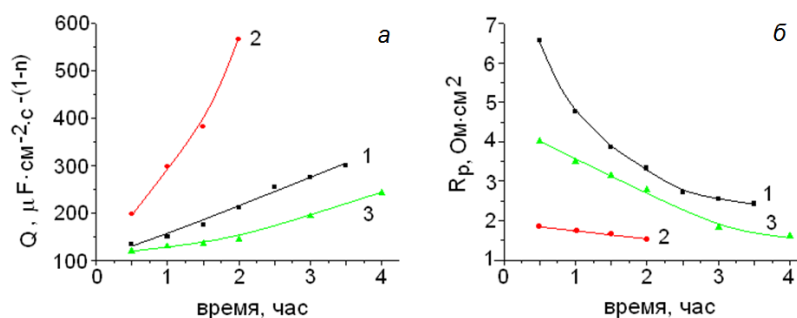


Рис. 8. Параметры ЭЭЦ Q (а) и R_p (б) в зависимости от времени контакта с 3.5%-ным раствором $NaCl$ при температуре $(23 \pm 1) \text{ } ^\circ\text{C}$ стали: 1 – с двуслойным Al_2O_3 -покрытием (из геля с $pH = 5$); 2 – с двуслойным Al_2O_3 -покрытием (из геля с $pH = 9$); 3 – с двуслойным двухкомпонентным $Al_2O_3-SiO_2$ -покрытием (соотношение компонентов 4:1)



Выводы

В данной работе изучено влияние pH на характеристики алюминий- и кремний-содержащих золь-гель систем, а также на свойства оксидных покрытий, сформированных на низколегированной стали 08кп из этих коллоидов.

Гели, полученные с применением пептизатора – уксусной кислоты, проявляют высокую коррозионную активность, которая в наибольшей степени проявляется при высушивании слоя геля на металле. Применительно к алюмогелю эта проблема была решена нами ранее путем высушивания слоя в парах аммиака [13, 14], применительно к кремнегелю этот прием оказался неэффективен. Применение гелей с пептизацией частиц гидратированных оксидов с помощью раствора аммиака (pH = 9-11) позволяет предотвратить развитие коррозии стали в процессе нанесения и сушки покрытия. Вместе с тем, при щелочной пептизации формируются более крупные частицы гидратированных оксидов алюминия и кремния.

Покрытия были сформированы из кислых и щелочных алюмогелей и щелочного кремнегеля, а также смеси щелочных алюмо- и кремнегелей при различном соотношении компонентов. Установлено, что однокомпонентное SiO₂-покрытие и присутствие SiO₂ в двухкомпонентных покрытиях приводит к образованию микротрещин, что негативно сказывается на противокоррозионных свойствах пленок.

С применением вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии изучены защитные свойства покрытий в 3.5%-ном растворе хлорида натрия при температуре (23±1) °С. На основании коррозионных диаграмм рассчитаны плотности тока коррозии и показано, что только однокомпонентные Al₂O₃-пленки и двухкомпонентные пленки с высоким содержанием оксида алюминия обладают защитным эффектом. Данные электрохимической импедансной спектроскопии использованы для моделирования границы раздела фаз металл-пленка-электролит с помощью эквивалентной электрической цепи. Рассчитаны значения параметров цепи и их изменение в зависимости от времени экспозиции образца в коррозионной среде. Лучшие результаты показали оксидно-алюминиевые пленки, полученные из алюмогеля с pH = 5, и двухкомпонентные Al₂O₃-SiO₂-пленки состава 4:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370030_р_а.

Литература

1. Коррозия: Справочник / под ред. Л.Л. Шрайера. М.: Металлургия, 1981. 632 с.
2. Bahuguna G., Kumar Mishra N., Chaudhary P., Kumar A., Singh R. Thin Film Coating through Sol-Gel Technique. *Research Journal of Chemical Sciences*. 2016. V. 6(7). P. 65-72.
3. Durán A., Castro Y., Conde A., Damborenea J.J. Sol-Gel Protective Coatings for Metals. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Sol-Gel Protective Coatings for Metals*. Berlin: Springer, 2018. P. 2369–2433. DOI: 10.1007/978-3-319-32101-1_70.
4. Zheludkevich M.L., Miranda Salvado I., Ferreira M.G.S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry*. 2005. V. 15. P. 5099-5111. DOI: 10.1039/b419153f.
5. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009. V. 64. P. 327-338. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.010.
6. Yoldas B.E. Alumina sol preparation from alkoxides. *Ceramic Society Bull.* 1975. V. 54. P. 289-290.



7. **Yoldas B.E.** Patent US №: 3,944,658. 1976.
8. **Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А.** Основы золь-гель технологии нанокompозитов. СПб.: ООО «Техномедиа», Изд-во «Элмор», 2008. 255 с.
9. **Doodman P., Faghihi-Sani M.A., Barati N., Afshar A.** Alumina nanostructured coating for corrosion protection of 316L stainless steel. *International Journal Nano Dimens.* 2014. V. 5(1). P. 27-33. DOI: 10.7508/ijnd.2014.01.004.
10. **Tiwari S.K., Sahu R.K., Pramanick A.K., Singh R.** Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology.* 2011. V. 205. P. 4960-4967. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.087.
11. **Alan G., Sajin G., Tinu T., Vibhath K., Sreejith M.** Corrosion Behavior of Sol-Gel Derived Nano-Alumina Film. *International Journal of Scientific & Engineering Research.* 2016. V. 7. N 3. P. 130-139.
12. **Ruhi G., Modi O.P., Singh I.B.** Corrosion behaviour of nano structured sol-gel alumina coated 9Cr-1Mo ferritic steel in chloride bearing environments. *Surface and Coatings Technology.* 2009. V. 204. P. 359-365. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.07.044.
13. **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M.** Characterization of the properties of thin Al₂O₃ films formed on structural steel by the sol-gel method. *Condensed Matter and Interphases.* 2020. V. 22. N 1. P. 39-47. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2527.
14. **Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М.** Применение золь-гель метода для нанесения оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированную сталь. *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2019. Т. 27. № 2. С. 59-68. DOI: 10.47188/0869-5326_2019_27_2_59.
15. **Mora L.V., Naik S., Paul S., Dawson R., Neville A., Barker R.** Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology.* 2017. V. 324. P. 368-375. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.063.
16. **Mora L.V., Taylor A., Paul S., Dawson R., Wang C., Taleb W., Owen J., Neville A., Barker R.** Impact of silica nanoparticles on the morphology and mechanical properties of sol-gel derived coatings. *Surface and Coatings Technology.* 2018. V. 342. P. 48-56. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.080.
17. **Gasiorek J., Szczurek A., Babiarz B., Kaleta J., Jones W., Krzak J.** Functionalizable Sol-Gel Silica Coatings for Corrosion Mitigation. *Materials.* 2018. V. 11. P. 197. DOI:10.3390/ma11020197.
18. **Phanasgaonkar A., Raja V.S.** Influence of curing temperature, silica nanoparticles and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology.* 2009. V. 203. P. 2260-2271. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.020.
19. **Singh I.B., Modi O.P., Ruhi G.** Development of sol-gel alumina coating on 9Cr-1Mo ferritic steel and their oxidation behavior at high temperature. *Journal Sol-Gel Science and Technology.* 2015. V. 74. P. 685-691. DOI:10.1007/s10971-015-3649-9.

Поступила в редакцию 01.12.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021



OXIDATION KINETICS OF PRIMARY ALCOHOLS AND METHYLINOOLEATE IN SODIUM DODECYL SULPHATE MICELLES

D. V. Loshadkin, V. A. Machtin

D.V. Loshadkin, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; V.A. Machtin, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: loshadkindv@ystu.ru

Keywords:

ethanol, octanol, methylinooleate, sodium dodecyl sulphate, 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride

The study concerns with the oxidation kinetics of primary alcohols and methylinooleate in sodium dodecyl sulphate micelles. The authors realise the effect of pH on the speed of the process and the structure of the alcohol, determining its location in the micellar system, affects the process.

Introduction

Lipid peroxidation plays an important role in the vital functions of the organism, as cellular tissues are composed mainly of lipid membranes [1]. However, study of these processes directly at the lipid membrane is not simple. Biological membranes contain a variety of unsaturated compounds [2, 3]. The simplest analogue of such compounds is methylinooleate (LH). Therefore, aqueous micellar methylinooleate systems are models for studying oxidative processes in biological systems as well as for testing natural antioxidants and their analogues [4, 5]. The environment pH affects on the speed and mechanism of biological processes. Therefore, the oxidation of methylinooleate requires different pH's to be studied.

The surfactants (SAA) used in these models are ionogenic or non-ionogenic. Some of them undergo chain oxidation through the free-radical mechanism [6], i.e., they are not inert components of the system. Obviously, the total mechanism of the process will be much more complicated. Therefore, sodium dodecyl sulphate (SDS) was chosen as the surfactant, which is practically not subject to chain oxidation under experimental conditions [7].

One of the reasons for the oxidisability of non-ionic surfactants is the presence of primary alcoholic groups in the hydrophilic part of the molecule.

In addition, alcohols can influence the diffusion processes taking place between the aqueous and organic phase in some model systems [8]. Therefore, the aim of this work was to study the oxidation of primary alcohols and methylinooleate in sodium dodecyl sulphate micelles at different pH values.

Experimental part

We use methylinooleate (LH), 2,2'-azobis(2-methylpropionamide)dihydrochloride (AAPH), ethanol (C₂H₅OH) and octanol (C₈H₁₈O). We study the kinetics of the chain oxidation of methylinooleate in aqueous micelles under the following conditions: temperature



(37.0 ± 0.1) °C, pH of aqueous phosphate buffer 7.4 ± 0.02 . The surfactant used was SDS. Oxygen absorption kinetics was studied by YSI 5300A oxygen biological monitor (Yellow Spring Instruments Co., USA). For initiating we used a water-soluble AAPH initiator. Its solutions have a slightly acidic medium. Therefore, in experiments with deionised water the pH of the system was 5.5 ± 0.02 . Computer simulation was carried out using software Kinetica-2012 [9].

Results and Discussion

Fig. 1 shows typical time dependences of the oxygen absorption rate $\{W(O_2)\}$ during oxidation of methylnooleate and ethanol in SDS micelles in buffer solution.

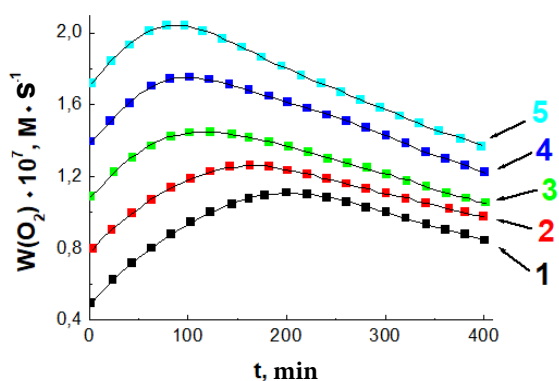


Fig. 1. Time dependence of the oxidation rate of LH and C_2H_5OH . $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[C_2H_5OH] = 0.1$ mol/l, $[SDS] = 0.1$ mol/l, $W_i \cdot 10^9$ mol/(l·s): 1 - 2; 2 - 3; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 8, where W_i is an initiation rate

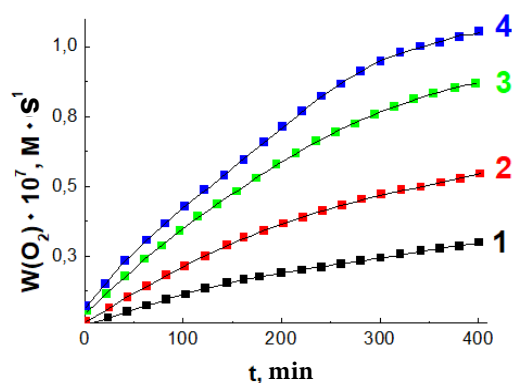


Fig. 2. Time dependence of the oxidation rate of C_2H_5OH and LH. $[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[C_2H_5OH] = 0.1$ mol/l, $[SDS] = 0.1$ mol/l, $W_i \cdot 10^9$ mol/(l·s): 1 - 2; 2 - 4; 3 - 6; 4 - 8

The figure shows that after a certain time the maximum value of $W(O_2)$ is reached, which depends on W_i . The nature of the "oxygen absorption rate - time" relationships during oxidation of LH and octanol in buffer solution is similar to that shown in Fig. 1.

Fig. 2 shows the time dependence of the oxidation rate of C_2H_5OH and LH when oxidised in deionised water. In contrast to oxidation in buffer solution, $W(O_2)$ did not reach maximum. The same is for LH and octanol oxidising in deionised water.

$W(O_2)$ is a function of W_i^n , n – per initiator [5]. In contrast to micellar, in homogeneous systems the oxygen absorption rate during LH oxidation is constant, the chains are broken by a bimolecular reaction and $n = 0.5$.

Table 1 shows the time-order dependencies of the initiator order calculated from the experimental data obtained.

Table 1. Dependence of initiator order on time during oxidation of the studied alcohols and LH

| | | Initiator order | | | | |
|--------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 50 minutes | 100 minutes | 200 minutes | 300 minutes | 400 minutes |
| C_2H_5OH | Buffer solution | 0.70 | 0.57 | 0.36 | 0.34 | 0.34 |
| | Deionised water | 1.01 | 0.98 | 0.98 | 1.00 | 0.93 |
| $C_8H_{18}O$ | Buffer solution | 0.58 | 0.59 | 0.61 | 0.54 | 0.48 |
| | Deionised water | 1.03 | 1.01 | 0.77 | 0.73 | 0.72 |

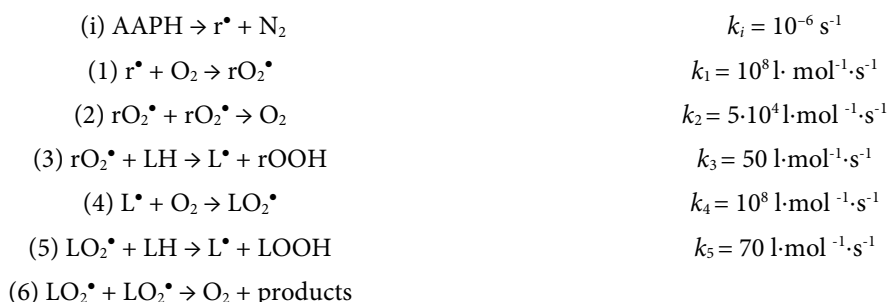
$[LH] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $[C_2H_5OH] = 0.1$ mol/L, $[C_8H_{18}O] = 0.05$ mol/L, $[SDS] = 0.1$ mol/L. n was calculated using the formula $\ln(W(O_2)) = n \cdot \ln(W_i)$.



By Table 1, the initiator order during oxidation in buffer solution is less than in deionised water. During the process, a decrease of n is observed in the buffer solution.

If $n = 0.5$, the chains are broken in a bimolecular reaction; if $n = 1$, the chains are broken in a monomolecular reaction; in the range from 0.5 to 1, the mechanism is mixed.

The initiator is calculated using the methodology developed for homogeneous systems in a quasi-stationary regime. The change in oxygen absorption rate in micellar systems (see Fig. 1, 2) can be explained by the non-stationary nature of the process [10, 11]. A computer simulation was carried out for this purpose. The diagram [12-15] shows the general oxidation mechanism:



$[\text{LH}] = 0,005 \text{ mol/l}$, $[\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

As $W(\text{O}_2)$ is proportional to the peroxyradical concentration, the kinetics of LO_2^\bullet accumulation was calculated (Fig. 3).

$$W(\text{O}_2) = k_5 \cdot [\text{LO}_2^\bullet] \cdot [\text{LH}] \tag{1}$$

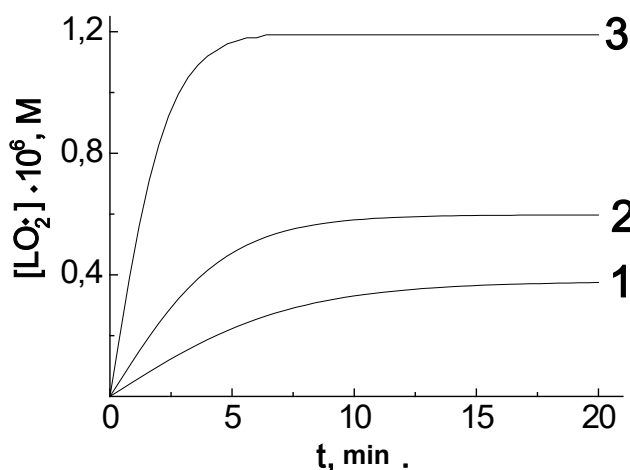


Fig. 3. Modelling of LO_2^\bullet concentration versus time for LH oxidation. $[\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{LH}] = 0.01 \text{ M}$. $W_i \cdot 10^9, \text{ M}$: 1 – 0,4; 2 – 1; 3 – 4. The modelling was carried out according to the above scheme. $2k_6 = 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

By Fig. 3, the higher W_i , the quicker stationary concentration of LO_2^\bullet is reached. It is corresponding to the maximum rate of the process. After reaching the maximum $W(\text{O}_2)$, a decrease was observed (see Fig. 1). The modelling suggests it is due to the consumption of the main oxidising component, methylnooleate. Depending on W_i , 10–30% of LH can be consumed during the experiment. Thus the initiator order should be calculated at the maximum rates $\{W(\text{max})\}$ when the concentration of LO_2^\bullet has reached a constant value. The initiator order will be 0.5, i.e. $W(\text{O}_2)$ is directly proportional to $W_i^{0.5}$. Fig. 4. The resulting dependence.

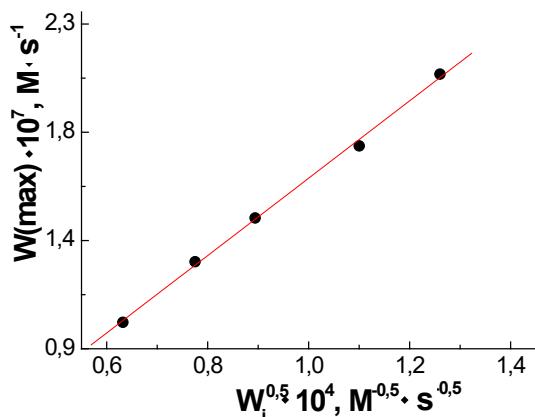


Fig. 4. Dependence of maximum oxygen absorption rate on $W_i^{0.5}$. [LH] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, [SDS] = 0.1 mol/l, [C₂H₅OH] = 0.1 mol/l. The dependence is based on the data of Fig. 1.

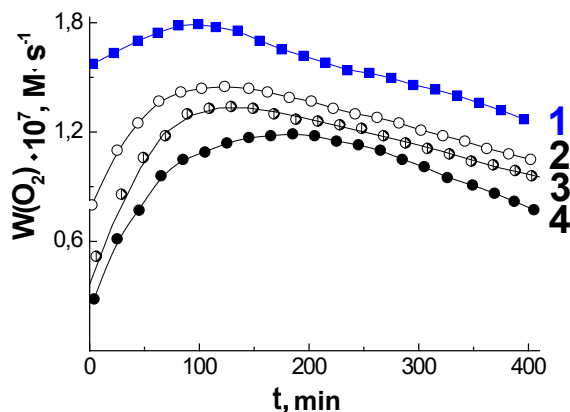


Fig. 5. Time dependence of the oxidation rate of C₂H₅OH and LH. [LH] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, [SDS] = 0.1 mol/l, [C₂H₅OH], mol/l: 1 - 0; 2 - 0.1; 3 - 0.2; 4 - 0.5. $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ mol/(l·s)

As the maximum $W(O_2)$ is directly proportional to $W_i^{0.5}$. It corresponds to bimolecular chain breaking by reaction (6) in the scheme above. During oxidation in deionised water, maximum oxygen absorption rates were not achieved due to the lower efficiency of the initiator in a weakly acidic environment, which corresponds to a reduction in W_i .

Fig. 5. There is a graph of the time dependence of the oxygen absorption rate during oxidation of C₂H₅OH and LH in buffer solution at different concentrations of alcohol.

The oxidation rate decreases with increasing alcohol concentration. It can be explained by the presence of initiator and ethyl alcohol in the aqueous phase, so C₂H₅OH is able to intercept part of the radicals formed during the breakdown of the initiator (see diagram above) in the reaction ($rO_2 + \cdot C_2H_5OH$), which leads to a decrease in the overall rate of the process. The similar effect is during the oxidation of C₂H₅OH and LH in deionised water.

The oxidation of C₈H₁₈O and LH in both buffer solution and deionised water decreases with increasing alcohol concentration $W(O_2)$. In contrast to ethanol, octanol is predominantly distributed in the organic phase of the system, i.e. in micelles. Micelles are microreactors [3] with an organic oxidation substrate, i.e. LH, inside them. Increasing the octanol concentration dilutes the LH in the micelle core and consequently reduces the oxidation rate. Fig. 6. The comparison of the oxidation rates of methylinooleate and ethanol versus time as the pH of the medium changes.

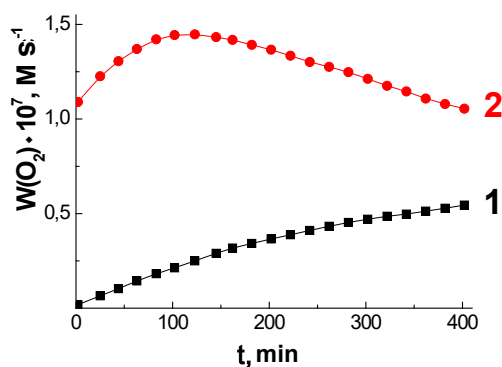


Fig. 6 Time dependence of C₂H₅OH and LH oxidation rate: 1 - in deionized water, 2 - in buffer solution. [LH] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, [SDS] = 0.1 mol/L, [C₂H₅OH] = 0.1 mol/L, $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ mol/(l·s)

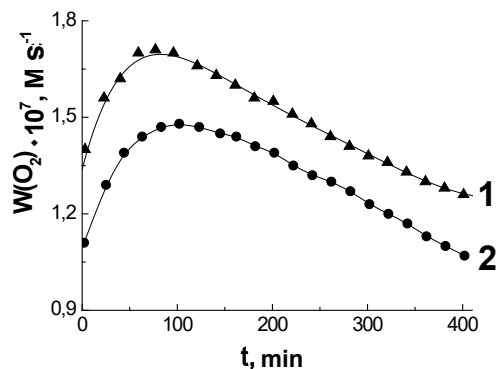


Fig. 7. Time dependence of the oxidation rate in buffer solution: [LH] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, [SDS] = 0.1 mol/l, $W_i = 4 \cdot 10^{-9}$ mol/(l·s), 1 - [C₈H₁₈OH] = 0.05 mol/l, 2 - [C₂H₅OH] = 0.05 mol/l



By Figure, the oxidation involving ethanol proceeds faster in buffer solution than in water. The reason is the initiators of this type are less effective in acidic environments [3]. The similar effect is for octanol. Fig. 7. The comparison of the time dependence of the oxidation rate in a micellar SDS - LH system in the presence of different alcohols.

According to the figures, oxidation process is faster in the presence of octanol than in the presence of ethanol. This can be explained by the fact that ethanol, being in the aqueous phase with the initiator, is able to interact with the radicals formed there during its decomposition by the reaction ($\text{rO}_2^\bullet + \text{ROH}$). As a result, the initiation speed is decreases, reducing the speed of the overall process.

Conclusions

Thus, the oxidation mechanism of methylinooleate and the alcohols examined is determined by the pH of the medium. Also there is alcohol in the aqueous or micellar phases.

References

1. **Menshchikova E.B., Lankin V.Z., Zenkov N.K., Bondar I.A., Krutov N.F., Trufakin V.A.** Oxidative stress. Prooxidants and antioxidants. M.: Slovo, 2006. 556 p. (in Russian).
2. **Pratt D., Tallman K., Porter N.** Free Radical Oxidation of Polyunsaturated Lipids: New Mechanistic Insights and the Development of Peroxyl Radical Clocks. *N. Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44. N 6. P. 458–467. DOI: 10.1021/ar200024c.
3. **Garrec J., Monari A., Assfeld X., Mir L.M., Tarek M.** Lipid Peroxidation in Membranes: The Peroxyl Radical Does Not “Float”. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 1653–1658.
4. **Roginsky V.** Chain-breaking antioxidant activity of natural polyphenols as determined during the chain oxidation of methyl linoleate in Triton X-100 micelles. *Arch. Biochim. Biophys.* 2003. V. 414. P. 261–270. DOI: 10.1016/s0003-9861(03)00143-7.
5. **Grebowski J., Konopko A., Krokosz A., DiLabio G. A., Litwinienko G.** Antioxidant activity of highly hydroxylated fullerene C60 and its interactions with the analogue of α -tocopherol. *Free Radical Biology and Medicine.* 2020. V. 160. P. 734–744. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2020.08.017
6. **Kasaikina O., Mengele E., Plashchina I.** Oxidation of nonionic surfactants with molecular oxygen. *Colloid J.* 2016. V. 78. P. 730–734. DOI: 10.1134/S1061933X16060065.
7. **Roginsky V.A.** Kinetics of chain oxidation of methylinooleate in micellar solutions of sodium dodecyl sulphate. *Kinetika i Cataliz.* 1996. V. 37. N 4. P. 521–527 (in Russian).
8. **Hossain M., Blanchard G.J.** Effects of ethanol and n-butanol on the fluidity of supported lipid bilayers. *Chemistry and Physics of Lipids.* 2021. V. 238. P. 105091. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2021.105091
9. **Sokolov A.V., Popov S.V., Pliss E. M., Loshadkin D.V.** Computer program "Kinetics of 2012- program to calculate the kinetic parameters of chemical and biochemical processes". *Official Gazette of the Federal Service for Intellectual Property «Computer programs. Database. Integrated circuits».* 2013. N 3.
10. **Loshadkin D., Pliss E., Kasaikina O.** Features of methyl linoleate oxidation in Triton X-100 micellar buffer solutions. *J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 7. P. 1090–1095. DOI: 10.31857/S0044461820070178
11. **Pliss E.M., Soloviev M.E., Loshadkin D.V., Molodochkina S.V., Kasaikina O.T.** Kinetic model of polyunsaturated fatty acids oxidation in micelles. *Chemistry and Physics of Lipids.* 2021. V. 237. P. 105089. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2021.105089
12. **Roginsky V., Barsukova T.** Superoxide dismutase inhibits lipid peroxidation in micelles. *Chem. Phys. Lipids.* 2001. V. 111. P. 87–91. DOI: 10.1016/s0009-3084(01)00148-7.
13. **Denisov E., Afanas'ev I.** Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: CRC Press, 2005. 1024 p. DOI: 10.1201/9781420030853.



14. **Richauda E., Audouina L., Fayollea B., Verdua J., Matisová-Rychlá L., Rychly' J.** Rate constants of oxidation of unsaturated fatty esters studied by chemiluminescence. *Chemistry and Physics of Lipids*. 2012. V. 165. P. 753–759. DOI: 10.1016/j.chemphyslip.2012.09.002
15. **Xu L., Davis T. A., Porter N.A.** Rate Constants for Peroxidation of Polyunsaturated Fatty Acids and Sterols in Solution and in Liposomes. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 13037–13044. DOI: 10.1021/ja9029076

Received 27.11.2021

Accepted 09.12.2021



ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ANTI-CORROSION PIGMENTS BASED ON PLANT RAW MATERIALS

A. A. Ilyin, E. A. Indeikin

A.A. Ilyin, Doctor of Chemical Sciences, Professor; E.A. Indeikin, Professor
Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: ilyinaa@ystu.ru, indeikinea@ystu.ru

Keywords:
environmentally friendly anti-corrosion pigment, pyrolysis products of rice hulls

The paper deals with the using of corrosion-resistant environmentally friendly pigments by "dry" and "wet" surface modification of pyrolysis products of rice hulls. The article considers the high corrosion protection activity of the synthesised pigments in the acrylic urethane primer.

Introduction

Nowadays, most corrosion protection pigments used in coatings are environmentally hazardous and contain lead and other heavy metal compounds [1]. The use of such pigments in various products pollutes the environment and is harmful for human health [2].

Today, ion exchange pigments based on silicon dioxide are widely used abroad. They have no toxic components such as chromium, lead, strontium and others in their composition [3]. In particular, ion exchange anti-corrosion pigments such as Shieldex™, Dowex™ and Activox™ slow down the rate of corrosion processes in coatings without harming the environment [4]. However, the high cost of these products and the exchange rate of the dollar are holding back the use of these anti-corrosion, environmentally friendly pigments in domestic production.

Therefore, obtaining domestic laboratory samples of ion-exchange pigments based on non-toxic raw materials, determination of their physical-technical and anticorrosive properties, evaluation of the possibility of using them in anticorrosive paintwork materials is an urgent problem of import substitution.

There is a large amount of rice processing waste in Russia and abroad - rice hulls, pyrolysis products of which are amorphous silicon dioxide. This product can be used to produce a domestic environmentally friendly, low-cost corrosion protection pigment.

This study presents material on the production of environmentally friendly anti-corrosion pigments, their physical and technical properties and the possibility of using them in filled paintwork materials in order to obtain anti-corrosion coatings.

Experimental part

The production of ion-exchange pigments consists of the mechanochemical treatment [5-7] of silicon dioxide with calcium compounds. There were used two ways of production of anticorrosive pigment of ion-exchange mechanism of action: "wet" method consisting in



treatment of pyrolysis product of rice husk with saturated aqueous solution of calcium hydroxide in a laboratory disolver and "dry" method including treatment of natural amorphous silicon dioxide with calcium hydroxide in a vibrating mill.

The calcium ions in the pigment particles can occur both in the capillaries of the silica aggregates and on their surface, primarily in the form of silicate. To incorporate calcium compounds into the pigment is not easy because of the low solubility of calcium hydroxide in water. The use of other calcium compounds as a source is not advisable. It is associated with the formation of electrolyte in the mother solution and in the pigment composition, which reduces the corrosion resistance of the coating.

The concentration of calcium hydroxide in its saturated solution was determined by potentiometric acid-base titration. The resulting value of 0.018 mol/l, corresponding to 1.338 g/l, agrees well with the reference solubility value [8].

Experimental samples of ion-exchange pigments were obtained from the maximum sorption capacity of natural silica to calcium ions when treating the substrate surface with a saturated aqueous solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

The mechanochemical treatment of silica with saturated calcium hydroxide solution was carried out for 40 minutes by H-302 dissolver equipped with a disc agitator. The average speed of the agitator was measured by PM10-R tachometer. Dispersing was carried out at a cutter speed of 75–83 s^{-1} (equal to a linear speed of 9.4–10.4 m/s). Cutter speed control was carried out by a frequency-controlled motor rotor controller.

After dispersion we washed the pigment paste with distilled water and separated from the mother solution for 10 minutes by centrifuge at 50 s^{-1} rotor speed. After centrifugation, we dried the ion-exchange pigment in a desiccator at 105–110 $^{\circ}\text{C}$ for 5 hours.

The "dry" method of producing an environmentally friendly anti-corrosion pigment consisting in processing a mixture of silicon dioxide powders and a formulated amount of calcium hydroxide in a Vibratory Ball-Mill, with the container filled with the reaction mass and steel grinding media at a vibration frequency of 50 Hz. The resulting product was separated from the grinding media by sieving through a vibrating screen with mesh No. 100.

Table 1 shows the results of the study of the physical and technical properties of the pigments.

Table 1. Physical and technical properties of the resulting environmentally friendly pigments

| Appearance | "Wet" method of producing ion exchange pigment | "Dry" method of producing ion exchange pigment |
|---|--|--|
| | White powder | White powder |
| Average particle size, μm | 1.89 | 12.5 |
| pH of the aqueous extract | 8.19 | 10.54 |
| Density, kg/m^3 | 1940 | 2100 |
| Oil capacity, g/100 g | 60.0 | 25.0 |
| Water-soluble salt content, % | 1.16 | - |
| Corrosion current density, $\mu\text{A/cm}^2$ | 82.2 | 88.2 |
| Corrosion potential, mV | -550.0 | -557.7 |

The "dry" method of treating silica with calcium hydroxide in a vibrating mill is not effective to produce a highly dispersed powdery material. The average particle size of the produced



pigment (12.5 μm) is significantly higher than the same for the "wet" one. The "dry" modification sample is also characterised by a very high pH value in the aqueous extract. The anti-corrosive pigment obtained by "dry" treatment of silicon dioxide with hydroxide can be used in filled paintwork materials.

During the experiment, a 5% "wet" or "dry" synthesised anti-corrosion pigment was added to the two-component organically-dilutable acrylic-urethane light grey primer.

Paintwork materials with anti-corrosion pigments were applied to the plates in two coats by air spraying. The coatings were dried at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes. Before testing the coatings were cured for 7 days at (20 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ and a relative humidity of $(65\pm 5)\%$. The coated plates were then placed in a 3% sodium chloride solution and kept for 10 days at (20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$.

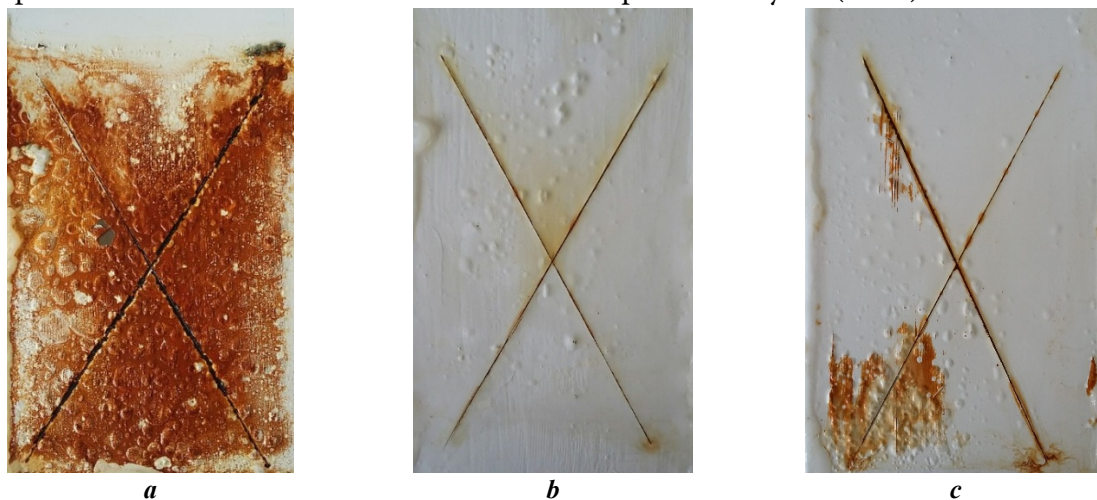


Fig. 1. Appearance of coatings formed of acrylic-urethane primer after curing in 3% sodium chloride solution for 10 days (20 ± 5) $^{\circ}\text{C}$: *a* - coating without the synthesised anti-corrosion pigment; *b* - coating with "wet" synthesised anti-corrosion pigment; *c* - coating with "dry" synthesised anti-corrosion pigment

The coatings with "wet" synthesised corrosion protection pigment show good anti-corrosion properties.

Conclusion

The environmentally friendly pigments derived from pyrolysis products of rice hulls have anti-corrosive properties. The sample obtained by "wet" modification of the surface of natural silicon dioxide shows the best anti-corrosion properties.

The resulting corrosion protection pigments can be used for coatings to protect steel structures against corrosion

References

1. **Andrutskaya O.M.** Trends in the market of industrial paints and varnishes. *Paint and varnish materials and their application*. 2013. N 11. P. 9-13 (in Russian).
2. **Gryanko I.A., Ilyin A.A., Indeikin E.A.** Electrochemical delamination of acrylurethane coatings from steel. *From chemistry to technology step by step*. 2021. T. 2. N 3. P. 31-35. DOI: 10.52957/27821900_2021_03_31.
3. **Granizo N., Martin M.I., Lopez F.A., Vega J.M., De la Fuente D., Morcillo M.** Chemical and structural changes of calcium ion exchange silica pigment in 0.5M NaCl and 0.5M Na₂SO₄ solutions. *Afinidad*. V. 68. N 556. P. 4439-446.



4. **Buchheit R.G., Mahajanam S.P.V.** Ion Exchange Compounds for Corrosion Inhibiting Pigments in Organic Coatings. *New Developments in Coating Technology. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2007. August. P. 108-134.*
5. **Boldyrev V.V.** Mechanochemical synthesis in inorganic chemistry. *Sb. nauch. trudov / AN SSSR. Novosibirsk: Nauka, Sibir. otделение, 1991. P. 5-32 (in Russian).*
6. **Tret'yakov Y.D.** Solid-phase reactions. M.: Khimia, 1978. 56 p. (in Russian).
7. **Lukhanin M.V.** Investigation of mechanochemical synthesis as a method of obtaining nanodisperse particles of complex oxides. *Vestn. Sibirskogo gos. industr. un-ta. 2013. N 1(3). P. 32. (in Russian)*
8. Chemist's handbook. T. 5: Raw materials and products of inorganic substances industry, processes and apparatus. Corrosion, electroplating, chemical current sources. M.; Leningrad: Khimia [Leningradskoe otделение], 1966. 974 p. (in Russian).

Received 14.11.2021

Accepted 09.12.2021



ELECTROCHEMICAL METHOD FOR PRODUCING MAGNETITE FOR WASTEWATER TREATMENT

S. Z. Kalaeva, N. L. Markelova, A. M. Gennadieva, R. E. Kalaev, V. E. Kopylova

Kalaeva S.Z., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Markelova N.L., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Gennadieva A.M., Assistant; Kalaev R.E., Master's Student; Kopylova V.E., Master's Student

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: kalaevasz@ystu.ru; gurylevanl@ystu.ru; gennadevaam@ystu.ru; ram0299@yandex.ru; kopilovave.17@edu.ystu.ru

Keywords:

magnetite, waste from cutting steel sheets(chips), magnetic liquid, adsorption wastewater treatment

As a result of the expanding directions of application of magnetic liquids, it becomes necessary to obtain a large amount of magnetite. The most common method of obtaining magnetite is its chemical condensation, both from pure components and from iron-containing waste of machine-building industries. Magnetite obtained from waste is as high as magnetite obtained from pure components. In addition, the cost of such magnetite is much lower. The article describes an electrochemical method for obtaining magnetite for wastewater treatment of electroplating production from the waste of cutting sheets of steel. A solution of sodium chloride was chosen as the electrolyte. The article presents the main stages of obtaining electrochemical magnetite, the results of measuring the saturation magnetization of samples of dispersed magnetite. The measurements were carried out at room temperature using a vibrating magnetometer in magnetic fields up to 1 Tl. We obtained the Mossbauer spectrum of an electrochemical magnetite sample. Magnetite, obtained by the electrochemical method, was used for the treatment of electroplating production washing wastewater as an adsorbent of copper ions. The paper presents the process of magnetite adsorption of copper ions and the scheme of the purification method. Studies of adsorption treatment of electroplating wastewater from copper ions show the high efficiency process level up 92.0-98.4%.

Introduction

The most common method of producing magnetite is chemical condensation. It uses a mixture of trivalent and divalent iron salts as raw material and ammonium hydroxide as an alkalisng reagent [1-13]. The disadvantages of this method are the high cost of the starting reagents by the classification rules "chemically pure" (CP) and "pure for analysis" (PA).

The development and optimisation of methods for obtaining magnetite using industrial waste as a feedstock solves both the problem of improving the environmental safety of enterprises and decreasing the costs of the produced material - magnetite, suitable for use in a number of engineering and technological fields.

In our work we obtained magnetite by electrochemical dissolution of waste material from cutting sheets of the most widely used steel St3 under direct current in a heated, electrically



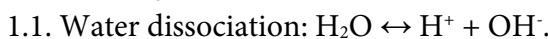
conductive medium. For the production of magnetite nanoparticles by electrochemical method, an aqueous sodium chloride solution was chosen as the electrolyte. The reasons were its high electrical conductivity, low impurity content, insolubility of magnetite in the electrolyte solution, as well as relatively low cost and availability. In addition, chlorine ions activate the state of the electrode surface, increasing the period of operation before passivation [14-16]. The method includes an electrolysis in a sodium chloride (NaCl) solution preheated to a temperature providing the ferritisation process, while oxidising the resulting intermediate compounds (hydroxides) with supplied air oxygen.

Methodology

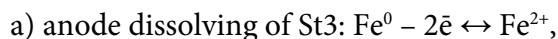
The synthesis of magnetite main stages:

1. The obtaining of magnetite by electrochemical method using waste St3 (shavings and trimming) and sodium chloride solution (NaCl) as an electrolyte was carried out with the following parameters: NaCl solution concentration - 0.5%, electrode voltage - 26 V, specific air flow rate - 52 l/h·l, temperature 60-90 °C.

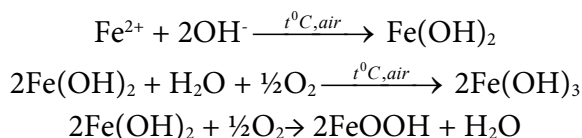
The following reactions occur:



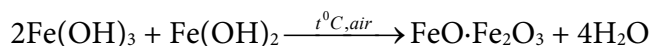
1.2. On the anode



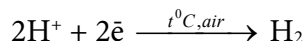
1.3. Gradual formation of 2- and 3-valent iron hydroxides and iron oxyhydroxide during bubble aeration:



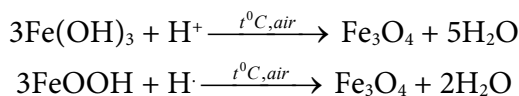
1.4. Ferritization by the acidic character of trivalent iron hydroxide and the basic character of divalent iron hydroxide:



1.5. Hydrogen is generated on the cathode, which prevents the oxidation of 2-valent iron to 3-valent iron:



1.6. On the cathode, the reduction reactions of 3-valent iron hydroxide and iron oxyhydroxide with hydrogen also take place:



2. Sedimentation of the magnetite suspension using permanent magnets and removal of the sedimented water;

3. Drying at 100 °C for three hours.



According to X-ray diffractometry, this way synthesised powder is magnetite with an average particle size of ~13 nm.

Results and discussion

We measure the saturation of magnetisation the samples of dispersed magnetite obtained by the method described above. Measurements were taken at room temperature using a vibrating magnetometer in magnetic fields up to 1 Tesla. The measurement uncertainty was 4%. The highest saturation magnetisation $I_s = 282$ kA/m was recorded for the sample obtained at 80 °C. The magnetite obtained electrochemically from waste cut sheets (shavings) of steel has a slightly higher magnetisation and is cheaper than dispersed magnetite obtained from industrial waste by chemical condensation method. The Mössbauer spectrum of the sample obtained at 80 °C shown in the Fig. 1. The study was conducted at room temperature.

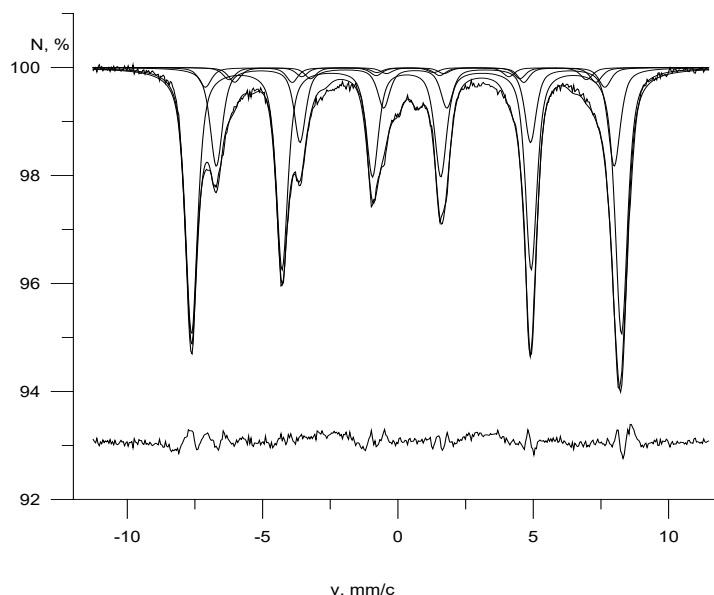


Fig. 1. Mössbauer spectrum of an electrochemical magnetite sample

The spectra were processed using the Spectrum software, based on their configuration, assuming six sextets. The parameters of the magnetite sample are shown in Table 1.

N_{eff} – is the fields at the iron nuclei; δ – is the isomeric shift of the Mössbauer line; ε – is the quadrupole shift of the spectrum components; S – is the area of the partial spectrum.

Table 1. Mössbauer spectrum of an electrochemical magnetite sample parametres

| Non-equivalent positions of iron ions | N_{eff} , kE | δ , mm/sec | ε , mm/sec | S , mm/sec |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------|------------------------|---------------|
| A ₁ | 493,30±0,06 | 0,3184±0,0006 | -0,0029±0,0005 | 0,643 ±0,004 |
| B ₁ | 456,50± 0,18 | 0,6407±0,0023 | -0,0002±0,0016 | 0,2382±0,0019 |
| A ₂ | 458,5±1,1 | 0,3184±0,0006 | -0,054±0,007 | 0,0477±0,0028 |
| B ₂ | 414,7±1.1 | 0,6407±0,0023 | 0,001±0,010 | 0,0357±0,0019 |
| A ₃ | 410,0±1,2 | 0,3184±0,0006 | 0,046±0,013 | 0,0293±0,0014 |
| B ₃ | 369,8±1,2 | 0,6407±0,0023 | -0,113±0,014 | 0,0239±0,0013 |



The treatment results are strongly agree with theoretical and experimentally obtained spectrum of the electrochemical magnetite sample. By the values of the effective fields at the iron nuclei and the intensity of the corresponding partial spectra, the effective magnetic fields at the ^{57}Fe nuclei of A_1 and B_1 partial spectra correspond to the iron ions belonging to the inner region of the particle and located in the A- and B- places of the magnetite lattice. The pairs of effective magnetic fields A_2, B_2 and A_3, B_3 appear to be related to iron ions in the surface layer of the magnetite particle. The areas corresponding to these sextets are significantly lower for A_1, B_1 .

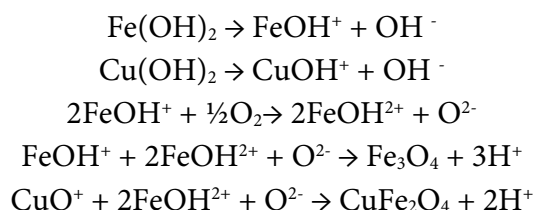
The effective magnetic fields A_3 and B_3 corresponding to the lowest intensity sextets probably refer to iron ions on the particle surface itself. They differ from the nearest surface iron ions in the symmetry of the ligand environments by the corresponding values. Apparently only the long recording time of the described spectra, which provided large statistics, allowed these two types of surface iron ions to be distinguished.

An assessment of the particle sizes based on the ratio of "surface" to "inner" sextet intensities according to the method [17] showed that these sizes are within the margin of error in agreement with X-ray diffractometry data and are (13 ± 2) nm.

Magnetite produced by the electrochemical method was used as an adsorbent for copper ions in the galvanic industry treatment of wastewater.

Particles of $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$ magnetite in aqueous solution due to ionic-electrostatic, magnetic and molecular forces are in a shell consisting of hydroxyl ions and iron hydroxides, forming a supermicellular aggregate [18].

The process of adsorption treatment of galvanic wastewater from copper ions is represented by the equations:



The scheme of the sorption purification method is shown in Fig. 2.

To determine adsorption purification parameters, five experiments were carried out in three replications using electrochemically produced magnetite at a ratio of copper ions to magnetite of 1:1; 1:3; 1:6; 1:12; 1:16 respectively. The wastewater and sorbent were stirred on a laboratory shaker for 5 minutes. The results of the experiments are summarized in Table 2.

Based on the Table 2 a histogram was constructed that reflects the dependence of the degree of purification on the mass of the sorbent loading, shown in Fig. 3.

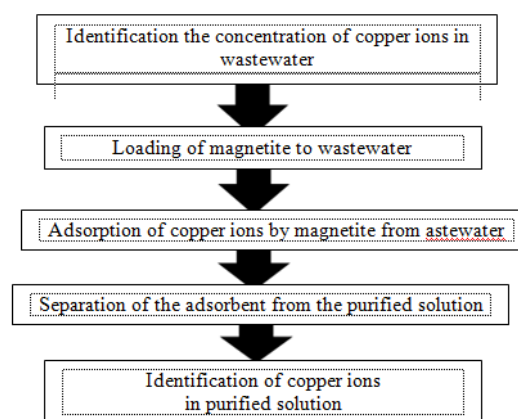
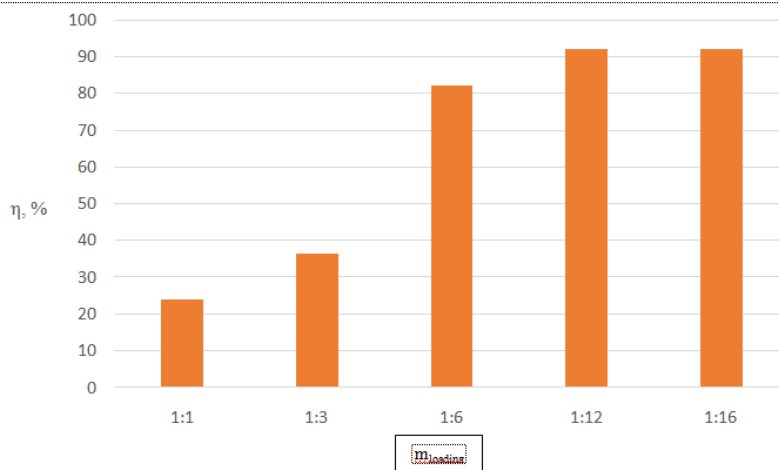


Fig. 2. Diagram of a magnetite-based adsorption treatment of galvanic wastewater from copper ions

**Table 2.** Determining the best sorbent loading weight

| Initial concentration of copper ion in waste water, mg/dm ³ | 1250 | | | | |
|--|------|------|-----|------|------|
| Ratio of copper ions to magnetite | 1:1 | 1:3 | 1:6 | 1:12 | 1:16 |
| Copper ion concentration after treatment, mg/dm ³ | 800 | 950 | 220 | 100 | 100 |
| Degree of purification, % | 24 | 36.4 | 82 | 92 | 92 |

**Fig. 3.** Histogram "Degree of wastewater treatment as a function of sorbent load weight"

By Fig. 3, maximum degree of purification is achieved at a copper ion load of 1:12. A further increase in the charge weight is not reasonable as there is no visible increase of purification degree.

As the sorbent load mass has been determined, it is necessary to find sufficient time for the adsorption process. To achieve this, experiments were carried out with wastewater interacting with magnetite for 5, 10, 15 and 25 minutes. The results of the experiments are summarized in Table 3.

Table 3. Determination of sufficient time for adsorption purification

| Time of interaction sorbent and wastewater, min | 5 | 10 | 15 | 25 |
|--|-----|------|------|------|
| Copper ion concentration after treatment, mg/dm ³ | 100 | 20 | 85 | 93 |
| Degree of purification, % | 92 | 98.4 | 93.2 | 92.6 |

By Table 3, sufficient and optimum time for adsorption treatment of galvanic wastewater from copper ions on magnetite is 10 minutes.

Thus, magnetite synthesised by electrochemical method from steel sheet cutting waste can be used as an adsorbent for treatment of electroplating wastewater from copper ions with an efficiency of 92–98,4%.

References

1. Berkovsky B.M., Medvedev V.F., Kraskov M.S. Magnetic liquids. Moscow: Khimiya, 1989. 240 p. (in Russian).
2. Uheida A., Iglesias M., Fntas C., Hidalgo M., Salvado V., Zhang Y., Muhammed M. Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles. *J. Colloid and Interface Sci.* 2006. V. 301. N 2. P. 402-408.



3. **Egunova O.R., German S.V., Vrabie Y.A., Shtykov S.N.** Synthesis of monodisperse magnetite. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novyye serii. Seriya Khimiya. Biologiya. Ekologiya*. 2015. V. 15. N 4. P. 10-14. DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4- 10-14 (in Russian).
4. **Marnautov N.A., Komissarova L.H., Tatikolov A.S., Larkina E.A., Elfimov A.B., Vasilkov O.O.** Working out the optimal method to obtain chemical-and-size homogenous in magnetite nanoparticles for biomedical purposes. *Uspechi sovremennogo yestestvoznaniya*. 2017. N 6. P. 23-27 (in Russian).
5. **Kalaeva S.Z., Markelova N.L., Makarov V.M.** Obtaining magnetite by reduction of iron-containing wastes. *From chemistry towards technology: step by step*. 2021. V. 2. N 1. P. 79-85. DOI: 10.52957/27821900_2021_01_79. (in Russian).
6. Patent RF N 2750429. Method of magnetite production / Bibaneva S.A., Pasechnik L.A., Skachkov V.M. Publ. 28.06.2021. Bul. N 19 (in Russian).
7. Patent RF N. 2433956. Method of magnetite production / Krause E., Rehm W. Publ. 20.11.2011. Bul. N 32 (in Russian).
8. Patent RF N 2461519. Method of obtaining magnetite with a developed surface / Ikaev A.M., Agaeva F.A., Avguzarova V.A., Esieva L.K., Dzaraeva L.B. Publ. 20.09.2012. Bul. N 26 (in Russian).
9. Patent RF N. 2610506. Method of obtaining magnetite nanoparticles (variants) / Grishechkina E.V., Dosovitsky A.E., Mikhlin A.L. Publ. 13.02.2017. Bul. N 5 (in Russian).
10. **Gordeev B.A., Maslov G.V., Okhulkov S.N., Osmekhin A.N.** On Developing a Magneto-rheological Transformer That Operates in Orthogonal Magnetic Fields. *Journal of Machinery Manufacture and Reliability*. 2014. V. 43. N 2. P. 99-103. DOI: 10.3103/S105261881402006X.
11. **Belyaev E.S., Ermolaev A.T., Titov E.Y., Tumakov S.F.** Magnetorheological fluids: technologies of creation and application: monograph. M.: Nizhegorodskiy gosudarstvennyy tekhnicheskii universitet imeni R.E. Alekseyeva, 2017. 94 p. (in Russian).
12. **Hoang C.T., Yurmazova T.A., Vaitulevich E.A.** Magnetite with modified surface for water treatment. *Izvestiya Tomskogo Politeknicheskogo Universiteta. Inzhiniring Georesursov*. 2019. V. 330. N 8. P. 163-172. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2222 (in Russian).
13. **Lebedev A.V., Lysenko S.N., Gileev V.G.** Poly (dymethylsiloxane) stabilized magnetic fluid remains flowable in the absence of a carrier medium. *Kolloidnyy zhurnal*. 2020. V. 82. N 3. P. 339-345. DOI: 10.31857/S0023291220030064 (in Russian).
14. **Rotinyan A.L., Tikhinov K.I., Shoshina I.A.** Theoretical electrochemistry. L.: Khimiya, 1981. 424 p. (in Russian).
15. **Uhlig G.G., Revie R.W.** Corrosion and Corrosion Control. Introduction to Corrosion Science and Technology. L.: Khimiya, 1989. 456 p. (in Russian).
16. **Kesche G.** Corrosion of metals. Moscow: Metallurgizdat, 1984. 400 p. (in Russian).
17. **Zakharova I.N., Nikolaev V.I., Shipilin A.M.** On estimation of nanoparticles sizes by Mössbauer effect. *Zhurnal fiziki tverdogo tela*. 2001. V. 43. N 8. P. 1455-1457 (in Russian).
18. **Hoang C.T., Yurmazova T.A., Vaitulevich E.A.** Magnetite with modified surface for water treatment. *Izvestiya Tomskogo Politeknicheskogo Universiteta. Inzhiniring Georesursov*. 2019. V. 330. N 8. P. 163-172. DOI: 10.18799/24131830/2019/8/2222 (in Russian).

Received 28.09.2021

Accepted 11.11.2021



COMPARATIVE QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF THE REACTIVITY OF 1-PHENILBUT-2-EN-3-TYON AND 2-(N-PIRROLIDINIL)PENT-2-EN-4-TYON AS HETERODIENS IN THE DIELS - ALDER REACTION

K. L. Ovchinnikov, I. D. Karpov, M. V. Starostin, A. V. Kolobov

Ovchinnikov K.L., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Karpov I.D., Master's student; Starostin M.V., Master's student; Kolobov A.V., Doctor of Chemical Sciences, Professor

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023

E-mail: ovchinnikovkl@ystu.ru, pinselsch@gmail.com, misha.starostin@yandex.ru, kolobovav@ystu.ru

Keywords:

unsaturated thiocarbonyl compounds, the Diels-Alder hetero-reaction, thiopyranes synthesis, quantum-chemical modelling, AM1 method

We performed quantum-chemical AM1 modelling of the Diels-Alder hetero-reaction of 1-phenylbut-2-ene-3-thione and 2-(N-pyrrolidinyl)pent-2-ene-4-thione with symmetrical dienophiles. We calculated the HOMO/LUMO energies of dienes and dienophiles as well as the activation energies of the corresponding reactions. The reaction has direct electron requirements. The principal possibility of the reaction of 2-(N-pyrrolidinyl)pent-2-ene-4-thione with electron-excessive dienophiles was outlined. Also we proved the significant difference in the reactivity of norbornene and cyclohexene dienophiles with α,β -unsaturated thiocarbonyl compounds.

Introduction

Compounds of the thiopyran group are insufficiently studied organic substances and are of interest in terms of synthetic organic chemistry. The development of the synthesis methods from available starting compounds is very important.

One of the most extensively studied methods for the synthesis of thiopyranes is their production by the Diels-Alder reaction from α,β -unsaturated thiocarbonyl compounds with various dienophiles [1-6] (Fig. 1):

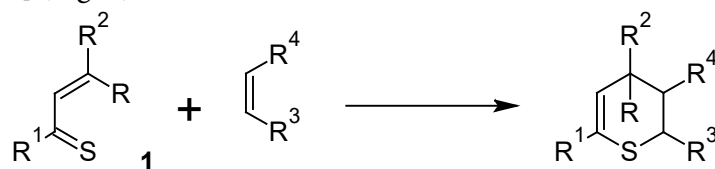


Fig. 1. Basic scheme for the synthesis of thiopyranes by the Diels-Alder reaction

The articles [1, 2] describe the Diels-Alder reactions of α,β -unsaturated thiocarbonyl compounds **1** ($R = H$; $R^1, R^2 = Me, Ar$). Both electron-abundant (norbornene, endic anhydride) and electron-deficient (maleic anhydride, maleimides) dienophiles react with these substrates.

However, for enaminothioketones **11** ($R = N(Alk)_2$; $R^1, R^2 = H, Me, Ar$) only reactions with electron-deficient dienophiles such as maleic anhydride [4], maleimides [5], croton and cinnamic aldehydes [7] are described. There are no references about attempts to introduce electron-abundant dienophiles into this reaction.



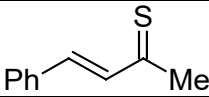
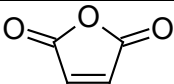
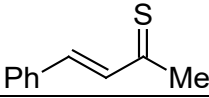
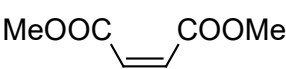
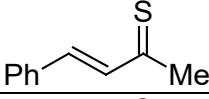

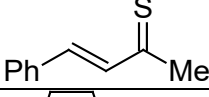

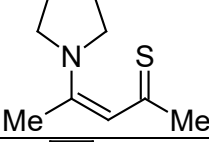
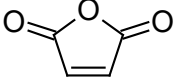
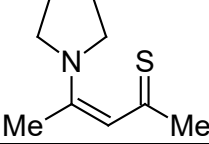
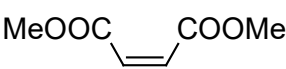
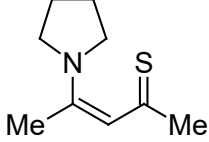

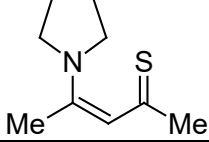

We performed quantum-chemical simulations of the Diels-Alder heteroreaction of 1-phenylbut-2-ene-3-thione ($R = H$; $R^1 = Me$; $R^2 = Ph$) and 2-(*N*-pyrrolidinyl)pent-2-ene-4-thione ($R = N$ -pyrrolidinyl; $R^1, R^2 = Me$) with symmetrical dienophiles having both donor and acceptor substituents in order to evaluate the possibility of a Diels-Alder reaction of 2-(*N*-pyrrolidinyl)pent-2-ene-4-thione with electron-depleted dienophiles.

Results and Discussion

We applied the semiempirical AM1 method [8, 9] to model the molecules of all compounds and reaction pathways. This method has a sufficiently high degree of accuracy in geometry optimization with relatively low computer processing power requirements [10, 11]. The quantum chemical calculations were performed by the MOPAC 2016 software.

By the paper [12], the Diels-Alder reaction of 1,3-diphenylprop-2-ene-1-thione with unsymmetrical dienophiles are characterized by the energies of the boundary orbitals of the diene and dienophile. The results agree with the experimental data. In order to evaluate the possibility of the Diels-Alder reaction of 1-phenylbut-2-ene-3-thione and 2-(*N*-pyrrolidinyl)pent-2-ene-4-thione with different dienophiles we considered two similar reaction series for both dienes and calculated activation energies of each reaction as well as differences of LUMO dienophile and HOMO diene energies. The values obtained are shown in Table 1.

Table 1. Calculated activation energy E_a and energy difference between LUMO dienophile and HOMO diene ΔE

| Diene | Dienophile | E_a , kJ/mol | ΔE , eV |
|---|---|----------------|-----------------|
|  |  | 22.92 | 6.928 |
|  |  | 56.87 | 7.949 |
|  |  | 84.68 | 9.830 |
|  |  | 107.1 | 9.874 |
|  |  | 18.40 | 6.171 |
|  |  | 58.42 | 7.192 |
|  |  | 77.48 | 9.073 |
|  |  | 100.3 | 9.117 |



By Table 1, the highest values of activation energies and differences of energies of LUMO dienophile and HOMO diene are observed in the cases of electron-deficient dienophiles (norbornene and cyclohexene), whereas for electron-deficient dienophiles (maleic anhydride and dimethyl maleate) the situation is the opposite. Also for both reaction series a symbiosis between activation energies and differences in the energies of the molecular boundary orbitals is evident. This indicates the electronic nature of the reaction.

According to the experimental data [2] the reaction of 1-phenylbut-2-ene-3-thione proceeds with 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid **2**, whereas no interaction occurs with 5-cyclohexene-2,3-dicarboxylic acid **3** (Fig. 2):

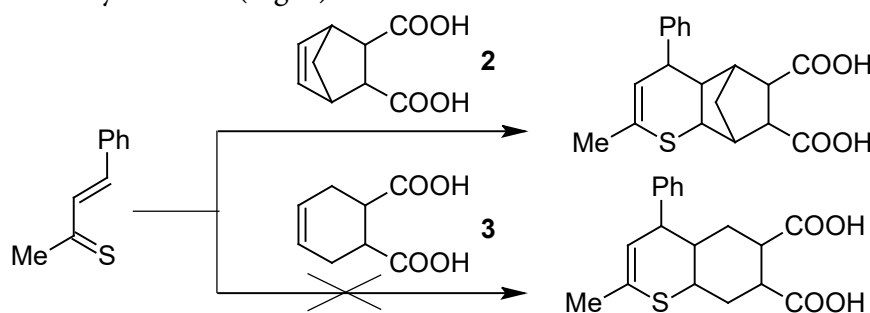


Fig. 2. Reactions of 1-phenylbut-2-ene-3-thione with 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid and 5-cyclohexene-2,3-dicarboxylic acid

The increased activation energies of the reactions of heterodienes with cyclohexene, as compared to those for norbornene, agree well with the experimental result. The slight disparity in the boundary orbital energy differences for cyclohexene and norbornene with 1-phenylbut-2-ene-3-thione do not explain the experimental data. It indicates on the influence of a steric factor which increases the transition state energy for the reaction with cyclohexene.

By the experimentally proved possibility of reactions of electron-deficient dienophiles and norbornene dienophiles with 1-phenylbut-2-ene-3-thione [2], we consider the theoretical possibility of analogous reactions with 2-(*N*-pyrrolidinyl)pent-2-ene-4-thione. We obtain similar energy characteristics of both dienes for corresponding diene-dienophile pairs.

Conclusions

The LUMO dienophile and HOMO diene activation energies and energy differences of the Diels-Alder reaction of symmetrical dienophiles with 1-phenylbut-2-ene-3-thione and 2-(*N*-pyrrolidinyl)pent-2-ene-4-thione obtained by AM1 are electronic in nature. The obtained values show the theoretical possibility of reaction 2-(*N*-pyrrolidinyl)pent-2-ene-4-thione with electron-deficient dienophiles and dienophiles of the norbornene series. A significant difference in the reactivity of the dienophiles of the norbornene and cyclohexene series with α,β -unsaturated thiocarbonyl compounds seems to be due to the influence of the steric factor.

References

1. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L. A convenient synthesis of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-2,3-dicarboxylic acid derivatives. *Rus. Chem. Bull.* 2019. V. 68. N 3. P. 606–609. DOI: 10.1007/s11172-019-2462-y.
2. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G. Unsaturated carboxylic acids in the one-pot synthesis of novel derivatives of 3,4-dihydro-2H-thiopyran. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2021. V. 57. N 3. P. 245–252. DOI: 10.1007/s10593-021-02900-y.



3. **Rasmussen J.B., Shabana R., Lawesson S.** Enamine chemistry-XXIII: The [4+2] cycloaddition reactions between enaminothiones and electrophilic olefins and acetylenes. *Tetrahedron*. 1981. V. 37. N 21. P. 3693–3698. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)98900-8.
4. **Takehiko Nishio, Naoko Nakajima, Yoshimori Omote.** Photochemical reactions of β -aminovinyl aryl thio-ketones. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 1980. V. 17. N 2. P. 405-406. DOI: 10.1002/jhet.5570170242.
5. **Bogdanowicz-Szwed K., Budzowski A.** Hetero-Diels-Alder Reactions of Enaminothione with Electrophilic Olefins. Synthesis of 2-Furyl Substituted 2H-Thiopyrans. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2002. V. 57. N 6. P. 637–644. DOI: 10.1515/znb-2002-0608.
6. **Takayuki Karakasa, Shinichi Motoki.** Chemistry of α,β -Unsaturated Thione Dimers. 1. Preparation of α,β -Unsaturated Thione Dimers and Thermolysis of These Dimers in the Presence of Acrylonitrile or Acrylamide. *J. Org. Chem.* 1978. V. 43. N 21. P. 4147–4150. DOI: 10.1021/jo00415a036.
7. **Greif D., Pulst M., Weißenfels M.** Die Synthese von 2H-Thiopyranen aus β -Thioxoaldehyden. *Synthesis*. 1987. N 5. P. 456–460. DOI: 10.1055/s-1987-33432.
8. **Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.** Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. N 13. P. 3902–3909. DOI: 10.1021/ja00299a024.
9. **Dewar M.J.S., Yuan Y.C.** AM1 parameters for sulfur. *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. N 19. P. 3881–3890. DOI: 10.1021/ic00344a045.
10. **Solovyov M.E., Solovyov M.M.** Computer Chemistry. M.: SOLON-Press. 2005. 536 p. (in Russian).
11. **Soloviev M.E., Dmitriev K.E.** Computer modelling in chemistry. Yaroslavl: Izd-vo YAGTU, 2021. 256 p. (in Russian).
12. **Ovchinnikov K.L., Starostin M.V., Larionov N.N.** Quantum-chemical study of regioselectivity of Diels-Alder heteroreaction of α,β -unsaturated thiocarbonyl compounds with unsymmetrical dienophiles. *From chemistry to technology step by step*. 2021. V. 2. N 3. P. 56-60. DOI: 10.52957/27821900_2021_03_56 (in Russian).

Received 06.12.2021

Accepted 09.12.2021



TRANSFORMATION OF 5-HALOGEN-3-ARYL-2,1-BENZISOXAZOLES INTO QUINAZOLINES

A. D. Kotov, A. S. Kunichkina, I. K. Proskurina

A.D. Kotov, Doctor of Chemical Sciences, Professor; A.S. Kunichkina, Graduate Student; I.K. Proskurina, Candidate of Biological Sciences

Department of Chemistry, Theory and Methods of Teaching Chemistry, Yaroslavl State Pedagogical University named after K.D. Ushinsky, Respublikanskaya st., 108/1, Yaroslavl, Russia, 150000

E-mail: kotad@mail.ru

Keywords:

transformation, 5-halogen-3-aryl-2,1-benzisoxazoles, urotropin, 4-aryl-6-haloquinazolines

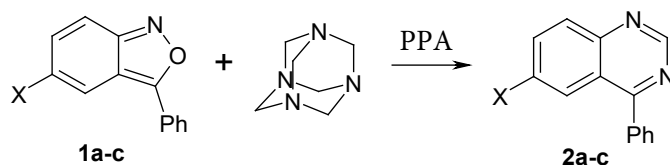
The article considers the new method of producing 4-aryl-6-haloquinazolines by transforming 5-halogen-3-aryl-2,1-benzisoxazoles by reacting them with urotropin in a polyphosphoric acid medium.

Introduction

Increasing interest of researchers to 2,1-benzisoxazoles is connected not only with their diverse biological activity [1, 2], but also with ability to act as versatile synthetics in fine organic synthesis, intermediates in production of monomers and bioactive substances [3-10].

The chemical transformations of 2,1-benzisoxazoles include both processes involving the preservation of the anthranilic cycle [13, 14] and reactions involving the opening of the heterocycle ring, often accompanied by annelation with other heterocyclic fragments [15, 16]. Thus the development of new methods for the transformation of 2,1-benzisoxazoles is very actual.

In order to study the reactivity and modification ways of 2,1-benzisoxazoles we investigated their interaction with urotropine. We discover the following scheme of 5-halogen-3-phenyl-2,1-benzisoxazoles reactions with urotropine in polyphosphoric acid medium leading to the formation of 4-phenyl-6-halogenquinazolines:



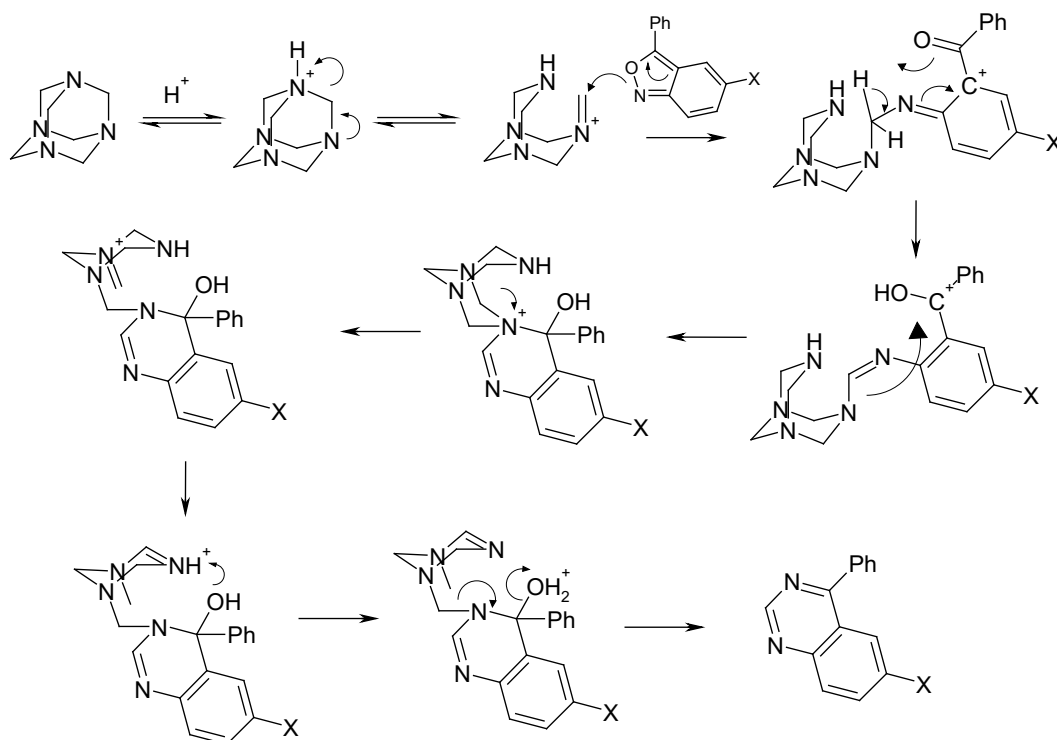
a - X=Cl; b - X=Br; c - X=I

The structures of the obtained compounds were confirmed by analysis methods and results of the previous experiments [17]. All the isolated products mass spectra differ from the mass spectra of the original 2,1-benzisoxazoles and agree with the structures of the 4-phenyl-6-halogenquinazolines. The main signals in the obtained compounds mass spectra correspond to the molecular ion and fragment of the $[M-Hal]^+$ fragment ion (m/z 205). We observed the absorption bands of C=N bonds in the region of $1664-1670\text{ cm}^{-1}$ in IR spectra. By ^1H NMR spectra only the signals of aromatic protons of quinazoline and phenyl fragments are present in the



region of 7.20-8.30 ppm. The integral values and nature of spin-spin interaction of proton signals in ^1H NMR spectra and the number of carbon atom signals in ^{13}C NMR spectra for the compounds obtained clearly indicate the formation of 4-phenyl-6-halogenquinazolines in the reaction. The resulting compounds belong to the class of quinazolines and their biological activity is widely studied [18].

The detailed mechanism of the reaction is not clear yet. But the probable conversion of 2,1-benzisoxazoles into quinazolines consists of the following sequence of steps:



Interaction with urotropine in PPA of some other derivatives of 2,1-benzisoxazole, such as 5-bromo-3-(4-chlorophenyl)-2,1-benzisoxazole, 5-chloro-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2,1-benzisoxazole, 5-[3'(3'-phenyl-2',1'-benzisoxazole-5'-iloxy)phenoxy]-3-phenyl-2,1-benzisoxazole, 3-phenyl-2,1-benzisoxazole-5-carbaldehyde, oxy-bis-3-phenyl-2,1-benzisoxazole, thio-bis-3-phenyl-2,1-benzisoxazole, proceeds not so definitely and leads to formation of alternative products, non-separable mixtures of substances or to separation of the starting compounds. The use of other solvents or acids instead of polyphosphoric acid also does not lead to the formation of the corresponding quinazolines.

Experimental part

We recorded IR spectra by apparatus Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR Spectrometer on a Universal ATR Sampling Accessory using Attenuation Total Reflection method (ATRM). NMR spectra were recorded on the apparatus Varian XL-400 for solutions in $\text{DMSO}-d_6$ at 25°C . Solvent residual proton signals in ^1H NMR (δ_{H} 2.50 m.d.) or in ^{13}C NMR (δ_{C} 39.5 m.d.) were the reference for the chemical shift readout, tetramethylsilane signal was used as the marker. Mass spectra were recorded on a Perkin Elmer Clarus 680 (GC) + Clarus SQ 8T (MS) chromatography mass spectrometer, using an ELITE-5ms 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm capillary



column. The sample was dissolved in DMF and injected into a 1 μ l manual chromatograph, flow division 1:30, $T_{\text{injector}} = 230\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$, carrier gas speed 1 ml/min, carrier gas helium (cp). The column was kept at a temperature between 200 and 220 $^{\circ}\text{C}$. The strength of the ionising shock was 70 eV. Elemental analysis was carried out on a Perkin Elmer 2400. The melting point was determined by Büchi M-560 melting point and boiling point apparatus.

The methodology of the compounds **2 (a-c)** synthesis. We add 5 mmol of urotropine to a solution of 1 mmol of compound **1 (a-c)** in 10 g polyphosphoric acid. We heated the reaction mixture at 80–100 $^{\circ}\text{C}$ for 4–8 h. The reaction was monitored by TLC on *Silufol UV-254* plates, eluent chloroform-methanol 10:1. The chromatograms were screened under UV light. At the end of the reaction, the flask contents were poured into a beaker with ten times the excess of iced water. The resulting crystalline precipitate was filtered off, recrystallised from ethyl alcohol and dried in air.

4-phenyl-6-chloroquinazoline (**2a**)

Grey powder 190 mg (79%), m.p. 124–127 $^{\circ}\text{C}$. IR (ν_{max} , cm^{-1}): 1668 (C=N), 1600 (Ar), 1536, MS (EI, 70 eV): m/z (%): 240 [M]⁺ (49), 239 [$M-H$]⁺ (100), 205 [$M-Cl$]⁺ (97), 177 [$M-Cl-N_2$]⁺ (16), 75 (21). ¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 7.59–7.63 (m, 3 H), 7.75–7.79 (m, 2H), 7.85–7.87 (m, 1 H), 8.07–8.13 (m, 2 H), 9.38 (c, 1 H). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 123.8, 125.9, 128.9, 130.0, 130.5, 130.7, 133.6, 134.8, 136.6, 149.6, 154.9, 167.9. Total, %: C, 69.63; H, 3.88; N, 11.61. C₁₄H₉ClN₂. Calculated, %: C, 69.86; H, 3.77; N, 11.64.

6-bromo-4-phenylquinazoline (**2b**)

Brownish powder 193 mg (68%), m.p. 129–132 $^{\circ}\text{C}$. IR (ν_{max} , cm^{-1}): 1670 (C=N), 1596 (Ar), 1520. MS (EI, 70 eV): m/z (%): 285 [M]⁺ (98), 205 [$M-Br$]⁺ (100), 177 [$M-Br-N_2$]⁺ (14), 75 (24). ¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 7.58–7.62 (m, 3H), 7.74–7.79 (m, 2H), 7.96–8.0 (m, 2H), 8.28 (d, 1H, $J=1.2$ Hz), 9.39 (s, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 121.7, 124.2, 128.9, 129.2, 129.9, 130.5, 130.7, 136.5, 137.3, 149.8, 154.9, 167.6. Total, %: C 58.88; H 3.28; N 9.86. C₁₄H₉BrN₂. Calculated, %: C, 58.97; H, 3.18; N, 9.82.

6-iodo-4-phenylquinazoline (**2c**)

Brownish powder 203 mg (61%), m.p. 125–128 $^{\circ}\text{C}$. IR (ν_{max} , cm^{-1}): 1664 (C=N), 1594 (Ar), 1531. MS (EI, 70 eV): m/z (%): 332 [M]⁺ (96), 205 [$M-I$]⁺ (100), 177 [$M-I-N_2$]⁺ (21), 151 [$M-I-N_2-C_2H_2$]⁺ (18), 128 (17), 75 (26). ¹H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 7.58–7.63 (m, 3H), 7.75–7.78 (m, 2H), 7.85(d, 1H, $J=8.8$ Hz), 8.15 (dd, 1H, $J=8.8$ Hz, $J=2.2$ Hz), 8.49 (d, 1H, $J=2.2$ Hz), 9.39 (s, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 93.3, 124.8, 129.0, 130.0, 130.5, 130.8, 135.9, 136.7, 142.6, 150.3, 155.1, 167.3. Total, %: C 50.76; H 2.84; N, 8.49. C₁₄H₉IN₂. Calculated, %: C 50.63; H 2.73; N 8.43.

References

1. Pantyukhin A.A., Pershina N.N., Balandina S.A., Aleksandrova G.A., Makhmudov R.R., Mikhailovskii A.G. Synthesis and analgesic and antimicrobial activity of 2-aryl cyclohexanones and 3-aryl-4,5,6,7-tetrahydro-2,1-benzisoxazoles. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2013. V. 47. N 4. P. 195–197. DOI: 10.1007/s11094-013-0925-2.



2. **Chaker A., Najahi E., Chatriant O., Valentin A., Téné N., Treilhou M., Chabchoub F., Nepveu F.** New 3-substituted-2,1-benzisoxazoles: Synthesis and antimicrobial activities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. V. 10. P. S2464-S2470. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.09.011.
3. **Tan P.W., Seayad J.** Advances in amide and thioamide assisted C(sp³)-H functionalization. *Tetrahedron Letters*. 2019. V. 60. N 50. P. 151338. DOI: 10.1016/j.tetlet.2019.151338.
4. **Li J., Tan E., Keller N., Chen Y.-H., Zehetmaier P.M., Jakowetz A.C., Bein T., Knochel P.** Cobalt-Catalyzed Electrophilic Aminations with Anthranils: An Expedient Route to Condensed Quinolines. *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. N 1. P. 98–103. DOI: 10.1021/jacs.8b11466.
5. **Kotov A.D., Proskurina I.K.** Antranils (2,1-benzisoxazoles) as aminating agents. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2019. V. 55. N 8. P. 698-700. DOI: 10.1007/s10593-019-02523-4.
6. **Xie F., Shen B., Li X.** Enantioselective Copper-Catalyzed Hydroamination of Vinylarenes with Anthranils. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 22. P. 7154-7157. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b03093.
7. **Kim S., Han S.H., Mishra N.K., Chun R., Jung Y.H., Kim H.S., Park J.S., Kim I.S.** Dual Role of Anthranils as Amination and Transient Directing Group Sources: Synthesis of 2-Acyl Acridines. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 13. P. 4010-4014. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01571.
8. **Sheng J., He R., Xue J., Wu C., Qiao J., Chen C.** Cu-Catalyzed π -Core Evolution of Benzoxadiazoles with Diaryliodonium Salts for Regioselective Synthesis of Phenazine Scaffolds. *Org. Lett.* 2018. V. 20. N 15. P. 4458-4461. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01748.
9. **Serrano J.L., Soeiro P.F., Reis M.A., Boto R.E.F., Silvestre S., Almeida P.** Synthesis and process optimization of symmetric and unsymmetric barbiturates C5-coupled with 2,1-benzisoxazoles. *Mol. Divers.* 2020. V. 24. N 1. P. 155–166. DOI: 10.1007/s11030-019-09937-4.
10. **Wang Y., Yu P., Ren Q., Jia F., Chen Y., Wu A.** Synthesis of 2,1-Benzisoxazole-Containing 1,2,3-Triazoles through Copper-Catalyzed Three-Component Domino Reactions of *o*-Bromoacetophenones, Aldehydes, and Sodium Azide. *J. Org. Chem.* 2020. V. 85. N 4. P. 2688–2696. DOI: 10.1021/acs.joc.9b02865.
11. **Begunov P.S., Sokolov A.A.** Method of the synthesis of 1,2,4,5-tetrakis(benzazol)benzoles. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. V. 2. N 3. P. 115-119. DOI: 10.52957/27821900_2021_03_115
12. **Kabanova M.V., Makarova E.S., Chirkova Z.V., Filimonov S.I.** Simplified method for obtaining 3-bromindol-5,6-dicarbonitrils from 1-hydroxindol-5,6-dicarbonitriles. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. V. 2. N 1. P. 111-115. DOI: 10.52957/27821900_2021_01_111.
13. **Bastrakov M.A., Fedorenko A.K., Starosotnikov A.M.** Synthesis of 6-R-isoxazolo[4,3-*b*]pyridines and their reactions with C-nucleophiles. *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. N 2. P. 394–397. DOI: 10.1007/s11172-020-2774-y.
14. **Ganzha V.V., Kotov A.D., Sokolov V.G., Orlov V.Y.** Direct amination of 5-halo-3-phenyl-2,1-benzisoxazoles. *Russ. J. Org. Chem.* 2006. V. 42. N 8. P. 1248–1249. DOI: 10.1134/S107042800608029X.
15. **Orlov V.Y., Ganzha V.V., Kotov A.D., Sokolov V.G.** Synthesis of nitroacridinones from 2,1-benzisoxazole derivatives. *Russ. J. Org. Chem.* 2007. V. 43. N 10. P. 1502–1507. DOI: 10.1134/S1070428007100168 (in Russian).
16. **Lei X., Gao M., Tang Y.** Rh(II)-Catalyzed Transannulation of N-Sulfonyl-1,2,3-Triazoles with 2,1-Benzisoxazoles or 1,2-Benzisoxazoles. *Org. Lett.* 2016. V. 18. N 19. P. 4990–4993. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02454.
17. **Dabiri M., Salehi P., Bahramnejad M.** Ecofriendly and Efficient One-Pot Procedure for the Synthesis of Quinazoline Derivatives Catalyzed by an Acidic Ionic Liquid Under Aerobic Oxidation Conditions. *Synthetic Communications*. 2010. V. 40. N 21. P. 3214-3225. DOI: 10.1080/00397910903395250.
18. **Awad M.K., Abdel-Aal M.F., Atlam F.M., Hekal H.A.** Molecular docking, molecular modeling, vibrational and biological studies of some new heterocyclic α -aminophosphonates. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2019. V. 206. P. 78–88. DOI: 10.1016/j.saa.2018.07.083.

Received 29.11.2021

Accepted 09.12.2021



THE ROLE OF CHEMICAL PROCESSES IN THE TECHNOLOGICAL TREATMENT OF GALLIUM ARSENIDE UNDER CONDITIONS OF LOW-TEMPERATURE NON-EQUILIBRIUM PLASMA REDUCED PRESSURE IN CHLORINE

D. V. Sitanov

Sitanov D.V., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Department of Technology of Electronic Materials and Devices, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: sitanov@isuct.ru

Keywords: process, stages, etching, concentration, particles, recombination, plasma

The article considers the basic processes occurring in a laboratory reactor during plasmachemical treatment of gallium arsenide (GaAs) in chlorine plasma. The treatment of GaAs has a significant influence both on etching processes of semiconductor material and on the formation of the stationary concentration of chlorine in the reactor. The chlorine atoms act as the main chemically active particle (CAP) in etching GaAs. Along with the processes of chlorine atom formation we deal with the physical processes of their heterogeneous recombination on the inner surface of the glass reactor and on GaAs samples. The work demonstrates experimentally the exaggeration of the rate constants of interaction of chlorine atoms with GaAs without taking into account the stages of heterogeneous recombination of chlorine atoms on the surfaces bounding the plasma zone. We carry out gallium arsenide etching in a flow reactor at low plasma gas flow rates and the constant total pressure. In order to study the diagnostic purposes and experimental determination of rate constants of target processes of chemical and heterogeneous CAP recombination directly in the zone of the positive column of the glow discharge in chlorine we use a relaxation pulse technique.

Introduction

The chemical industry reached the high levels in use, modification and processing of a wide variety of raw materials. Materials industries form a raw materials supply system, while the textile industry provided the market with goods for public consumption. Moreover, pre-programmed products are gaining the market share. There emerging the materials changing their characteristics in response to external parameters. Electronic devices combining various means of communication and modern technologies are appearing. It is possible through the combined efforts of different sciences: physics, mathematics, cybernetics and chemistry. And chemistry and chemical technology are the general items for creation of new materials and technologies. The nanotechnologies are impossible without the chemical aspect of materials production using the principles of self-organization and assembly as a fundamental aspect of innovative development.



Problem statement and description of the experimental plant

GaAs is a prospective material for micro- and nanoelectronics products. It uses not only for microwave chips based on it but also for various sensors and transducers in various fields [1, 2]. The properties of these devices are directly depending on GaAs processing regimes. The etching process is the most important one. The precision etching of crystalline materials such as gallium arsenide is often carried out in plasma-chemical reactors. It is a process of high quality and accuracy because of the large number of process parameters. It is important to set the discharge current, pressure and flow of the plasma gas (in our case chlorine or its mixtures with inert or molecular gases) and the temperature of the sample and gas mixture correctly. Optimization of each of the parameters is a special research. We set the parameters as follows: pressure $p = 100$ Pa, discharge current $I = 11$ mA, flow rate of plasma-forming mixture $q = 1.3$ cm³/s. The sample temperature varied in the range $T = 300$ – 600 K. The selected parameter values are the most commonly used for plants of this type. Moreover, fixing the parameters at a constant level made possible to study the kinetics of recombination processes without taking into account the additional degrees of freedom of the system.

In chlorine plasma the main etching particles of gallium arsenide are chlorine atoms and molecules [3]. The source of the chlorine molecules is the plasma gas itself. It is produced directly in the vacuum section of the plant by the decomposition of the calcined CuCl₂ salt. Table 1. Processes influenced on the formation of atoms.

Table 1. Processes of formation and death of chlorine atoms in a reduced pressure discharge in the presence of GaAs samples

| № | Process | Process scheme | Threshold energy; process rate constant |
|---|--|---|---|
| Processes of the chlorine atom formation: | | | |
| 1 | Dissociation of chlorine molecules by electron impact | $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl} + e$ | 2.5 eV |
| 2 | Dissociative electron attachment to chlorine molecules | $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^-$ | 2.5 eV |
| 3 | Dissociative ionization of Cl ₂ | $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^+ + 2e$ | 15.7 eV |
| 4 | Ionization of chlorine molecules followed by ion-ion recombination | $\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}_2^+ + 2e$ | 11.50 eV |
| 5 | Ion-ion recombination | $\text{Cl}_2^+ + \text{Cl}^- \rightarrow 3\text{Cl}$ | $(5-10) \cdot 10^{-8}$ cm ³ /s |
| 6 | Electron detachment from the negative chlorine ion | $\text{Cl}^- + e \rightarrow \text{Cl} + 2e$ | 3.4 eV |
| Chlorine atom death processes: | | | |
| 7 | Heterogeneous recombination of atoms on the reactor wall | $\text{Cl} \xrightarrow{\text{cr.}} 1/2 \text{Cl}_2$ | ~ 10 s ⁻¹ |
| 8 | Volumetric (homogeneous) recombination | $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2$ | 10^{-31} – 10^{-33} cm ⁶ s ⁻¹ |
| 9 | Heterogeneous recombination on a GaAs sample | $\text{Cl} \xrightarrow{\text{GaAs}} 1/2 \text{Cl}_2$ | 10–500 s ⁻¹ |
| 10 | Atomic chemical reaction with GaAs | $\text{Cl} + \text{GaAs} \rightarrow \text{gallium chlorides}$ | - |
| 11 | Molecular chemical reaction with GaAs | $\text{Cl}_2 + \text{GaAs} \rightarrow \text{gallium chlorides}$ | - |



Under low-pressure gas discharge conditions, the concentration of chlorine atoms can reach 10^{16} cm^{-3} [4]. This level of atom concentration is a result of the processes of their formation and death (recombination) (see Table 1), including chemical interaction with GaAs. In order to assess the contribution of processes 7 and 9 compared to the target etch process 10 (see Table 1) we used samples of unilaterally ground gallium arsenide plates. We do not consider the death of atoms in the bulk (process 9) because of its low probability under reduced pressure conditions.

The assessment of the various chlorine atom recombination processes is relevant due to the priority technological approaches to atomic level material processing (precision surface finishing). The uncontrolled consumption of CAP becomes an important aspect of recombination. The surface recombination (a process without a chemical reaction) in conjunction with ion fluxes to the surface confining the plasma zone can regulate the number of active centres on the surface of the treated material. Fig. 1. A vacuum diagram of the experimental plant.

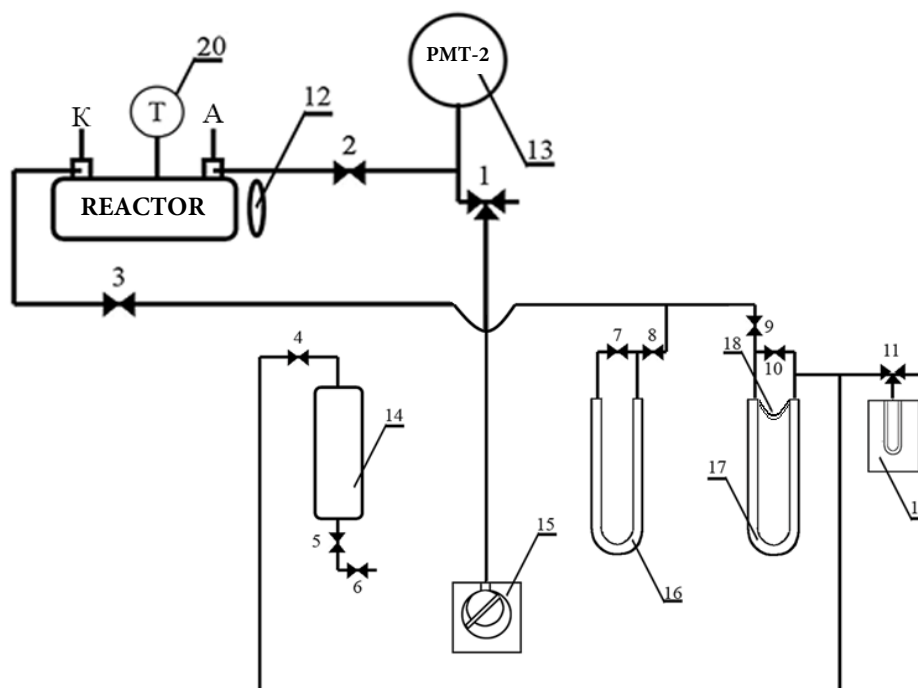


Fig. 1. Diagram of the vacuum part of the experimental plant: 1-11 two- and three-way vacuum cocks; 12 - split flange connection for loading samples into the reactor; 13 - gauge lamp PMT-2; 14 - cylinder for plasma gas; 15 - forevacuum pump VN-461; 16 - U-shaped oil pressure gauge; 17 - U-shaped oil rheometer for measuring gas flow rate; 18 - calibrated capillary for monitoring gas flow rate; 19 - heater for heating an ampoule with CuCl_2 to produce pure chlorine; 20 - temperature measuring sensor

We placed the GaAs sample on the inner wall of the reactor. A FLUKE 289 universal temperature meter, fitted with a calibrated thermocouple uses to measure the temperature of the sample. We measure the temperature on the outside of the reactor. The reactor placed in a resistance-type thermostat. In measuring the temperature of the samples, we assumed the temperature of the outer wall of the reactor is not significantly different from that of the inner wall [5]. The reactor was made of P-49 glass. The wall thickness is 0.65 mm. In order to study recombination processes in plasma we used relaxation pulse method (RPM) along with emission spectroscopy (ES) (to determine the rate constant of chemical interaction of chlorine atoms



with GaAs) and absorption spectroscopy (AS) (to determine the rate constant of wall recombination of chlorine atoms - processes 7 and 9, Table 1). Discussion of the methodological issues of implementing this methodology [6]. The total reactor load with gallium arsenide did not exceed 20%. It was necessary to eliminate the influence of the interaction products of GaAs with chlorine on the electrophysical parameters of the plasma.

During the experiments, especially at low temperatures when the volatility of the products of interaction between GaAs and chlorine was quite low, the surface of the sample could become contaminated with chlorides. This fact had to be taken into account in planning the experiments. Therefore, the time of each experiment lasted no longer than 10 sec. During this time at all temperatures the chloride contamination of the sample was minimal. Nevertheless, each batch of experiments started with the cleaning of the inner wall of the reactor and the samples. In order to dry the glass reactor we cleaned it with hydrofluoric acid, then with distilled water and finally with acetone. The criterion for the reactor inner wall cleanliness was the stable reproduction of the rate constant for the process of heterogeneous recombination (k_r^g) of chlorine atoms on molybdenum glass at a level $k_r^g = 10\text{--}14 \text{ s}^{-1}$ (process probability $\gamma_r^g = 8\text{--}10^{-4}$) at room temperature [7].

Results and discussion

The chlorine plasma as a rather simple plasma-forming medium. It allows us to study the processes of heterogeneous recombination of chlorine atoms and chemical interaction of chlorine atoms with different samples, including GaAs during the pause between current pulses. Chlorine atoms expended in the formation of interaction products (chlorides), providing the etching process. The higher the concentration of chlorine atoms in the reactor, the higher both the process speed 10 and the efficiency of the plasma treatment of materials. The chlorine atoms produced during discharge combustion (processes 1-6) and reached stationary concentration during 0.3-0.7 sec. On the contrary, processes 7-9 are non-target ones, as their only result is loss (recombination) of chlorine atoms with formation of initial Cl_2 molecule. Thus, plasma chemical treatment of GaAs will only be effective if the contribution of processes 7-9 is small.

The contribution of each of the above recombination processes considered by the processing experimental kinetic dependences (time dependences of changes in the concentration of chlorine atoms or molecules). We obtained them during the implementation of RPM, using emission and absorption spectroscopy. The rate constant is a quantitative measure of process efficiency. In our work process 10 diagnosed by the emission of atomic chlorine at the leading edge of the current pulse (emission wavelength 452.6 nm, transition $5p^2 p_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 p_{3/2}$). We obtained spectral kinetic relationships reflecting the time course of the chlorine atom concentration in the reactor by processing a series of experiments (RPM and ES). If the heterogeneous recombination of chlorine atoms on the surfaces confining the plasma zone were negligible, the constant obtained by treating this kinetic relationship corresponded to the dynamics of the process 10. In order to identify the efficiency of heterogeneous recombination, we also ignited the discharge in pulsed mode, realizing RPM, but together with AC.

The experimental dependencies of the radiation intensity of atomic chlorine were linearized in coordinates:



$$\ln(I_0 / I) = f(t), \quad (1)$$

where I_0 and I are the relative intensities of Cl (452.6 nm), t is time.

The dependence described the normalized intensity of the I_{tr} radiation passed through the plasma reactor by the DDS-30 lamp.

$$I_{tr} = 1 - e^{-k_r t}, \quad (2)$$

where k_r is the rate constant of the process of heterogeneous recombination of atoms in a chlorine plasma.

The rate constant of the process described by equation (1) is the tangent of the slope of this experimental relationship.

The probability of processes of heterogeneous recombination of chlorine atoms on GaAs and on the glass wall of the reactor is different. Two processes, 7 and 9, respectively (see Table 1) described the heterogeneous stage of recombination of chlorine atoms on the materials limiting the plasma zone. We consider both these two processes by means of a balance equation written for the positive column zone of the glow discharge in chlorine in the pause between current pulses:

$$k_r^g S_\Sigma = k_r^g(\text{GaAs}) \cdot S(\text{GaAs}) + k_r^g(\text{Gl}) \cdot S(\text{Gl}), \quad (3)$$

where k_r^g - is experimentally fixed rate constant of process of heterogeneous recombination of chlorine atoms on materials, limiting plasma zone; S_Σ - is area of internal surface of reactor within positive column of glow discharge (301.44 cm²; $k_r^g(\text{GaAs})$ and $k_r^g(\text{Gl})$ - are rate constants of processes of heterogeneous recombination of chlorine atoms on gallium arsenide and glass respectively; $S(\text{GaAs})$ and $S(\text{Gl})$ - are accordingly total areas of gallium arsenide samples, placed in the zone of positive column of discharge, and internal surface area of reactor not occupied by GaAs samples: $S(\text{Gl}) = S_\Sigma - S(\text{GaAs})$.

We obtain the calculated data from equation (3) for the rate constant of heterogeneous recombination of chlorine atoms on gallium arsenide:

$$k_r^g(\text{GaAs}) = \frac{k_r^g S_\Sigma - k_r^g(\text{Gl}) S(\text{Gl})}{S(\text{GaAs})}. \quad (4)$$

According to the work, the rate constant of the process of heterogeneous recombination of chlorine atoms on the glass wall of the reactor is practically independent of temperature and remains constant over a wide temperature range (325–600 K). Thus, we can neglect by its temperature dependence and considered constant over the entire temperature range investigated ($k_r^g(\text{Gl}) = 14 \text{ s}^{-1}$). In contrast, we can observe this dependence for monocrystalline gallium arsenide. We obtained it from experimental data (*PIM* and *AC*) and using calculations of equation (4). Fig. 2 shows the results.

The constants we obtained increase over the whole temperature range investigated, although in some works there is a decrease in the probabilities of chemical (heterogeneous recombination) of atoms (radicals) with increasing temperature [8-10]. This fact is explained by the conditions of the experiment. Thus, the methodology for identifying the probabilities of heterogeneous processes involves investigations in the afterglow zone of the discharge. Under these conditions, interaction products (e.g. chlorides in the case of chlorine or chlorine-containing plasma-forming media) form on the surface of the samples as the temperature increases. In our experiments, we placed the sample in the zone of the positive column of the low-pressure glow



discharge. It purified by ion streams intensely bombarding the GaAs surface. We recorded the formation of products on the surface of the sample to be treated (the volatility of gallium chloride is not the same at different temperatures). In order to prevent the influence of products of plasma chemical interaction between GaAs and chlorine, at each batch of experiments we subjected the samples to multistage cleaning consisting of their dispersion washing in distilled water and sequential treatment in orthoxylene and acetone followed by drying at a temperature of not 45–65 °C.

It allows us to determine process rate constants directly for pure GaAs surfaces. In our opinion, it is more relevant for the purposes of material processing at the micro- and nanoscale.

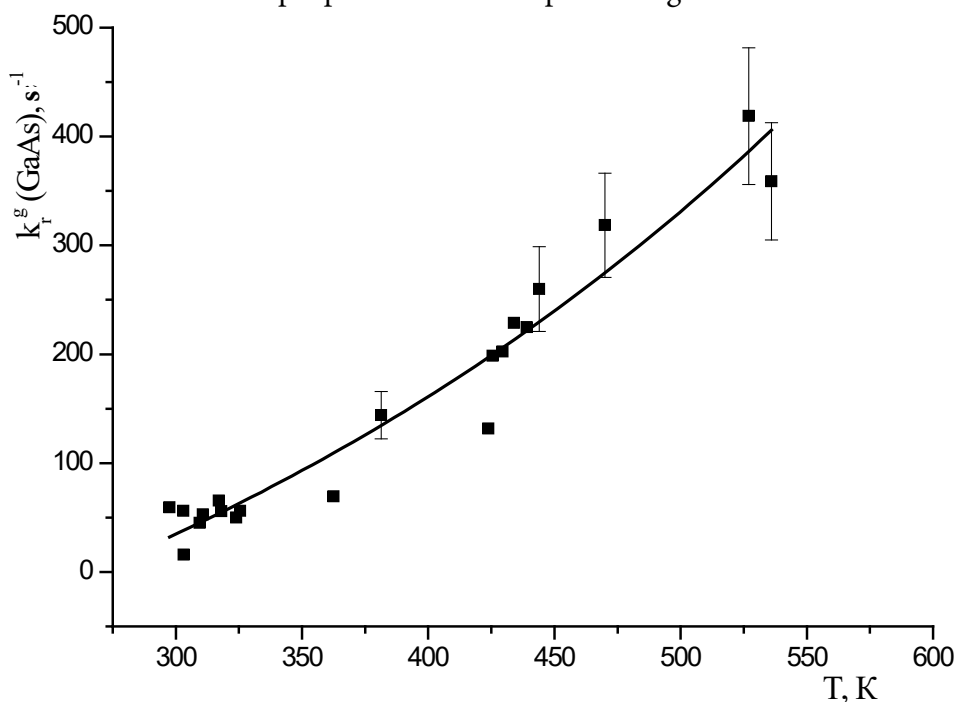


Fig. 2. Temperature dependence of the rate constant for heterogeneous recombination of chlorine atoms on gallium arsenide

By Fig. 2, the data correspond to the values of rate constants of processes of heterogeneous recombination of chlorine atoms on GaAs taking into account the partial loading of the reactor with the investigated samples. But a detailed examination of the kinetic scheme of the process has led us to suggest that these data may be exaggerated. The RPM methodology together with AC does not take into account the change of concentration of chlorine molecules. It can occur not only due to processes 7 and 9 (heterogeneous recombination) and due to process 11 (interaction of Cl_2 with GaAs). It is impossible to separate these processes directly within RPM, so we proposed the following solution to this problem. We created such conditions in the discharge. So, during the discharge combustion, practically all the molecular chlorine dissociated to form atoms. We can achieve these conditions by introducing oxygen into the discharge zone. For example, [11] shows the degree of dissociation of Cl_2 in a mixture of chlorine and oxygen in equal ratios by changing the electrophysical parameters of the plasma increases up to 95%. Thus, in chlorine-oxygen plasma the process 11 will not affect the obtained absolute values of rate constants of processes of heterogeneous recombination of chlorine atoms on the surfaces bounding the plasma zone. Fig. 3 correlates with these data.

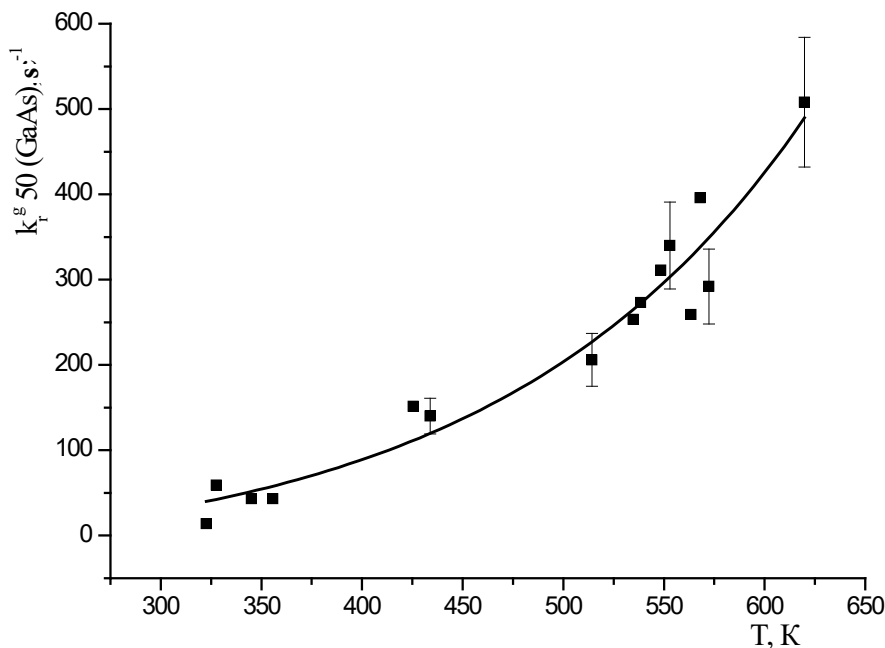


Fig. 3. Temperature dependence of rate constant for heterogeneous recombination of chlorine atoms on gallium arsenide in a chlorine-oxygen mixture in the ratio 50% Cl_2 to 50% O_2 in the plasma-forming mixture

Comparison of the results shown in Fig. 3 and 4 suggest the temperature dependence of the rate constant for the process of heterogeneous recombination of chlorine atoms on gallium arsenide in a plasma chlorine-oxygen mixture gives more accurate data with respect to process 9. These data allows us to define the rate constant of the chemical interaction of GaAs with atomic chlorine. For this purpose we use RPM in conjunction with ES as the variation of the pulse technique. It is sensitive only to changes in the concentration of atomic chlorine.

In order to obtain spectral kinetic dependences of chemical interaction processes of chlorine atoms with GaAs we use the approach with useful signal accumulation for decreasing the signal/noise ratio.

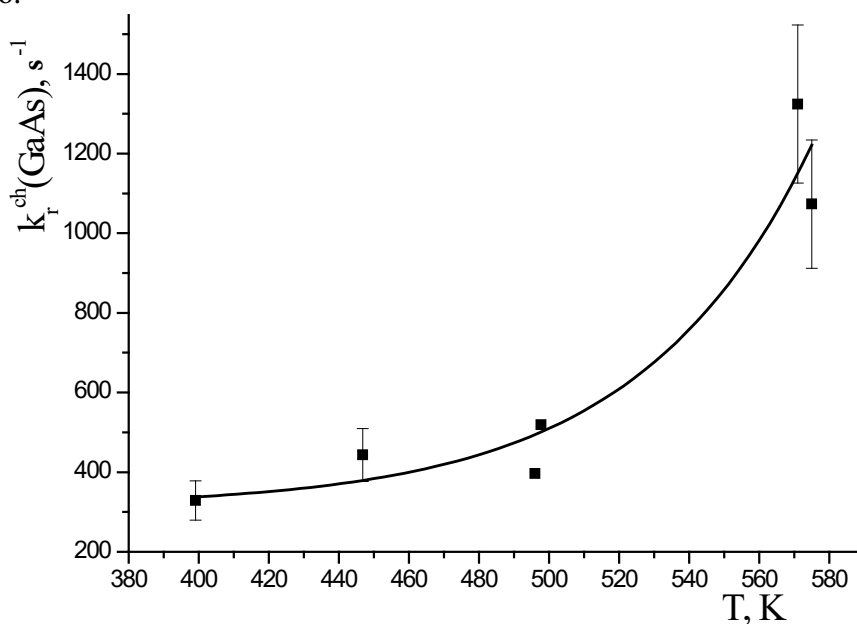


Fig. 4. Temperature dependence of the rate constant of the chemical interaction of chlorine atoms with gallium arsenide



Conclusion and recommendations

The work quantifies the processes occurring in chlorine plasma during the treatment of gallium arsenide. We obtained independently the rate constants of processes of heterogeneous recombination (death) of chlorine atoms on surfaces limiting plasma zone and chemical interaction of atomic chlorine with GaAs. The data derived from independent experiments. The samples to be treated were placed directly in the plasma zone. It allows us to obtain the experimental data for sample surfaces not contaminated by products of gallium arsenide interaction with chlorine. The results of the work can be applied for the formulation of process routes using plasma chemical treatment of gallium arsenide and for purposes of mathematical modelling, usually preceding expensive experiments with samples containing rare-earth elements.

References

1. Zhang B., Wang D., Tang J., Wang X., Wei Z., Nie Z., Wang B., Zhang J., Xing G., Zhang W. Ultrafast carrier relaxation dynamics of photoexcited GaAs and GaAs/AlGaAs nanowire array. *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. V. 22. N 44. P. 25819-25826. DOI: 10.1039/d0cp04250a.
2. Galiev G.B., Klimov E.A., Pushkarev S.S., Klochkov A.N., Zaitsev A.A. Study of the surface morphology, electrophysical characteristics, and photoluminescence spectra of GaAs epitaxial films on GaAs (110) substrates. *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. N 7. P. 877-884. DOI: 10.21883/OS.2020.07.49556.18-20.
3. Pivovarenok S.A., Dunayev A.V., Efremov A.M., Svetstov V.I. Plasma etching nanosized GaAs in chlorine and chloride. *Nanotekhnika*. 2011. N 1 (25). P. 69-71. (in Russian)
4. Sitanov D.V., Efremov A.M., Svetstov V.I. Dissociation of chlorine molecules in a glow discharge plasma in mixtures with argon, oxygen, and nitrogen. *High Energy Chemistry*. 1998. V. 32. N 2. P. 123-126.
5. Pivovarenok S.A., Murin D.B., Sitanov D.V. Effect of a mixture's composition on the electrophysical parameters and emission spectra of hydrogen chloride plasma with chlorine and helium. *Russian Microelectronics*. 2021. V. 50. N 1. C. 39-44. DOI: 10.31857/S0544126920060095.
6. Sitanov D.V., Pivovarenok S.A. Kinetics of atomic recombination on silicon samples in chlorine plasma. *Plasma Physics Reports*. 2018. V. 44. N 8. P. 713-722. DOI: 10.1134/S0367292118080085.
7. Curley G.A., Gatilova L., Guilet S., Bouchoule S., Gogna G.S., Sirse N., Karkari S., Booth J.P. Surface loss rates of H and Cl radicals in an inductively coupled plasma etcher derived from time-resolved electron density and optical emission measurements. *J. Vac. Sci. Technol.* 2010. V. 28. N 2. P. 360-372. DOI: 10.1116/1.3330766.
8. Luc Stafford, Joydeep Guha, Rohit Khare, Stefano Mattei, Olivier Boudreault, Boris Clain, Vincent M. Donnelly. Experimental and modeling study of O and Cl atoms surface recombination reactions in O₂ and Cl₂ plasmas. *Pure Appl. Chem.* 2010. V. 82. N 6. P. 1301-1315. DOI:10.1351/PAC-CON-09-11-02.
9. Rhallabi A., Chanson R., Landesman J.-P., Cardinaud C., Fernandez M.-C. Atomic scale study of INP etching by Cl₂-Ar ICP plasma discharge. *The European Physical Journal. Applied Physics*. 2011. V. 53. N 3. P. 33606.
10. Efremov A.M., Betelin V.B., Kwon K.Ho., Snegirev D.G. Plasma parameters and kinetics of active species in HBr + Cl₂ + O₂ gas mixture. *ChemChemTech*. 2019. V. 62. N 7. P. 72-79. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5947.
11. Skorodumov A.E., Sitanov D.V., Svetstov V.I. Use of optical emission spectroscopy for determining the number concentration of chlorine atoms in a chlorine-oxygen plasma. *High Energy Chemistry*. 2000. V. 34. N 5. P. 331-333. DOI: 10.1007/BF02762688.

Received 28.11.2021

Accepted 09.12.2021



NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC O-, AND S-NUCLEOPHILES IN REACTIONS WITH 4-NITROPHTHALONITRILE AND 4-BROMO-5-NITROPHTHALONITRILE

I. G. Abramov, V. L. Baklagin, E. S. Makarova, D. E. Kleikova

Abramov I.G., Doctor of Chemical Sciences, Professor; Makarova E.S., Assistant, Postgraduate; Baklagin V.L., Engineer, Postgraduate; Kleikova D.E., Student
Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, Russia, 150023
E-mail: abramovig@ystu.ru

Keywords:

4-nitrophthalonitrile, 4-bromo-5-nitrophthalonitrile, activated aromatic nucleophilic substitution, substituted ortho-dicarbonitriles, heterocyclic phenols, heterocyclic thiols

Authors developed a new method for the synthesis of mono- and disubstituted ortho-dicarbonitriles containing 5- and 6-membered heterocyclic moieties based on the S_NAr -reaction between 4-nitrophthalonitrile, 4-bromo-5-nitrophthalonitrile and phenols (thiols) containing various heterocyclic systems.

The activated aromatic nucleophilic substitution reaction (S_NAr reaction) is one of the most widespread and well studied by chemists [1]. Many examples of halogen atom and/or nitro group substitution reactions in electron acceptor group-activated aromatic systems under the action of mono- and bifunctional O-, S-, N-nucleophiles have been described in the scientific literature [2-6].

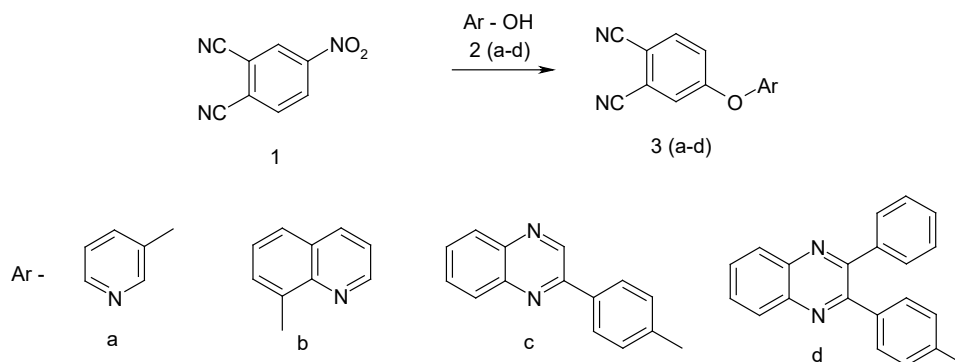
The substituted ortho-dicarbonitriles are precursors for phthalocyanines [7-9], hexazocyanes [10] and some other compounds containing anhydride, imide, isoindoline and tetrazole fragments, which are widely used in production of dyes, polyetherimides, pharmaceuticals and biologically active compounds [11-17].

This work shows the new possibilities of this reaction, exemplified by the interaction of 4-nitrophthalonitrile and 4-bromo-5-nitrophthalonitrile with a number of nitrogen-bearing heterocyclic O-, and S-nucleophiles. The resulting compounds are new and have never been referenced before. Both of these substrates contain a large number of electron acceptor groups. According to many papers [1], such configuration of substituents in the benzene ring reduces the electron density in the considered aromatic substrate systems and facilitates the nucleophilic attack by proton-donor nucleophiles on the carbon atoms connected with nucleofugal groups and results to the formation of relatively stable intermediates.

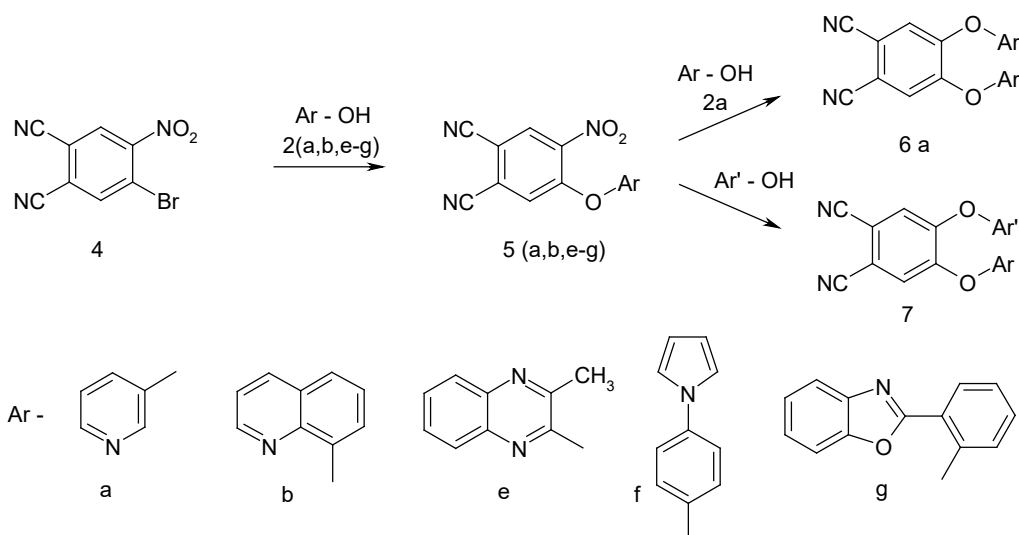
We have used two approaches to carry out the reactions of 4-nitrophthalonitrile **1** with O- and S-nucleophiles. We obtained the best results by the reaction in anhydrous DMF for strongly acidic phenols **2a** containing electron acceptor substituents. For weak acidic reagents **2 (b-d)** it is better to use the binary solvent DMF-H₂O. In both cases, K₂CO₃ was used as the deprotonating agent in the presence of which the reactive nucleophilic complex was generated



in situ, as it is available and provides a comparatively high speed of the process. The reaction of 4-nitrophthalonitrile with thiophenols is proceeding easier [18].



4-bromo-5-nitrophthalonitrile is more reactive than 4-nitrophthalonitrile **1** in the S_NAr reaction due to the high mobility of the bromine atom. It was confirmed by the reaction with pyridine-3-ol **2a**, quinoline-8-ol **2b** and other **2(e-g)**. The bromine substitution reaction with heterocyclic *O*-nucleophiles **2(a, b, e-g)** proceeded successfully in anhydrous DMF at room temperature and gave good yield of monosubstitution products **5(a, b, e-g)**.

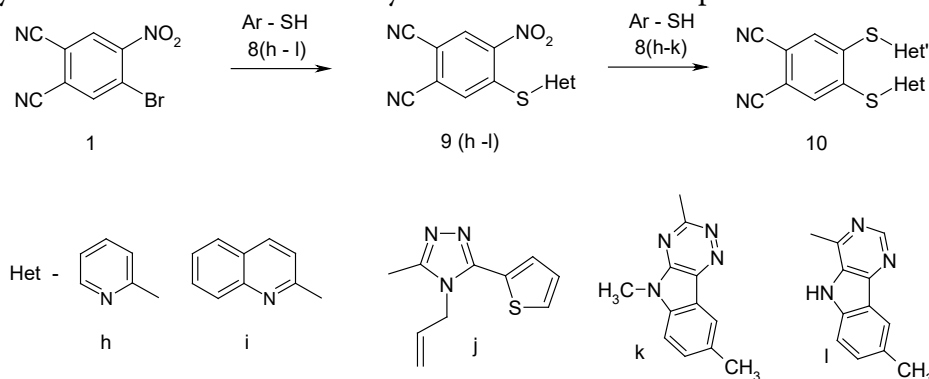


The synthesized 4-heteroxy-5-nitrophthalonitriles **5(a, b, e-g)** contain the activated nitro group, which at higher temperature can also enter into nucleophilic substitution reactions to form the corresponding symmetrical dihydroxyphthalonitriles, e.g. **6a** or any other asymmetrical combination of substituents in product **7**. In order to achieve this, it is sufficient to add equimolar quantities of the respective phenol and potassium carbonate to the reaction mixture at the end of the reaction and continue stirring at a higher temperature.

We use various substituted heterocyclic compounds containing the mercapto group **8(h-l)** as a reagent generating *in situ* *S*-nucleophile for the bromine atom substitution reaction in 4-bromo-5-nitrophthalonitrile. During S_NAr -reactions in the **4-bromo-5-nitrophthalonitrile** the bromine atom is substituted first to form the corresponding 4-heteryl-5-nitrothiophthalonitriles **9(h-k)**. This reaction proceeded within a few minute in the binary solvent DMF- H_2O at room temperature. The yield of the target products was 79–93%.

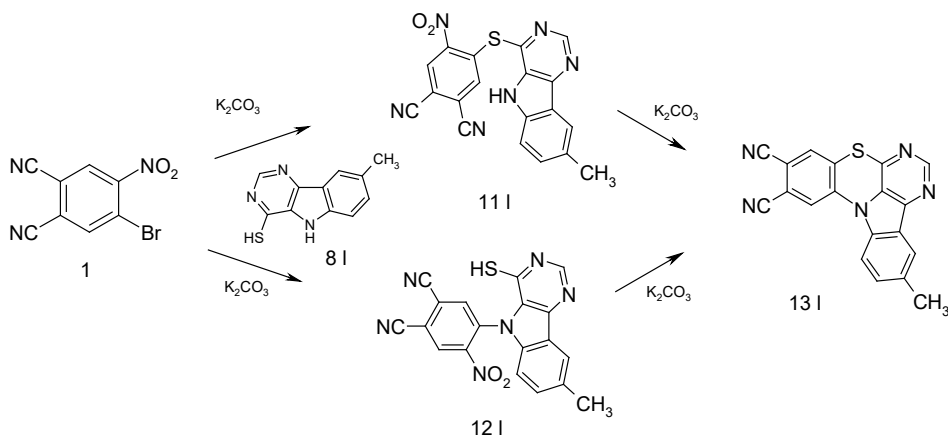


We could not obtain a pure monosubstitution product **9l** using as a reagent 8-methyl-5H-pyrimido[5,4-*b*] indole-4-thiol **8l**, containing two reactive *S*- and *N*-nucleophilic centres. It depends on the molecule of compound **8l** after deprotonation both reaction centres (thiol and imine) under selected reaction conditions are able to react with 4-bromo-5-nitrophthalonitrile **1** by S_NAr and substitute the bromine atom. According to 1H NMR spectroscopy, the product isolated after the reaction contained a mixture of two compounds **11l** and **12l** in the ratio 1 : 3 clearly confirms the different activity of the *S*- and *N*-nucleophilic centres.



The disadvantage of this reaction can be successfully overcome if the final product of the synthesis is to obtain the product of the disassembly - 3-methyl-8-thia-5,7-12b-triazabenz[a]aceantrilene-10,11-dicarbonitrile **13l**.

When the reaction was carried out at a higher temperature and with twice the potassium carbonate redundancy, the deprotonation of the thiol and imine groups **8l** took place at the very beginning to form the corresponding *S*- and *N*-nucleophilic centres *in situ*. At the first stage of synthesis these reagents acting with different rates into heterophase intermolecular nucleophilic substitution reaction of bromine atom in 4-bromo-5-nitrophthalonitrile formed monosubstitution products **11l** and **12l** respectively. These newly obtained compounds contained a sufficiently mobile nitro group, which was intramolecularly attacked by the reaction centre remaining in the reagent (second stage), leading to the closure of the cycle and the formation of the thiazine system. Under the chosen conditions, the transformation of compound **11l** to **13l** could proceed via an intramolecular anionotropic Smiles' rearrangement similar to described in [19]. The advantage of this synthesis is the target compound **13l** has the same structure no matter of direction of the reaction. The product **13l** formed during the reaction was slightly soluble in DMF and precipitated out of the reaction mixture, which did not require additional purification.





Thus, using 4-nitrophthalonitrile, 4-bromo-5-nitrophthalonitrile, 4-bromo-5-nitrophthalonitrile and various monofunctional *O*-, *S*-heterocyclic nucleophiles it becomes possible to synthesise a wide range of *ortho*-dicarbonitriles containing versatile 5- and 6-membered heterocyclic systems, not referenced before.

Experimental part

IR spectra were recorded on a Perkin Elmer RX-1 FT-IR spectrometer at 700–4000 cm^{-1} (suspended in Vaseline oil).

^1H NMR spectra were recorded on Bruker DRX-500 for 5% solutions of samples in DMSO-d_6 at 30 °C. The signals of residual solvent protons in proton spectra ($\delta\delta_{\text{H}}$ 2.50 ppm) or DMSO-d_6 signal in carbon spectra ($\delta\delta_{\text{C}}$ 39.5 ppm) were used as references for chemical shifts.

Elemental analyses were carried out on a Hewlett-Packard HP-85B C, H, N-analyser.

We prepare **4-nitrophthalonitrile 1** and **4-bromo-5-nitrophthalonitrile** according to this procedure [2].

Heterocyclic phenols, thiols as well as other reagents and solvents are commercially available.

4-(Pyridine-3-yloxy)phthalonitrile 3a. A flask equipped with stirrer, reflux condenser and thermometer was filled with 1.73 g (0.01 mol) of 4-nitrophthalonitrile **1**, (0.01 mol) pyridine-3-ol **2a**, 1.56 g (0.01 mol) K_2CO_3 and 30 cm^3 DMF. The reaction mixture was stirred at 80–95 °C for 1.5 h, then cooled to 5–10 °C and poured into 100 cm^3 of cold water. The resulting precipitate was filtered off, washed with water ($3 \times 50 \text{ cm}^3$) and dried at 70 °C. The yield of target product was 76% of the theory.

4-Hetheryloxyphthalonitriles 3(b-d), 4-heteryloxy-5-nitrophthalonitriles 5(a-g), 4-heterylthio-5-nitrophthalonitriles 9(h-k) (general methodology). We put 0.01 mole of 4-nitrophthalonitrile **1** (bromo-5-nitrophthalonitrile **4**), 0.01 mole of phenol (thiol) **2(a-g)**, **8(h-k)** and 30 cm^3 of DMF into a flask equipped with stirrer, reflux condenser and thermometer. After dissolving the reagents under vigorous stirring of reaction mixture, we add a solution of 1.56 g (0.01 mol) K_2CO_3 in 10 cm^3 of water. In presence of 4-nitrophthalonitrile we stir the mixture at 60–90 °C for 0.5–1.5 h. Using of bromo-5-nitrophthalonitrile allows the reaction proceeding without heating. The reaction mixture was only stirred at room temperature for 0.5 h. At the end of the reaction the both contents of the flask were cooled down to 5–10 °C. The precipitate was filtered off, washed with 2-propanol (50 cm^3), water ($3 \times 50 \text{ cm}^3$) and dried at 70 °C. The yield of the target products was 78–93%.

4,5-bis-(pyridine-3-yloxy)phthalonitrile 6a. A flask equipped with stirrer, reflux condenser and thermometer was filled with 2.52 g (0.01 mol) of bromo-5-nitrophthalonitrile **4**, 1.9 g (0.02 mol) pyridine-3-ol **2a**, 3.12 g (0.01 mol) K_2CO_3 and 30 cm^3 DMF. The reaction mixture was stirred at 90–95 °C for 1.5 h, then cooled to 5–10 °C and poured into 100 cm^3 of cold water. The resulting precipitate was filtered off, washed with water ($3 \times 50 \text{ cm}^3$) and dried at 70 °C. The yield of the target products was 78–80%.

The symmetrical compounds **6(b-g)** and **10** can be prepared by a similar procedure using the corresponding phenols and thiols. In order to obtain the asymmetric products of reactions **7** etc., the same procedure can be used. But instead of bromo-5-nitrophthalonitrile equimolar



amounts of compounds **5(a-g)** or **9(h-k)** and the corresponding phenols **2(a-g)** or thiols **8(h-k)** should be taken.

3a: Yield 76%, *melting temperature* (T_m) = 182–185 °C. IR (ν_{\max} , oil): 1250 (C-O-C), 2238 (CN). Found, %: C 70.52; H 3.20; N 18.93. $C_{15}H_8N_6O_2$. Calculated, %: C 70.58; H 3.19; N 19.00. 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.53 (m, 2H), 7.7 (d, 1H), 7.91 (d, 1H), 8.14 (d, 1H), 8.53 (m, 2H).

3b: Yield 89.5 %, T_m = 194–196 °C. IR (ν_{\max} , oil): 1251 (C-O-C), 2237 (CN). Found, %: C 75.37; H 3.32; N 15.51. $C_{17}H_9N_3O$. Calculated, %: C 75.27; H 3.34; N 15.49. 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.20 (d, 1H), 7.60 (m, 3H), 7.9 (m, 3H), 8.45 (d, 1H), 8.75 (d, 1H).

3c: Yield 93 %, T_m = 190–193 °C. IR (ν_{\max} , oil): 1249 (C-O-C), 2236 (CN). Found, %: C 75.81; H 3.46; N 16.18. $C_{22}H_{12}N_4O$. Calculated, %: C 75.85; H 3.47; N 16.08. 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.3 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.75 (m, 3H), 8.1 (m, 5H), 8.3 (d, 1H), 9.55 (s, 1H).

3d: Yield 90%, T_m = 202–205 °C. IR (ν_{\max} , oil): 1250 (C-O-C), 2238 (CN). Found, %: C 70.52; H 3.20; N 18.93. $C_{28}H_{16}N_4O$. Calculated, %: C 70.58; H 3.19; N 19.00. 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.12 (d, 2H), 7.5 (m, 9H), 7.85 (d, 2H), 8.1 (m, 3H).

6a: Yield 74%, T_m = 188–190 °C. IR (ν_{\max} , oil): 1253 (C-O-C), 2236 (CN). Found, %: C 68.77; H 3.20; N 17.77. $C_{18}H_{10}N_4O_2$. Calculated, %: C, 68.79; H, 3.21; N, 17.83. 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.48 (t, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.94 (s, 2H), 8.39 (s, 2H), 8.47 (d, 2H)

5b: Yield 92%, T_m = 190–192 °C. IR (ν_{\max} , oil): 2236 (CN), 1350, 1540 (NO_2); 1020, 1250 (C-O-C). Found, %: C 64.49; H 2.55; N 17.75. $C_{17}H_9N_5O_3$. Calculated, %: C 64.56; H 2.55; N 17.71. 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.41–7.58 (m, 6H, $J=22$), 7.95 (s, 1H), 8.84 (s, 1H).

5e: Yield 72%, T_m = 232–234 °C. IR (ν_{\max} , oil): 2235 (CN), 1350, 1540 (NO_2); 1020, 1250 (C-O-C). Found, %: C 70.52; H 3.20; N 18.93. $C_{17}H_9N_5O_3$. Calculated, %: C 61.63; H 2.74; N 21.14. 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 2.78 (s, 3H), 7.65 (d, 1H), 7.75 (m, 2H), 8.05 (d, 1H), 8.67 (s, 1H), 9.05 (s, 1H).

5f: Yield 76%, T_m = 223–224 °C. IR (ν_{\max} , oil): 2238 (CN), 1350, 1540 (NO_2); 1020, 1250 (C-O-C). Found, %: C 65.43; H 3.02; N 16.99. $C_{18}H_{10}N_4O_3$. Calculated, %: C, 65.45; H, 3.05; N, 16.96. 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 6.28 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.4 (t, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.98 (s, 1H), 8.95 (s, 1H).

5g: Yield 80%, T_m = 217–219 °C. IR (ν_{\max} , oil): 2238 (CN), 1350, 1540 (NO_2); 1020, 1250 (C-O-C). Found, %: C 65.94; H 2.62; N 14.69. $C_{21}H_{10}N_4O_4$. Calculated, %: C, 65.97; H, 2.64; N, 14.65. 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.4 (m, 2H), 7.65 (m, 3H), 7.79 (s, 1H), 7.82 (t, 2H), 8.38 (d, 1H), 8.98 (s, 1H).

9h: Yield 77%, T_m = 206–208 °C. IR (ν_{\max} , oil): 2235 (CN), 1350, 1550 (NO_2). Found, %: C 55.29; H 2.13; N 19.89; S, 11.32. $C_{13}H_6N_4O_2S$. Calculated, %: C, 55.32; H, 2.14; N, 19.85; S, 11.36. 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.5 (t, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.95 (t, 1H), 8.18 (s, 1H), 8.6 (d, 1H), 8.98 (s, 1H).

9i: Yield 81%, T_m = 228–230 °C. IR (ν_{\max} , oil): 2238 (CN), 1350, 1540 (NO_2). Found, %: C 61.40; H 2.40; N 16.87; S, 9.63. $C_{17}H_8N_4O_2S$. Calculated, %: C, 61.44; H, 2.43; N, 16.86; S, 9.65.



^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 7.68 (t, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.81 (t, 1H), 7.87 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.55 (s, 1H), 9.02 (s, 1H).

9j: Yield 73%, $T_m = 184\text{--}187$ °C. IR (ν_{max} , oil): 2230 (CN), 1350, 1540 (NO_2). Found, %: C 51.75; H 2.55; N 21.35; S, 16.30. $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$. Calculated, %: C, 51.77; H, 2.56; N, 21.31; S, 16.26. ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 4.65 (d, 1H), 4.80 (d, 2H), 5.15 (d, 1H), 6.00 (m, 1H), 7.25 (t, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.85 (d, 1H), 7.90 (s, 2H)

9k: Yield 93%, $T_m = >300$ °C. IR (ν_{max} , oil): 2230 (CN), 1350, 1540 (NO_2). Found, %: C 55.79; H 2.34; N 25.36; S, 8.26. $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{N}_7\text{O}_2\text{S}$. Calculated, %: C, 55.81; H, 2.34; N, 25.31; S, 8.28. ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 3.80 (s, 3H), 7.57 (m, 2H), 7.85 (d, 1H), 8.45 (d, 1H), 8.75 (s, 1H), 9.05 (s, 1H)

13l: Yield 86%, $T_m = >300$ °C. IR (ν_{max} , oil): 2230 (CN). Found, %: C 67.09; H 2.68; N 20.58; S 9.47. $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{N}_5\text{S}$. Calculated, %: C 67.24; H, 2.67; N 20.64; S, 9.45. ^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , δ , ppm): 2.45 (s, 3H), 7.60 (d, 1H, $J=8.1$), 8.00 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.40 (d, 2H, $J=8,3$), 8.60 (s, 1H).

References

1. Terrier F. Nucleophilic aromatic displacement: the influence of the nitro group, VSH Publishers, New York, 1991.
2. Abramov I.G., Dorogov M.V., Smirnov A.V., Ivanovskii S.A., Abramova M.B., Plachtinsky V.V. The differing reactivity of the bromo and nitro groups in 4-bromo-5-nitrophthalonitrile towards nucleophilic attack. *Mendeleev Commun.* 2000. V. 2. P. 78-80. DOI: 10.1070/MC2000v010n02ABEH001147.
3. Chirkova Z.V., Filimonov S.I., Abramov I.G. Synthesis of Functional Derivatives of Benzofuran-5,6-dicarboxylic Acids. *Russian Journal of General Chemistry.* 2019. V. 89. Iss. 6. P. 1307-1309. DOI: 10.1134/S1070363219060276.
4. Filimonov S.I., Chirkova Zh.V., Abramov I.G., Firgang S.I., Stashina G.A., Suponitsky K.Yu. Synthesis of Novel Substituted 4-Hydroxy-3-oxo-3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazine-6,7-dicarbonitriles. *Heterocycles.* 2011. V. 83. N 4. P. 755-763. DOI: 10.3987/COM-10-12128.
5. Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Sharunov V.S., Danilova A.S., Abramov I.G., Filimonov S.I., Lufrenko D.V., Soloviev M.E. New Nitrogen-Containing Five-Membered Heterocyclic ortho - Dicarbonitriles for Preparation of Macroheterocycles. *Macroheterocycles.* 2014. Vol. 7 (3). P. 296-301. DOI: 10.6060/mhcl40378c.
6. Mikhailova A.I., Znoiko S.A., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G., Abramova M.B. Nucleophilic Substitution of 4-Bromo-5-nitrophthalodinitrile: XVII. Synthesis and Properties of Bifunctionally Substituted Metal Phthalocyanines with Aryloxy and Nitro Groups. *Russian Journal of General Chemistry.* 2018. V. 88. Iss. 7. P. 1425-1429. DOI: 10.1134/S1070363218040205.
7. Tikhomirova T.V., Gruzdeva O.M., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Abramov I.G. Phthalocyanines containing macrocyclic and azo chromophores in the molecule. *Russian Journal of General Chemistry.* 2016. V. 86. Iss. 4. P. 848-853. DOI: 10.1134/S1070363216040150.
8. Makarov D.A., Derkacheva V.M., Kuznetsova N.A., Kaliya O.L., Lukyanets EA. Octa-3,6-hexoxyphthalocyanines: effect of proration on spectral and photochemical properties. *Macroheterocycles.* 2013. V. 6. P. 371-378. DOI: 10.6060/mhc30951k.
9. Botnar A., Tikhomirova T., Kazaryan K., Bychkova A., Maizlish V., Abramov I., Vashurin A. Synthesis and properties of tetrasubstituted phthalocyanines containing cyclohexylphenoxy-groups on the periphery. *Journal of Molecular Structure.* 2021. 130438. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130438.
10. Siling S.A., Shamshin S.V., Grachev A.B., Tsiganova O.Yu., Yuzhakov V.I., Abramov I.G., Smirnov A.V., Ivanovski S.A., Vitukhnovsky A.G., Averjushkin A.S., Bui Chi Lap. Synthesis and photophysical properties of hexazocyanes-bifluorophores. *Oxidation Commun.* 2000. V. 23. P. 481-494.



11. **Abramov I.G., Karpov R.Z.** Synthesis of 4-heterylamino-5-nitrophthalonitriles based on 4-bromo-5-nitrophthalonitrile. *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2020. V. 1. N 1. P. 62-67. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_62. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1>
12. **Chirkova Z.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Hitge R., Petzer J.P., Suponitsky K.Y.** Optimization of pyrrolo[3,4-f]indole-5,7-dione and indole-5,6-dicarbonitrile derivatives as inhibitors of monoamine oxidase. *Drug Development Research*. 2019. V. 80. Iss. 7. P. 970-980. DOI: 10.1002/ddr.21576.
13. **Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Abramov I.G., Petzer A., Petzer J.P., Suponitsky K.Yu.** An evaluation of synthetic indole derivatives as inhibitors of monoamine oxidase. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2016. V. 26 (9). P. 2214-2219. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.03.060.
14. **Berezin D.B., Makarov V.V., Znoyko S.A., Mayzlish V.E., Kustov A.V.** Aggregation water soluble octaanionicphthalocyanines behavior and their photoinactivation antimicrobial effect *in vitro*. *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. N 5. P. 621-623. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.023.
15. **Caterino M., D'Aria F., Kustov A.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Starseva O.M., Berezin D.B., Pylina Y.I., Usacheva T. R., Amato J., Giancola C.** Selective binding of a bioactive porphyrin-based photosensitizer to the G-quadruplex from the. *Intern. J. Biol. Macromolecules*. 2020. V. 145. P. 244-251. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.152.
16. **Filimonov S.I., Chirkova Zh.V., Abramov I.G., Firgang S.I., Stashina G.A., Suponitsky K.Yu.** Synthesis of 2-oxo- and 2-thioxo-5-(benzofuran-2-yl)-tetrahydropyrimidines. *Mendeleev Commun.* 2011. V. 21. N 6. P. 332-333. DOI: 10.1016/j.mencom.2011.01.019.
17. **Kolesnikov T.I., Orlova A.M., Tsegelskaya A.Y., Cherkaev G.V., Buzin A.I., Kechekyan A.S., Dmitryakov P.V., Belousov S.I., Abramov I.G., Serushkina O.V., Kuznetsov A.A.** Dual-curing propargyl-phthalonitrile imide-based thermoset: Synthesis, characterization and curing behavior. *European Polymer Journal*. 2021. 161 (5). 110865. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110865.
18. **Smirnov A.V., Abramov I.G., Plakhtinskii V.V., Krasovskaya G.G.** 4-(1-Benzotriazolyl)-5-nitrophthalonitrile as a highly active substrate in aromatic nucleophilic substitution reactions. *Mendeleev Commun.* 2002. V. 2. P. 72 - 74. DOI: 10.1070/MC2002v012n02ABEH001538.
19. **Schmidt D.M. Bonvicino G.E.** The Halogen-activated Smiles rearrangement. *J. Org. Chem.* 1984. V. 49. (9). P. 1664-1666. DOI: 10.1021/jo00183a039.

Received 21.11.2021

Accepted 09.12.2021



THE EFFECT OF THE SOL-GEL PH ON THE PROPERTIES OF Al_2O_3 - AND SiO_2 -COATINGS ON LOW-ALLOYED 08kp STEEL

H. O. Kudryakova¹, E. P. Grishina^{1,2}, L. M. Ramenskaya¹

Kudryakova N.O., Candidate of Technical Sciences; Grishina E.P., Doctor of Technical Sciences, Associate Professor; Ramenskaya L.M., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

¹Laboratory 1-8. Structure and dynamics of molecular and ion-molecular solutions of G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, Russia, 153045

²Scientific Disciplines Department, Ivanovo Fire and Rescue Academy of the Russian Ministry for Emergency Situations, Stroiteley ave., 33, Ivanovo, Russia, 153040

E-mail: kno@isc-ras.ru, ep@isc-ras.ru, lmr@isc-ras.ru

Keywords:

sol-gel, oxide coating, corrosion protection coating, structural steel, aluminium oxide, silicon oxide, potentiometry, electrochemical impedance spectroscopy

The article concerns with the possibility and properties of thin-layer anticorrosive ceramic coatings on low-alloyed 08kp steel - two-layer oxide-aluminium, oxide-silicon and two-component Al_2O_3 - SiO_2 -coatings. In order to obtain the coatings by hydrolytic polycondensation of aluminium isopropoxide and tetraethoxysilane we prepared boehmite sols/gels with pH = 5 and 9 and hydrated silicon oxide with pH = 9 respectively. We made the mixtures of alumina gel and siliceous gel (pH = 9) in 1:4 and 4:1 ratios to obtain bicomponent coatings. These colloidal systems are characterised by pH-metry, particle size analysis and zeta-potential analysis. The morphology of the coatings includes the scanning electron microscopy. The results show that only the oxide-aluminium coatings have a homogeneous structure, while the SiO_2 - and Al_2O_3 - SiO_2 -coatings after heat treatment have defects in the form of micro-crack meshes. The assessment of protective properties of the coatings was in a 3.5% sodium chloride solution at $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ using electrochemical methods. Study contains the corrosion current densities calculations based on corrosion diagrams. Only single-component Al_2O_3 -films and two-component films with high aluminium oxide content have a protective effect. Electrochemical impedance spectroscopy data modeled the metal-film-electrolyte interface using an equivalent electrical circuit. The work contains the calculations of the values of the circuit parameters and their variation as a function of sample exposure time. The oxide-aluminium films made from aluminogel with pH = 5 and two-component Al_2O_3 - SiO_2 films of 4:1 composition show the best results.

Introduction

Low-alloy steel is a widely used and readily available construction material, but it does not have sufficient corrosion resistance, which limits its use without specialised corrosion treatment [1]. This treatment generally involves the application of coatings to prevent contact of metals with corrosive environments.

The one of the promising type of insulating coating are oxide (ceramic) coatings produced by sol-gel technology [2, 3]. The sol-gel technology has significant advantages [2-5]. It includes



the possibility of obtaining thin oxide films at temperatures close to room temperature, in contrast to traditional ceramic processing technologies, as well as the possibility to influence the chemical and technological processes and the final coating properties. The resulting oxide materials are structures ranging from sols in the form of nanoparticles to continuous polymer gels, depending on the rate of each of these reactions and the subsequent drying and processing stages. Also an advantage of the sol-gel coating technology is its eco-friendly nature.

Yoldas' [6-8] method of producing thin sol-gel films on various substrates is based on the controlled hydrolytic polycondensation of organic metal or silicon compounds with the participation of acid or alkali process speed regulators (catalysts/peptisators). The problem of ceramic dielectric films on the surface of iron alloys, aluminium and silicon oxides is the most relevant one. These coatings are highly chemically and thermally resistant and can form a physical barrier to the penetration of corrosive components to the metal surface. Thus they can improve metals corrosion characteristics. The anticorrosive Al_2O_3 -coatings on steels contribute to a significant shift of potential to the positive direction and a decrease of corrosion current, increase resistance to pitting corrosion [9-14]. Using of SiO_2 sol-gel coatings on steel was not very effective, although an improvement in corrosion performance was observed compared to untreated samples [15-18]. These results can be explained by the use of colloidal solutions with low pH values, to which iron-based alloys are sensitive, as well as to annealing, leading to cracking of the formed oxide layer. However, research in this area needs to be developed in order to find conditions for obtaining coatings with higher corrosion protection.

This paper presents the results of a study of the effect of acid and alkaline peptization of hydrolysates of organic compounds of aluminium and silicon on the properties of the corresponding hydrogels obtained by the Yoldas' method as well as on the anticorrosion properties of coatings formed on low-alloyed 08kp steel.

Experimental part

1. Materials and reagents

Oxide coatings were applied to 1×5 cm samples of 08kp carbon construction steel (strip, GOST 1577-93). Composition, %: Fe ~98, C 0.05-0.11, Si to 0.03, P to 0.035, As to 0.08, S to 0.04, Mn 0.25-0.5, Ni to 0.25, Cr 0.1-0.25. Samples without corrosion were previously degreased with acetone, then further in a solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (40 g/l) + $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (40 g/l) at 75–85 °C for 15 minutes, washed in hot, then in cold water, air dried at room temperature. The surface of the samples was activated by HNO_3 solution (1:1) treatment for 15 seconds.

Aluminum isopropoxide $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, where $-i\text{-Pr} = (-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, produced by Acros organics, 98%, CAS №555-31-7), distilled water and tetraethoxysilane $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, produced by ECOS - 1, h.p. were used to prepare hydrated aluminum and silicon oxide sols/gels respectively. Fig. 1. The structural formulae of compounds.

Peptization of the resulting sols provided by acetic acid (ch.p.) or by 10% ammonia (ch.p.).

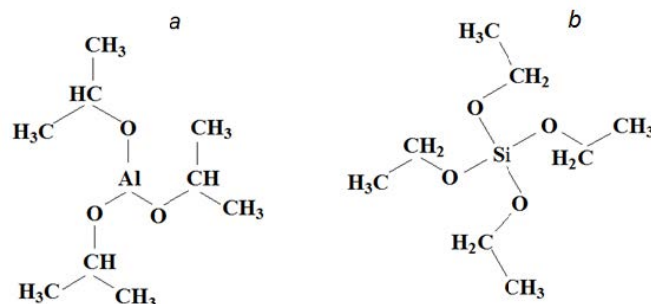
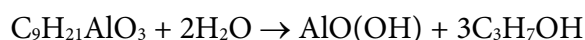


Fig. 1. Structural formulae of aluminium isopropoxide (a) and tetraethoxysilane (b)

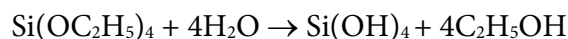
2. Preparation of sol-gel systems

Preparation of boehmite sols. Aluminium isopropoxide (AIPO) was dissolved in hot (85-90 °C) distilled water under continuous stirring. Molar ratio AIPO:H₂O = 1:100. Under these conditions, AIPO undergoes hydrolysis to form boehmite:



After completion of the formation of AlO(OH) at the same temperature, the boehmite hydrosol was peptised using acetic acid or ammonia solutions. During acidic peptization the molar ratio of the components of the reaction mixture AIPO:H₂O:acid, according to the Yoldas' procedure, was 1:100:0.15; during alkaline peptization the pH value was maintained at ~11. In both reactions we observed a lucidity of the colloidal solution after continuous stirring at the indicated temperature for ~2 hours. For 24 hours sol-gel transition occurred in the colloidal system. Characteristics of the prepared gels with acidic and alkaline peptidation are: pH equal to 5 and 9.5, average particle size of boehmite 300 and 100 nm respectively. The aluminium concentration in the obtained systems was 1.25 g/l.

Siliceous gel preparation. Siliceous gel was prepared by hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) in a mixture of H₂O:C₂H₅ON (volume ratio 5:1) at a reactant ratio of TEOS:(H₂O/C₂H₅ON) = 1:100, at room temperature. Under these conditions, TEOS is hydrolysed by the reaction



Polycondensation reactions of the hydrolysis products take place along with the hydrolysis products take place along with the hydrolysis reactions of TEOS. The polycondensation process of siliceous gel was carried out in both acidic (acetic acid solution) and alkaline (ammonia solution) media at pH ~5 and ~9.5 respectively. The particle size of the siliceous gel is in the range 10-140 nm. The silicon concentration in the obtained systems was 1.25 g/l.

For all the colloids prepared, the sol-gel transition was accompanied by the formation of a translucent gel (Fig. 2).

Preparation of mixed AlO(OH)-Si(OH)₄ gels. In order to study the mutual influence of the gels on the properties of the coatings obtained, gels

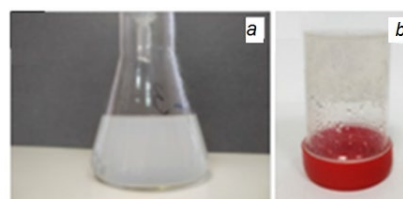


Fig. 2. Sol (a) and gel (b) produced using peptiser solutions



of the composition $\text{AlO}(\text{OH})\text{-Si}(\text{OH})_4$ ($\text{pH} = 9$) were prepared by direct mixing the components at their volume ratio of 1:4 and 4:1.

3. Coating application

We use both individual alumina gel and siliceous gel as well as their mixtures in the above mentioned volume ratios. A sample of 08kp steel with a pre-greased prepared dry surface was dipped into the gel, incubated for three minutes and then quickly removed. The samples were air dried (for alkaline gels) or dried in an air-ammonia atmosphere (for gels with $\text{pH} < 7$) at room temperature, then heat treated in an air atmosphere at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for one hour.

The surface preparation of gels with $\text{pH} > 7$ included a surface activation stage in HNO_3 solution (1:1) for 15 seconds followed by rinsing the sample with cold water.

We applied the second layer on top of the fully formed first layer in full compliance with the procedure, except for the activation stage (for alkaline colloids).

4. Research methodology

We determine the physico-chemical characteristics of the prepared gels by Kellymeter pH-009(I) (Kelly Union Electronics, Hong Kong), Zetasizer Nano particle size and zeta-potential analyser (Malvern Instruments Ltd., UK).

The morphology of the coatings was studied by scanning electron microscopy (SEM, Vega 3 SBH scanning electron microscope, Tescan, Czech Republic).

Anticorrosive properties of coatings in 3.5% aqueous solution of NaCl at $(23 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ were studied by electrochemical methods of potentiometry-, voltammetry (reference electrode - saturated silver chloride, the loop electrode - Pt; PI 50-Pro-3 pulse potentiometer with automatic data logging and PS Pack2 software, Elins, Russia) and electrochemical impedance spectroscopy (at open circuit potential, counter electrode - Pt/Pt- black, AC frequency range 10^{-1} – 10^6 Hz, Solartron SI 1260A impedance and amplitude-phase analyzer, ZPlot and ZView2 software; "Solartron Analytical", UK).

Results and discussion

1. Morphology of oxide coatings on steel

The chemical composition of the gels and the conditions of their production affect on the morphology of the resulting coatings. By Fig. 3, SEM images of bilayer aluminium-oxide and silicon-oxide coatings compared to the surface of an uncoated heat-treated steel sample. By Fig. 3, Al_2O_3 layers are continuous, without cracks and large pores (see Fig. 3 *a, b*), but their morphology depends on the conditions under which the beohmite gel is obtained. The silicon oxide coating differs. It is homogeneous in structure, but large cracks form on it during drying and annealing, making the surface of the coated metal accessible to components of the corrosive environment. Even the application of a second coat does not help to improve cohesion (see Fig. 3, *c*).



There are single and bilayer Al_2O_3 - SiO_2 coatings obtained with different ratios of alumina gel to siliceous gel at Fig. 4. Obviously, such films have a large number of cracks that compromise the continuity of the coating. SiO_2 gel component gives these to the coatings. It is agree with the references [15, 16]. There is a large shrinkage of silicon oxide films during drying and annealing, accompanied by layer cracking.

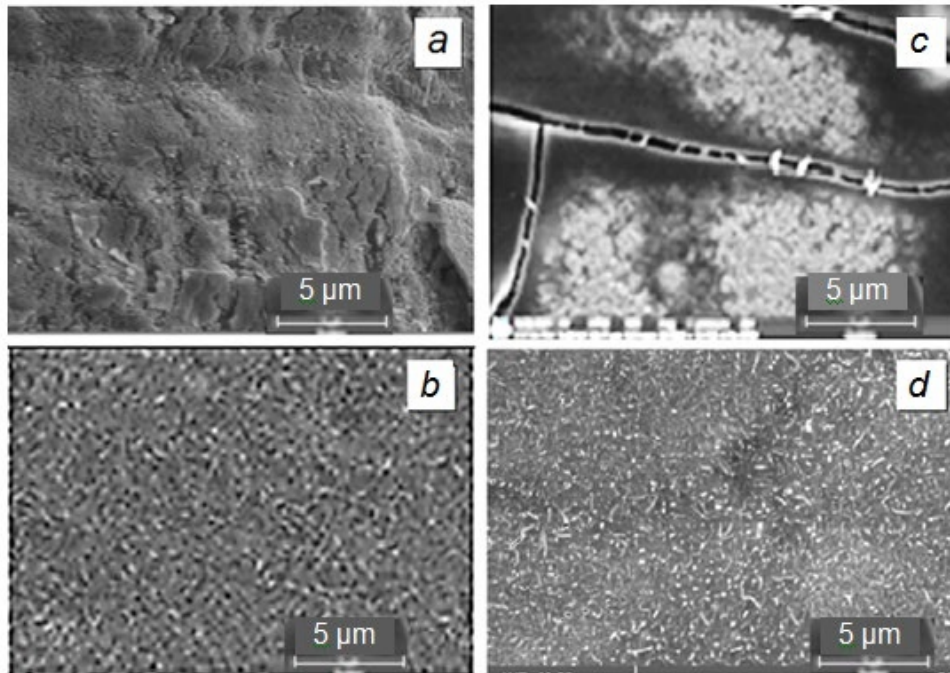


Fig. 3. SEM images of bi-coated steel samples: *a* - Al_2O_3 (gel with pH = 5); *b* - Al_2O_3 (gel with pH = 9.5); *c* - SiO_2 (gel with pH = 9.5); *d* - uncoated sample annealed at 500 °C in air

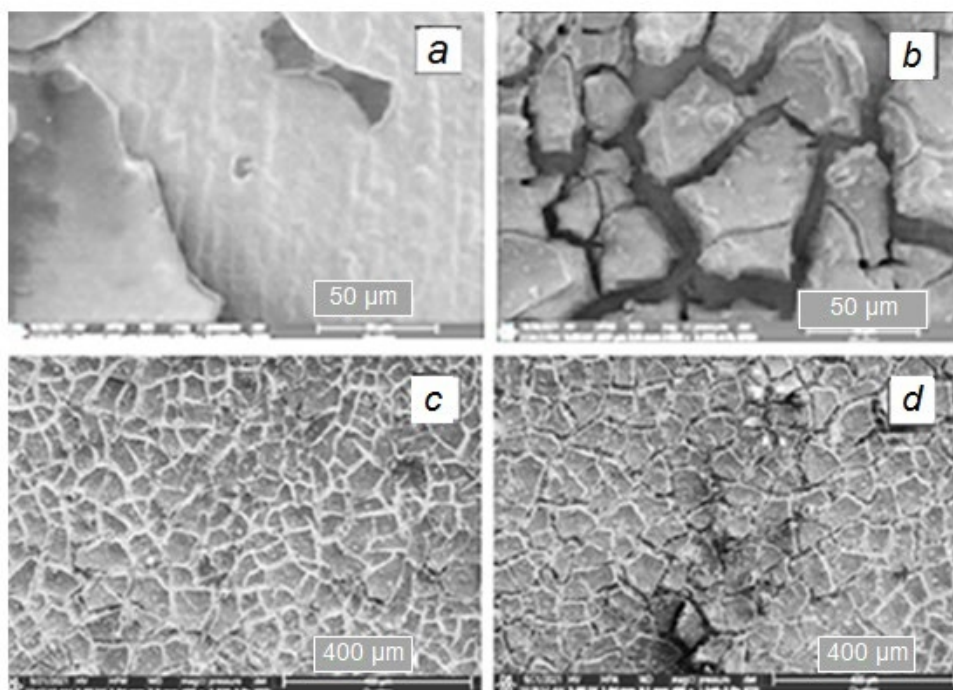


Fig. 4. SEM images of single layer (*a*, *b*) and double layer (*c*, *d*) coatings obtained from Al_2O_3 - SiO_2 gel at component ratios: 4:1 (*a*, *c*) and 1:4 (*b*, *d*)



2. Assessment of coating quality based on corrosion diagrams

There are corrosion diagrams of uncoated and coated steel samples in a naturally aerated 3.5% sodium chloride solution at Fig. 5. The values of steady-state potentials (E_{st}) of the investigated samples with coatings obtained from alkaline gels (see Fig. 5, *b* (curve 1), *c*, *d*), are close in their values to the E_{st} of uncoated steel (see Fig. 5, *a*). The coatings are defective to varying degrees on these samples. The sample with an Al_2O_3 layer obtained from a gel with acid peptization of the beohmite dispersion (see Fig. 5, *b*, curve 2), the shift of the stationary potential of the sample exceeds 0.7 V in the positive direction (compared to E_{st} of the original sample). This characterises the formed Al_2O_3 layer as an effective (defect-free) physical barrier preventing metal contact with the corrosive environment.

The corrosion of uncoated steel occurs at a cathodically controlled rate - limited by the rate of dissolved oxygen (cathodic depolariser) supplied to the corroding metal surface. The coatings change the nature of the anodic and cathodic branches of the corrosion diagram, and the corrosion process can proceed with both cathodic and anodic rate control. The calculation of the corrosion current density ($\log j_{cor}$) showed the only single-component Al_2O_3 films and two-component films with high aluminium oxide content have more or less well expressed protective properties towards the base. The j_{cor} values $\mu A/cm^2$: 35.5 (uncoated), 11.2 (Al_2O_3 , alkaline gel), 0.11 (Al_2O_3 , acidic gel) and 28.2 (Al_2O_3 - SiO_2 , 4:1).

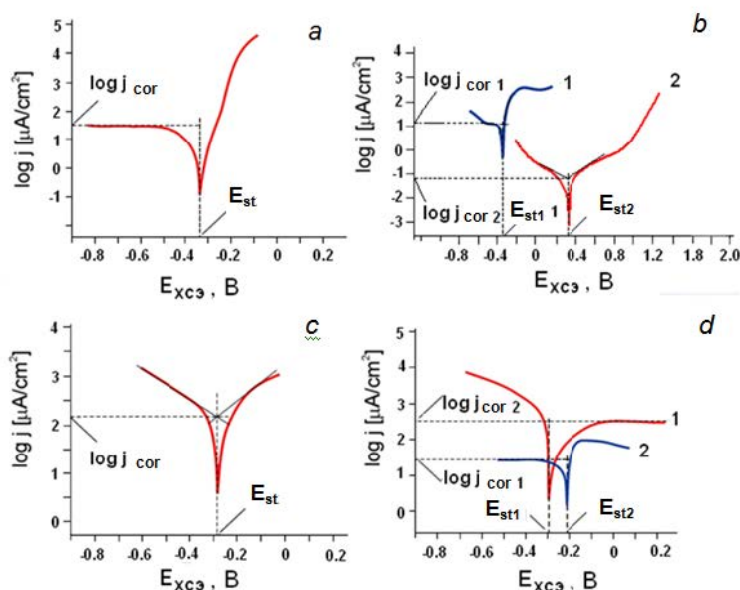


Fig. 5. Corrosion diagrams of 08kn steel samples: *a* - in the initial state ($E_{st} = -335$ mV) and with bilayer coatings: *b* - with oxide-aluminium coating obtained from gels with alkaline (curve 1, $E_{st} = -350$ mV) and acid (curve 2, $E_{st} = 410$ mV) peptization; *c* - with oxide-silicon coating obtained from gel with alkaline peptization ($E_{st} = -280$ mV); *d* - with two-component Al_2O_3 - SiO_2 coating obtained from mixture of gels with alkaline peptization at component ratio 1: 4 (curve 1, $E_{st} = -295$ mV) and 4:1 (curve 2, $E_{st} = -215$ mV). Potential sweep speed 1 mV/s. Temperature (23 ± 1) °C

3. Assessment of coating quality based on electrochemical impedance spectroscopy data

We study the corrosion kinetics of uncoated and coated steel samples by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a naturally aerated 3.5% sodium chloride solution at an open



circuit potential. Fig. 6 shows the Bode diagrams (impedance modulus $|Z|$ and phase angle θ as a function of alternating current frequency) for the bilayer-coated samples, showing less corrosion current density in compare with the control sample. The best parameters (highest $|Z|$ and θ) show the oxide-aluminium-coated samples from the acidic gel (curves 2) and the two-component Al_2O_3 - SiO_2 -coatings.

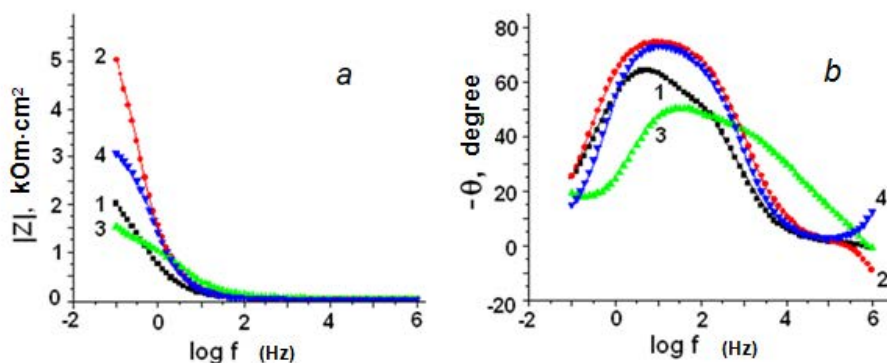


Fig. 6. Dependences of impedance modulus (a) and phase angle (b) on alternating current frequency for steel samples: 1 - uncoated; 2 - with bilayer Al_2O_3 coating (from gel with pH = 5); 3 - with bilayer Al_2O_3 coating (from gel with pH = 9); 4 - with bilayer two-component Al_2O_3 - SiO_2 coating (4:1 component ratio). Impedance parameters measured after 0.5 h of sample immersion in 3.5% NaCl, temperature $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$

The metal-oxide-solution system was modelled by electric circuit analogy (ECA) (see Fig. 7). For this ECA R_{el} is the electrolyte resistance between the electrode under investigation and the auxiliary electrode; R_p is the resistive component of the coating; CPE is the constant phase element (non-ideal coating capacitance index), Z_{CPE} impedance can be represented by the expression [12, 19]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n},$$

where Q is the constant of the CPE element ($\text{F cm}^{-2}\text{-s}^{-(1-n)}$); ω - circular frequency, $\omega = 2\pi f$ (rad s^{-1}); $j^2 = -1$ and n is the degree ratio of the CPE element (indicates the angle of depression, which characterises the deformation of the capacitive loop in the Nyquist diagram). CPE can be defined as capacitance when $n = 1$ at resistance $n = 0$ and as Warburg resistance at $n = 0.5$.



Fig. 7. ECA for the interpretation of electrochemical impedance spectroscopy data of barrier-coated metal

We calculated the ECA values for coated steel depending on the contact time of the samples with the corrosive medium (see Table 1). The increase of Q values is characterised for all the coatings. It depends on the increase of coating capacity due to the penetration of the solution into the pores and along with the increase of oxide layer area contact with the solution. It also leads to the decrease of R_p and n values.

The initial values of CPE parameter (Q and n) of Al_2O_3 layers obtained from gel with pH = 5 and the two-component Al_2O_3 - SiO_2 have comparable values. The rate of decrease of n



in both cases is 0.026 h^{-1} ($R^2 = -0.99$). But the rate of increase of parameter Q and decrease of R_p of one-component coating is almost two times higher than the two-component one (Fig. 8). Sufficiently high values of the parameter n indicate satisfactory quality of the formed layer. But they cannot be classified as purely capacitive due to the presence of pores gradually brought into contact with the electrolyte.

The Al_2O_3 coating obtained from a gel with $\text{pH} = 9$ fails the corrosion test due to the significantly higher defectiveness and permeability of the coating. It correlates with the data obtained by other methods.

Table 1. ECA values for coated samples in contact with 3.5% sodium chloride solution

| Coating | Time, hours | ECA parameters | | |
|---|-------------|--|------|--------------------------|
| | | CPE | | $R_p, \text{OM cm}^{-2}$ |
| | | $Q, \mu\text{F cm}^{-2} \text{c}^{-(1-n)}$ | n | |
| Al_2O_3 – obtained from gel pH = 5 | 0.5 | 132.6 | 0.84 | 6.57 |
| | 1.0 | 149.3 | 0.84 | 4.76 |
| | 1.5 | 174.9 | 0.82 | 3.86 |
| | 2.0 | 211.4 | 0.81 | 3.33 |
| | 2.5 | 253.3 | 0.79 | 2.71 |
| | 3.0 | 274.3 | 0.78 | 2.55 |
| | 3.5 | 299.1 | 0.77 | 2.43 |
| Al_2O_3 – obtained from gel pH = 9 | 0.5 | 197.8 | 0.59 | 1.85 |
| | 1.0 | 297.6 | 0.55 | 1.71 |
| | 1.5 | 381.5 | 0.53 | 1.68 |
| | 2.0 | 566.2 | 0.49 | 1.53 |
| | 3.0 | Sharp increase | | Sharp decrease |
| | 4.0 | | | |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ | 0.5 | 119.7 | 0.86 | 4.02 |
| | 1.0 | 129.5 | 0.85 | 3.49 |
| | 1.5 | 134.8 | 0.85 | 3.15 |
| | 2.0 | 144.7 | 0.83 | 2.78 |
| | 3.0 | 193.2 | 0.80 | 1.83 |
| | 4.0 | 242.4 | 0.77 | 1.61 |

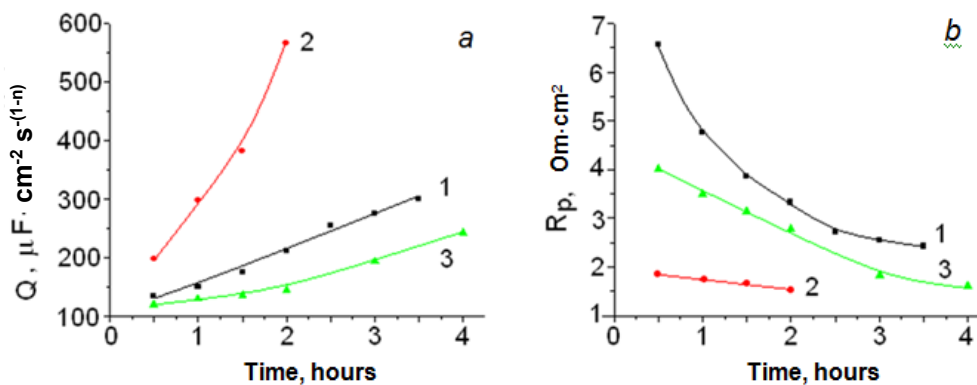


Fig. 8. ECA parameters Q (a) and R_p (b) as a function of contact time with 3.5% NaCl solution at temperature $(23 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ of steel: 1 - with bilayer Al_2O_3 coating (gel with $\text{pH} = 5$); 2 - with bilayer Al_2O_3 coating (gel with $\text{pH} = 9$); 3 - with bilayer two-component $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ coating (4:1 component ratio)



Conclusions

This paper devoted to the effect of pH on the characteristics of aluminium- and silicon-containing sol-gel systems as well as on the properties of oxide coatings formed on low-alloyed 08kp steel from these colloids.

The gels obtained with acetic acid as a peptisator exhibit high corrosion activity then the gel layer is dried on the metal. For aluminogel we solved this problem earlier by drying the layer in ammonia vapour [13, 14]. But for siliceous gel this method is proved ineffective. The use of gels with peptisation of hydrated oxide particles using ammonia solution (pH = 9–11) prevents the development of corrosion on steel during coating application and drying. Meanwhile, alkaline peptisation produces larger particles of hydrated aluminium and silicon oxides.

The coatings formed from acidic and alkaline aluminogels, alkaline siliceous gel and their mixtures at various component ratios. Thus, the one-component SiO₂-coating and the presence of SiO₂ in two-component coatings leads to the formation of micro-cracks, which negatively effect on the anti-corrosion properties of the films.

Voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy help to study the protective properties of coatings in 3.5% sodium chloride solution at (23±1) °C. We calculated corrosion current densities by corrosion diagrams and only single-component Al₂O₃-films and two-component films with high aluminium oxide content have protective effect. Electrochemical impedance spectroscopy data modeled the metal-film-electrolyte interface using an equivalent electrical circuit. The work contains the calculations of the values of the circuit parameters and their variation as a function of sample exposure time. The oxide-aluminium films made from aluminogel with pH = 5 and two-component Al₂O₃-SiO₂ films of 4:1 composition show the best results.

The study was under financial support of the Russian Foundation for Basic Research and the Ivanovo Region Administration as part of Scientific Project No. 18-43-370030_r_a.

References

1. Corrosion: Handbook / ed. by L.L. Schreyer. M.: Metallurgy, 1981. 632 p. (in Russian).
2. Bahuguna G., Kumar Mishra N., Chaudhary P., Kumar A., Singh R. Thin Film Coating through Sol-Gel Technique. *Research Journal of Chemical Sciences*. 2016. V. 6 (7). P. 65-72.
3. Durán A., Castro Y., Conde A., Damborenea J.J. Sol-Gel Protective Coatings for Metals. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Sol-Gel Protective Coatings for Metals*. Berlin: Springer, 2018. P. 2369–2433. DOI: 10.1007/978-3-319-32101-1_70.
4. Zheludkevich M.L., Miranda Salvado I., Ferreira M.G.S. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals. *Journal of Materials Chemistry*. 2005. V. 15. P. 5099-5111. DOI: 10.1039/b419153f.
5. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2009. V. 64. P. 327-338. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.010.
6. Yoldas B.E. Alumina sol preparation from alkoxides. *Ceramic Society Bull.* 1975. V. 54. P. 289-290.
7. Yoldas B.E. US Patent N 3,944,658. 1976.
8. Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M., Shilova O.A. Fundamentals of sol-gel technology of nanocomposites. Saint-Petersburg: OOO "Technomedia", Elmore Publisher, 2008. 255 p. (in Russian).
9. Doodman P., Faghihi-Sani M.A., Barati N., Afshar A. Alumina nanostructured coating for corrosion protection of 316L stainless steel. *International Journal Nano Dimens.* 2014. V. 5(1). P. 27-33. DOI: 10.7508/ijnd.2014.01.004.



10. **Tiwari S.K., Sahu R.K., Pramanick A.K., Singh R.** Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2011. V. 205. P. 4960-4967. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.087.
11. **Alan G., Sajin G., Tinu T., Vibhath K., Sreejith M.** Corrosion Behavior of Sol-Gel Derived Nano-Alumina Film. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2016. V. 7. N 3. P. 130-139.
12. **Ruhi G., Modi O.P., Singh I.B.** Corrosion behaviour of nano structured sol-gel alumina coated 9Cr-1Mo ferritic steel in chloride bearing environments. *Surface and Coatings Technology*. 2009. V. 204. P. 359-365. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.07.044.
13. **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M.** Characterization of the properties of thin Al₂O₃ films formed on structural steel by the sol-gel method. *Condensed Matter and Interphases*. 2020. V. 22. N 1. P. 39-47. DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2527.
14. **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M.** Application of sol-gel method for the formation of alumina coating on low-alloyed steel. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti*. 2019. T. 27. № 2. P. 59-68. DOI: 10.47188/0869-5326_2019_27_2_59 (in Russian).
15. **Mora L.V., Naik S., Paul S., Dawson R., Neville A., Barker R.** Influence of silica nanoparticles on corrosion resistance of sol-gel based coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 324. P. 368-375. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.063.
16. **Mora L.V., Taylor A., Paul S., Dawson R., Wang C., Taleb W., Owen J., Neville A., Barker R.** Impact of silica nanoparticles on the morphology and mechanical properties of sol-gel derived coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 342. P. 48-56. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.080.
17. **Gasiorek J., Szczurek A., Babiarczuk B., Kaleta J., Jones W., Krzak J.** Functionalizable Sol-Gel Silica Coatings for Corrosion Mitigation. *Materials*. 2018. V. 11. P. 197. DOI:10.3390/ma11020197.
18. **Phanasgaonkar A., Raja V.S.** Influence of curing temperature, silica nanoparticles and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*. 2009. V. 203. P. 2260-2271. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.020.
19. **Singh I.B., Modi O.P., Ruhi G.** Development of sol-gel alumina coating on 9Cr-1Mo ferritic steel and their oxidation behavior at high temperature. *Journal Sol-Gel Science and Technology*. 2015. V. 74. P. 685-691. DOI:10.1007/s10971-015-3649-9.

Received 01.12.2021

Accepted 09.12.2021



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 2, ВЫПУСК 4, 2021