

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

**ТОМ 3
ВЫПУСК**

**1
2022**

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 3
Выпуск 1**

Ярославль 2022

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. САФАРМАМАДОВ (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 3
Issue 1**

Yaroslavl 2022

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

- 8 *Т. Е. Никифорова, Д. А. Вокурова*
Сорбция ионов тяжелых металлов целлюлозным сорбентом из водных растворов
- 21 *Е. А. Курганова, А. С. Фролов, Г. Н. Кошель, В. С. Кабанова*
Изучение реакции окисления циклогексилбензола в присутствии растворителей
- П. Б. Разговоров, А. А. Игнатъев*
- 28 Отечественные алюмосиликатные материалы для сорбционной очистки горчичного масла
- Р. Э. Калаев, Н. Л. Маркелова, М. Е. Соловьев, С. З. Калаева, В. Е. Копылова*
- 40 Исследование воздействия антигололедных реагентов на кузовные элементы автомобиля
- Д. Б. Березин*
- 48 Роль энтропийного фактора в кинетике комплексообразования неплоских порфиринов с локализованным и делокализованным типом NH-связи
- О. И. Одинцова, А. А. Литина*
- 58 Перспективные препараты для акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов
- С. И. Филимонов, Е. С. Макарова, Ж. В. Чиркова, М. В. Кабанова*
- 68 Диастереомерный состав реакции образования гексагидро-5H-хромено[4,3-D]-пиримидин-5-онов



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 76 *T. E. Nikiforova, D. A. Vokurova*
Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions by cellulose sorbent agent
- 88 *E. A. Kurganova, A. S. Frolov, G. N. Koshel, V. S. Kabanova*
The reaction of cyclohexylbenzene oxidation in the presence of solvents
- 95 *P. B. Razgovorov, A. A. Ignatiev*
Applying of domestic aluminosilicate materials for purification of mustard oil by sorption
- 106 *P. E. Kalaev, N. L. Markelova, M. E. Solovyov, S. Z. Kalaeva, V. E. Kopylova*
The effects of de-icing agents on automobile parts
- D. B. Berezin*
113 The role of the entropy factor in the kinetics of complex formation of non-planar porphyrins with localized and delocalized NH bonds
- 123 *O. I. Odintsova, A. A. Lipina*
Promising preparations for acaricide-repellent finishing of textile materials
- S.I. Filimonov, E.S. Makarova, J.V. Chirkova, M.V. Kabanova*
131 Diastereomeric composition of the reaction of the formation of hexahydro-5*H*-chromeno[4,3-*D*]pyrimidin-5-ones



Научная статья

УДК 544.7

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_08

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ СОРБЕНТОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Т. Е. Никифорова, Д. А. Вокурова

Татьяна Евгеньевна Никифорова, д-р хим. наук, доцент; Дарья Андреевна Вокурова, магистрант
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
tatianaenik@mail.ru

Ключевые слова:

древесная целлюлоза,
модификация, ионы тяжелых
металлов, изотермы,
кинетика сорбции

Аннотация. В работе исследована сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозными сорбентами. Модифицирование древесной целлюлозы проводили поливинилпирролидоном и карбоновыми многоосновными кислотами. Изучены равновесие и кинетика сорбции ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) из водных растворов образцами нативной и модифицированной древесной целлюлозы. Экспериментальные изотермы сорбции обработаны согласно моделям Ленгмюра и теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Наиболее корректной для описания процесса сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозными сорбентами является модель Ленгмюра. Установлено, что предельная сорбционная емкость модифицированных сорбентов в 1,5-2 раза превышает предельную сорбционную емкость нативной древесной целлюлозы. Полученные образцы можно расположить в следующий ряд в порядке возрастания их предельной сорбционной емкости (A_∞): нативная древесная целлюлоза < целлюлоза, модифицированная поливинилпирролидоном < целлюлоза, модифицированная лимонной кислотой. Исследовано влияние кислотности среды на сорбцию ионов тяжелых металлов в области рН 1–7. Установлено, что с увеличением рН исходного раствора от 1 до 6 происходит резкий рост степени извлечения ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) . Получены ИК-спектры нативной целлюлозы и ее образцов, модифицированных поливинилпирролидоном и лимонной кислотой. Выполнен элементный анализ всех видов модифицированных сорбентов.

Для цитирования:

Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А. Сорбция ионов тяжелых металлов целлюлозным сорбентом из водных растворов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 8-20. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Введение

Загрязнение биосферы тяжелыми металлами в результате антропогенной деятельности вызывает серьезное беспокойство во всем мире. Это обусловлено тем, что в отличие от органических загрязняющих веществ металлы в природной среде не подвергаются



процессам разложения и способны концентрироваться в объектах экосистемы – растениях, водоемах, почве, а затем по естественной пищевой цепочке поступать в организм человека вместе с продуктами питания и питьевой водой. Поэтому так важен постоянный контроль за их содержанием не только в объектах окружающей среды, но и в пищевых продуктах. Хотя тяжелые металлы, например, Cd, Zn, Pb, Fe, Cu, Hg, Ni, Mn, Co и т. д., обычно присутствуют в следовых количествах, их относят к наиболее токсичным и широко распространенным компонентам в сточных водах [1]. Тяжелые металлы обладают высокой способностью к многообразным химическим, физико-химическим и биологическим реакциям и могут оказывать неблагоприятное воздействие как на окружающую среду, так и на здоровье человека [2].

Даже при низких концентрациях тяжелые металлы оказывают опасное воздействие на здоровье, в том числе канцерогенное и мутагенное воздействие, способны вызывать задержку роста, повреждение органов, нарушение деятельности нервной и эндокринной системы, органов пищеварения, кроветворных органов и др. [3].

С развитием промышленности загрязнение окружающей среды постоянно растет. Тяжелые металлы вместе со сточными водами различных отраслей, таких как горно-рудная, металлургическая, химическая, электротехническая, машиностроение и др., попадают в биосферу и накапливаются в растительных и животных организмах [4]. По мере продвижения по пищевым цепям биоаккумуляция тяжелых металлов возрастает. Тяжелые металлы не метаболизируются и накапливаются в организме в различных органах и тканях, что опасно для здоровья человека [5]. Поэтому в настоящее время очень остро стоит проблема очистки воды от ионов тяжелых металлов.

В настоящее время применяются различные методы очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов, такие как физические, химические, физико-химические и биохимические, среди которых наибольшее распространение получили осаждение, коагуляция-флокуляция, электрокоагуляция, ионный обмен, электродиализ, мембранная и ультрамембранная фильтрация, обратный осмос и адсорбция [6]. При их выборе обычно учитывают затраты, эффективность, надежность, воздействие на окружающую среду, практичность и трудности эксплуатации [7]. Большинство этих методов, за исключением адсорбции, требуют больших затрат и недостаточно эффективны при низких концентрациях металлов в растворах. Так, ионообменная очистка с использованием синтетических ионообменных смол (ионитов) позволяет достигать высокой степени очистки воды, однако основными недостатками метода являются высокая стоимость и возможность применения для ограниченного числа загрязнителей [8].

Адсорбционный метод является эффективным и экономичным, удобным в использовании, поскольку включает наименее сложное оборудование и может работать с широким спектром адсорбентов, поэтому он наиболее широко используется для очистки водных растворов с низким содержанием металлов [9].

В последние годы большой интерес представляет разработка сорбентов на основе многотоннажных побочных продуктов или отходов сельского хозяйства, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти материалы имеют более низкую стоимость, доступны и просты по способам утилизации, обладают достаточно высокими сорбционными характеристиками по широкой гамме металлов-загрязнителей и



являются экологически чистыми. Однако такие сорбенты обладают недостаточно высокой сорбционной емкостью, что обусловлено низким содержанием в их составе активных центров, способных интенсифицировать переход загрязнений в структуру материала. Поэтому актуальным вопросом является модификация сорбентов на основе вторичного целлюлозосодержащего сырья [10].

В последние годы большой интерес представляет разработка сорбентов на основе многотоннажных побочных продуктов или отходов сельского хозяйства, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Эти материалы имеют более низкую стоимость, доступны и просты по способам утилизации, обладают достаточно высокими сорбционными характеристиками по широкой гамме металлов-загрязнителей и являются экологически чистыми. В литературе имеется много публикаций, посвященных использованию в качестве сорбентов целлюлозосодержащего сырья, не подвергнутого предварительной обработке. Возможность использования жмыха сахарного тростника для удаления Pb (II) и Ni (II) из сточных вод показана в работе [11]. При этом максимальная адсорбционная способность сорбента по отношению к ионам Pb (II) и Ni (II) составила 1,61 мг/г и 123,46 мг/г соответственно. Для очистки сточных вод от ионов Pb(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) и Cr(VI) применяют самые разнообразные сельскохозяйственные отходы: скорлупу арахиса и грецкого ореха, шелуху зеленого миндаля, чайные листья, отходы производства оливкового масла, джутовое волокно, стебли подсолнечника, листья табака, а также опилки клена, дуба, ели. Данные материалы являются доступными и имеют низкую стоимость [12]. Однако такие сорбенты обладают недостаточно высокой сорбционной емкостью, что обусловлено низким содержанием в их составе активных центров, способных интенсифицировать переход загрязнений в структуру материала. Поэтому актуальным вопросом является модификация сорбентов на основе вторичного целлюлозосодержащего сырья. Основными методами активации целлюлозосодержащих сорбентов являются механические, физические, химические и физико-химические. [13, 14]. Перспективным направлением обработки сорбентов является применение методов nano- и биотехнологии.

Из физических методов модификации наиболее распространены воздействие высоких температур (коксование), обработка перегретым водяным паром, замораживание, плазменная активация и воздействие инфракрасного излучения [15]. Для химической модификации целлюлозосодержащих сорбентов применяют самые разнообразные реагенты: растворы щелочей, минеральные и органические кислоты, органические соединения, активные красители, одним из перспективных направлений модифицирования целлюлозы является синтез привитых сополимеров [10, 12-14].

Таким образом, модифицированные различными способами побочные продукты агропромышленного комплекса по сорбционной способности к ионам металлов практически не уступают промышленным сорбентам (иониты, активированные угли, цеолиты и другие). Широкий спектр методов модифицирования растительного сырья позволяет получать эффективные сорбенты, экологически чистые, биоразлагаемые и биологически инертные по отношению к очищаемым средам.

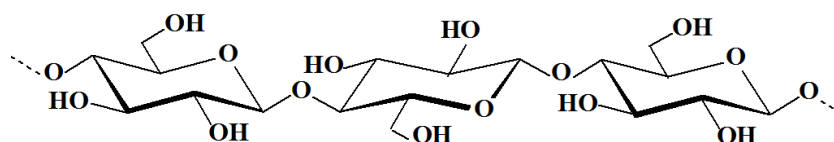
Целью данной работы является исследование процесса сорбции ионов тяжелых металлов химически модифицированной древесной целлюлозой из водных растворов.



Основная часть

Объекты исследования и используемые реактивы. При выполнении экспериментальной части работы в качестве сорбента использовали древесную целлюлозу, которую обрабатывали щелочью с целью очистки от примесей и повышения сорбционной способности. Для обработки использовали 0,05 % раствор NaOH, время выдержки составляет 30 минут при модуле раствор/сорбент 20. Затем целлюлозу промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали до постоянного веса.

Целлюлоза – самый распространенный природный полимер, главная составная часть клеточных стенок растений, обуславливающая механическую прочность и эластичность растительных тканей. Макромолекулы целлюлозы построены из элементарных звеньев D-глюкозы (в пиранозной форме), соединенных 1,4-β-гликозидными связями в линейные неразветвленные цепи.



В работе были использованы в качестве источников ионов металлов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; для создания необходимого уровня pH среды применяли HCl, NaOH, все реактивы квалификации «х.ч.». Для модифицирования древесной целлюлозы использовали следующие реагенты: янтарную (этан-1,2-дикарбоновая) – $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$, адипиновую (бутан-1,4-дикарбоновая) – $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ и лимонную (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ кислоты, а также поливинилпирролидон (ТУ 9365-002-46270704-2001).

Элементный состав исследуемых биополимерных сорбентов определяли с помощью анализатора Flash EA 1112.

Кинетика и изотермы сорбции. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора [16]. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора хлорида металла и выдерживали от 5 мин до 24 ч при перемешивании и температуре 293 К. Начальная концентрация (C_0) ионов металлов составляла $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов металлов (C_t) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «210VGP».

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора хлорида металла с начальными концентрациями (C_0) $1,5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выдерживали до достижения состояния равновесия при температуре 293 К. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию ионов металла (C) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «210VGP».

Сорбционную емкость (A) сорбентов рассчитывали по формуле



$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V. \quad (1)$$

Степень извлечения α (%) определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100. \quad (2)$$

При достижении сорбционного равновесия растворы отфильтровывали и определяли в фильтрате остаточную концентрацию ионов металлов на приборе «210VGP».

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из двух параллельных опытов [17]. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

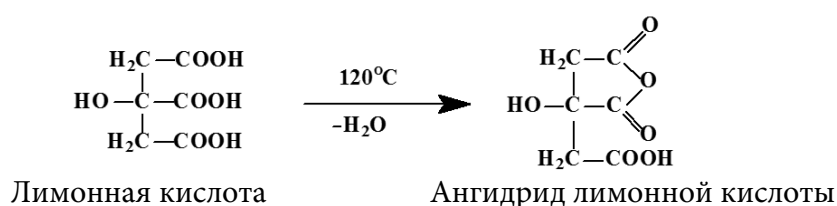
Влияние pH на сорбцию ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II). При исследовании влияния pH раствора на сорбцию ионов тяжелых металлов серию пробирок с одинаковыми навесками сорбентов по 0,1 г заливали 10 мл водного раствора со значениями pH 1–7. Необходимое значение кислотности среды создавали, используя соляную кислоту. Для каждого опыта использовали свежеприготовленные растворы хлоридов меди, кобальта и никеля. Величину pH контролировали по pH-метру мультитест ИПЛ-311 до начала сорбции и после достижения равновесия. При достижении сорбционного равновесия растворы отфильтровывали и определяли в фильтрате остаточную концентрацию ионов металлов.

ИК-спектры нативной и модифицированной древесной целлюлозы регистрировали при помощи ИК-спектрометра с преобразованием Фурье Avatar 360 FT-IR ESP в интервале 400–4000 см^{-1} . Образцы для анализа готовили путем механического измельчения древесной целлюлозы с последующим тщательным растиранием сорбента в агатовой ступке со спектрально чистым KBr.

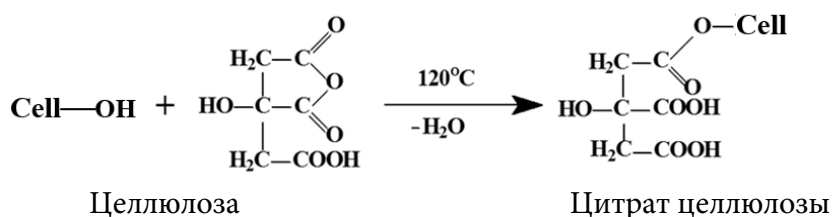
Обсуждение результатов

Модифицирование карбоновыми многоосновными кислотами. С целью улучшения сорбционных свойств древесной целлюлозы проводили ее модифицирование растворами адипиновой, лимонной и янтарной кислот в отдельности (концентрация 0,5 моль/л), модуль раствор/сорбент составлял 20:1. Вначале целлюлозу выдерживали в растворе кислоты в течение 10 мин при температуре 20 °С, затем помещали в термостат на 60 мин при температуре 120 °С, поскольку при более высокой температуре возможно протекание процессов декарбоксилирования кислот [18]. Затем сорбенты промывали дистиллированной водой до нейтрального pH промывных вод и высушивали до постоянного веса. В результате протекания реакции этерификации образуются сложные эфиры целлюлозы и карбоновых кислот.

При модифицировании древесной целлюлозы лимонной кислотой на первой стадии происходит образование ангидрида лимонной кислоты согласно уравнению



Затем ангидрид реагирует с гидроксильными группами целлюлозы с образованием сложного эфира:



В результате обработки древесной целлюлозы лимонной кислотой увеличивается содержание карбоксильных групп в структуре древесной целлюлозы, что подтверждается равновесно-кинетическими характеристиками сорбента (рис. 1, 2), а также данными ИК-спектров (рис. 3, 4).

В табл. 1 представлены результаты экспериментов по сорбции ионов Cu(II) из водного раствора для сорбентов, модифицированных поликарбоновыми кислотами, в сравнении с нативной древесной целлюлозой.

Таблица 1. Влияние модифицирования карбоновыми кислотами на сорбционные свойства древесной целлюлозы по отношению к ионам Cu(II)

Модифицирующий агент	α , %
-	70
Адипиновая кислота	91
Янтарная кислота	93
Лимонная кислота	98

Из полученных данных следует, что наиболее эффективным является сорбент, обработанный лимонной кислотой. В этом случае, вероятно, достигается более высокое содержание сорбционно-активных карбоксильных групп в структуре сорбента по сравнению с сорбентами, модифицированными адипиновой и янтарной кислотами. Лимонная кислота содержит три карбоксильные группы, в то время как адипиновая и янтарная только две. Поэтому дальнейшие исследования по сорбции ионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) проводились для древесной целлюлозы, модифицированной лимонной кислотой.

Модифицирование азотсодержащим полимером поливинилпирролидоном (ПВП). В данном способе наиболее вероятным является протекание реакций нуклеофильного замещения (ацилирования, этерификации и др.), механизм которых подробно описан в литературе [18]. Достаточно большая энергия активации реакций данного типа требует для их проведения высоких температур (более 180 °C), что подтверждается результатами элементного анализа, характеризующими зависимость содержания азота в сорбенте после сорбции от температуры обработки (табл. 2).

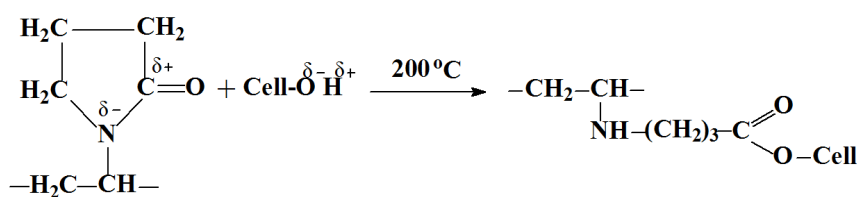


Таблица 2. Элементный анализ древесной целлюлозы, обработанной поливинилпирролидоном

Температура обработки, °С	Содержание азота в сорбенте, %
100	2,28
125	2,48
150	2,56
180	2,82
200	3,05

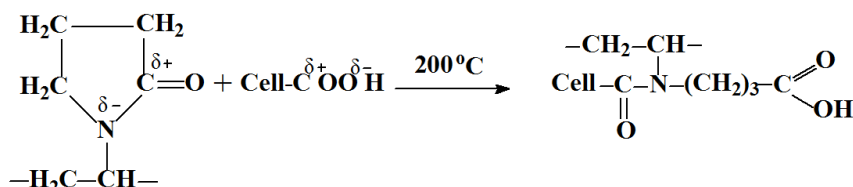
Согласно данным, приведенным в табл. 2, с увеличением температуры обработки возрастает содержание азота в сорбенте. Таким образом, было установлено, что оптимальная температура химического модифицирования составляет 200 °С.

При высокотемпературном закреплении азотсодержащего полимера на сорбенте амидный фрагмент ПВП $\rightarrow \text{N} - \text{CO} - \text{CH}_2 -$, карбоксильные и гидроксильные группы целлюлозы принимают участие в процессе раскрытия амидного цикла ПВП, что способствует при нагревании его закреплению (иммобилизации) ковалентной связью на целлюлозном сорбенте. Гидроксильные группы целлюлозы могут реагировать с ПВП следующим образом:



Поливинилпирролидон

Карбоксильные группы вступают в реакцию с ПВП согласно уравнению



Поливинилпирролидон

Кинетика сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} из водных растворов хлоридов металлов.

Скорость достижения равновесия является важной характеристикой сорбентов. Для определения кинетических характеристик исходного сорбента и сорбента, модифицированного лимонной кислотой, были получены кинетические кривые сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ из водных растворов хлоридов металлов.

Кинетические исследования показали, что время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе при использовании модифицированного сорбента заметно сокращается по сравнению с исходным образцом. Для необработанной целлюлозы время извлечения ионов тяжелых металлов составило 8 мин, а для модифицированной целлюлозы – 5 мин (см. рис. 1). Кроме того, следует отметить, что по сравнению с исходной целлюлозой степень извлечения ионов металлов заметно возросла.

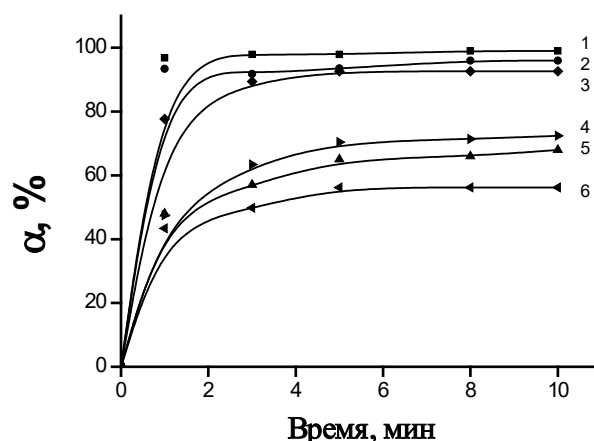


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов Cu^{2+} (1, 3), Co^{2+} (2, 5) и Ni^{2+} (3, 6) немодифицированной древесной целлюлозой (4-6) и целлюлозой, обработанной лимонной кислотой (1-3)

Согласно полученным данным, степень извлечения ионов тяжелых металлов древесной целлюлозой, модифицированной лимонной кислотой, возрастает в среднем на 30–40%. При этом для исследуемых сорбентов эффективность сорбции ионов тяжелых металлов уменьшается в следующем порядке: $\text{Cu(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$.

Изотермы сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} нативной древесной целлюлозой. Для определения предельной сорбционной емкости древесной целлюлозы были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) , Co(II) и Ni(II) из водных растворов хлоридов при 293 К (см. рис. 2).

При описании экспериментальных изотерм для ионов тяжелых металлов целлюлозными сорбентами наиболее часто в литературе используют модель сорбции Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C}{(1 + K \cdot C)}, \quad (3)$$

где A_{∞} – предельная или максимальная сорбционная емкость сорбента по данному металлу, моль/кг; K – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль.

Линеаризация изотерм сорбции

$$\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \quad (4)$$

позволила графически определить коэффициенты в уравнении Ленгмюра (табл. 3).

Для описания сорбционного равновесия к гетерофазной системе «водный раствор соли металла – целлюлозный сорбент» можно также применить модель теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), согласно которой фиксация растворенного вещества происходит не только на внутренней поверхности пор, но и в объеме внутривещного пространства. ТОЗМ устанавливает зависимость между степенью заполнения объема адсорбционного пространства и дифференциальной молярной работой адсорбции. Уравнение ТОЗМ для адсорбции из растворов в его наиболее общей форме имеет вид



$$\ln A = \ln A_{\infty} - (RT/E)^n (\ln C_s / C)^n, \quad (5)$$

где E – характеристическая энергия адсорбции, C_s – растворимость сорбата, C и A – равновесные концентрации распределяемого вещества в объемной и адсорбционной фазах соответственно, A_{∞} – предельная концентрация сорбата в адсорбционной фазе, n – целое число, преимущественно 1, 2, 3.

Экспериментальные изотермы были обработаны в рамках двух моделей сорбции: поверхностной (Ленгмюр) и объемной (ТОЗМ). На рис. 2 представлены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} нативной древесной целлюлозой из водных растворов хлоридов металлов.

Как свидетельствуют литературные данные, предельная сорбция (A_{∞}) на немодифицированных целлюлозных сорбентах не превышает 1 моль/кг [19]. Это согласуется с данными, полученными в результате обработки изотерм с привлечением модели адсорбции Ленгмюра (см. табл. 3). Модель ТОЗМ при обработке этих изотерм дает завышенные величины предельной сорбции. Это, вероятно, объясняет факт преимущественного использования модели Ленгмюра для описания сорбции ионов тяжелых металлов набухающими биосорбентами из водных сред.

Результаты обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов древесной целлюлозой по моделям Ленгмюра и ТОЗМ представлены в таблицах 3 и 4. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра, коэффициент корреляции составляет 0,98-0,99. В случае применения для обработки изотерм модели ТОЗМ значения A_{∞} в несколько раз превышают экспериментальные значения A_{∞} , при этом коэффициент корреляции более низкий (0,94-0,97).

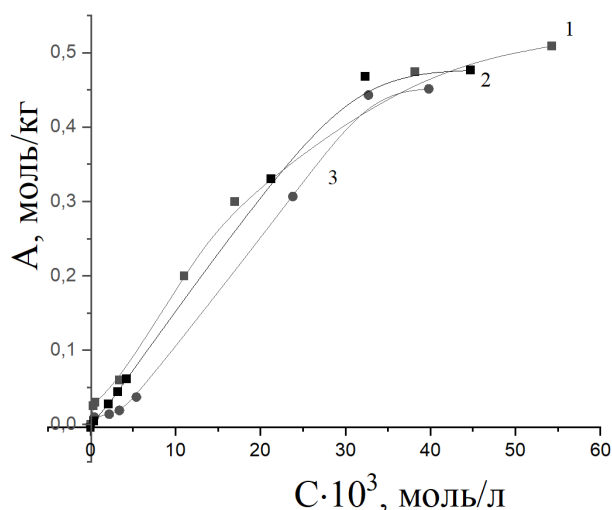


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2) и Ni^{2+} (3) нативной древесной целлюлозой из водных растворов хлоридов металлов

Таблица 3. Параметры обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов по модели Ленгмюра

Катион металла	$1/A_{\infty} \cdot K$	$1/A_{\infty}$	Коэффициент корреляции	A_{∞} , моль/кг
Cu(II)	0,0010	1,42	0,99	0,70
Co(II)	0,0015	1,83	0,98	0,55
Ni(II)	0,045	1,96	0,99	0,51

Таблица 4. Параметры обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов по модели ТОЗМ

Катион металла	$\ln A_{\infty}$	RT/E	Коэффициент корреляции	A_{∞} , моль/кг
Cu(II)	$1,25 \pm 0,27$	$-0,31 \pm 0,04$	0,94	3,49
Co(II)	$1,11 \pm 0,18$	$-0,32 \pm 0,02$	0,97	3,03
Ni(II)	$1,30 \pm 0,31$	$-0,33 \pm 0,04$	0,95	3,67



Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} древесной целлюлозой, модифицированной лимонной кислотой. Для определения предельной сорбционной емкости древесной целлюлозы, обработанной лимонной кислотой, были получены изотермы сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ из водных растворов хлоридов этих металлов при 293 К (см. рис. 3).

Согласно полученным данным, сорбционные свойства модифицированной древесной целлюлозы по отношению к ионам тяжелых металлов возрастают примерно в полтора раза по сравнению с исходным образцом. При этом для исследуемых сорбентов эффективность сорбции ионов тяжелых металлов уменьшается в следующем ряду: $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Co}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II})$.

ИК-спектры. ИК-спектры исходной древесной целлюлозы, а также древесной целлюлозы, модифицированной лимонной кислотой и ПВП, представлены на рис. 4–6.

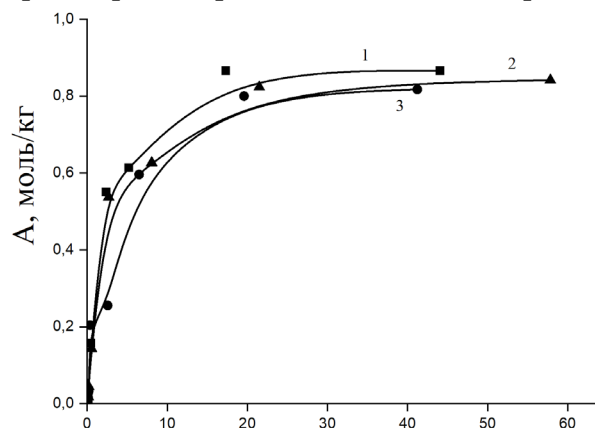


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2) и Ni^{2+} (3) древесной целлюлозой, обработанной лимонной кислотой

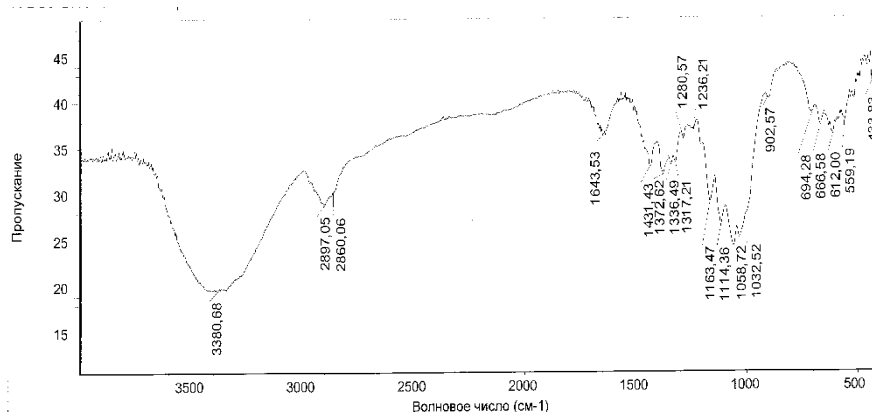


Рис. 4. ИК-спектр нативной древесной целлюлозы

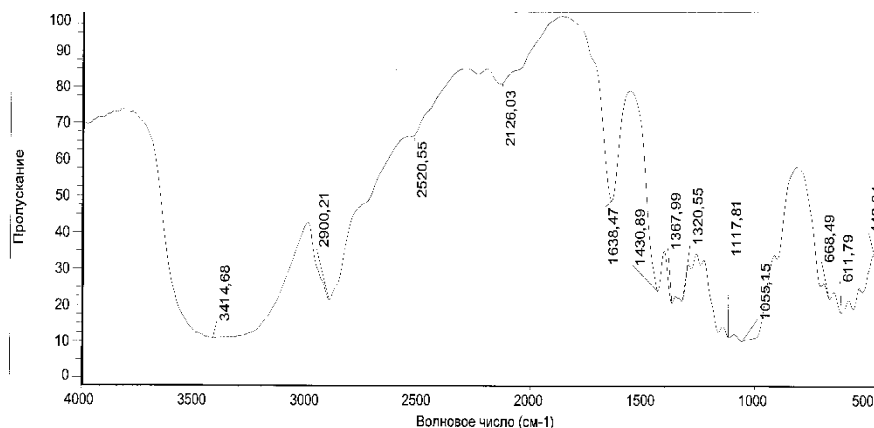


Рис. 5. ИК-спектр древесной целлюлозы, модифицированной лимонной кислотой

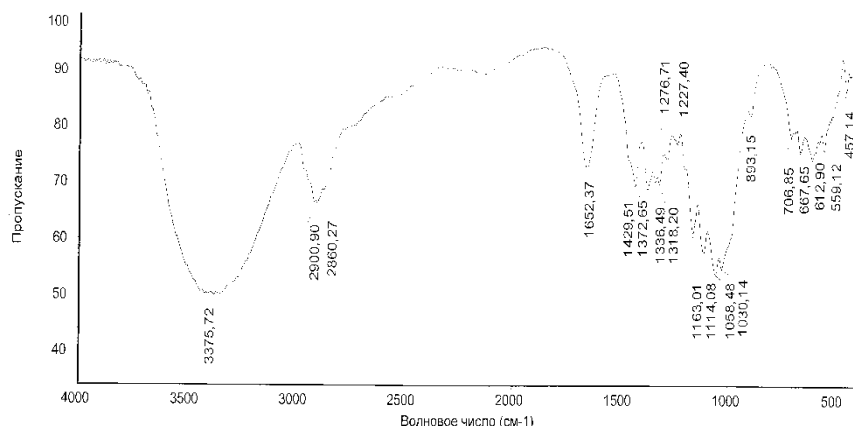


Рис. 6. ИК-спектр древесной целлюлозы, модифицированной ПВП

ИК-спектр исходного сорбента имеет характеристический набор полос поглощения, обусловленных колебаниями связей C=O, C–C, C–O–C, C–N и O–H в структуре целлюлозы (см. рис. 4). На ИК-спектре целлюлозы, модифицированной лимонной кислотой, наблюдаются существенные изменения в области 1650–1600 см⁻¹ и 1430–1300 см⁻¹, где проявляются соответственно валентные асимметричные и симметричные колебания связи C=O в карбоксильных группах. Отмечается резкое возрастание интенсивности пика при 1638 см⁻¹ и его смещение относительно полосы в спектре исходного сорбента, а также увеличение интенсивности пика при 1430 см⁻¹, что свидетельствует о появлении в целлюлозе, модифицированной лимонной кислотой, дополнительных карбоксильных групп.

Изменения в ИК-спектрах древесной целлюлозы в результате модифицирования поливинилпирролидоном наблюдаются в области 1650–1450 см⁻¹, где проявляются деформационные колебания связи N–H, и в области 1300–1000 см⁻¹, где проявляются валентные колебания связи C–N. Поэтому можно утверждать, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего полимера.

Влияние pH на сорбцию ионов Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ древесной целлюлозой. Существенное влияние на величину равновесной обменной емкости оказывает кислотность среды. Поэтому было изучено влияние pH раствора на сорбцию ионов тяжелых металлов из водных растворов CuCl₂, CoCl₂ и NiCl₂ древесной целлюлозой.

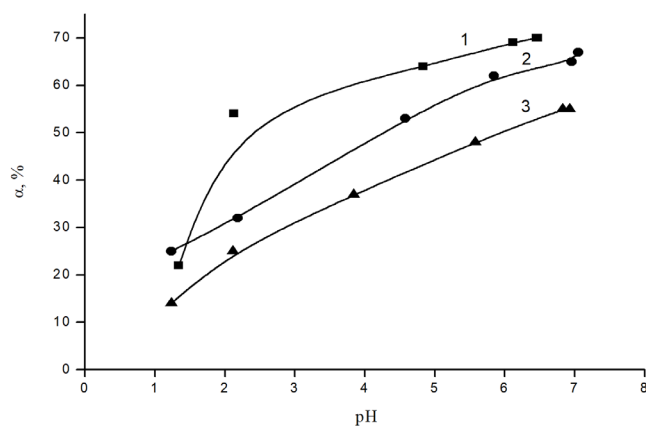


Рис. 7. Влияние pH водного раствора на сорбцию ионов Cu²⁺(1), Co²⁺(2) и Ni²⁺(3) древесной целлюлозой

Из рис. 7 видно, что степень извлечения ионов Cu²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ древесной целлюлозой возрастает в интервале pH 1–7 водного раствора и достигает максимума при значениях pH 6,0–6,5. Ограничение интервала pH 6,5 связано с началом выпадения в осадок гидроксидов тяжелых металлов. В интервале pH 1–2 низкая сорбция ионов тяжелых металлов объясняется тем, что происходит конкуренция за сорбционные центры древесной целлюлозы между ионами металлов и ионами водорода H⁺. В области pH 2,0–5,5 при снижении кислотности среды возрастает



количество свободных сорбционных центров на сорбенте, что приводит к существенному росту сорбции ионов металлов. При рН 5,5–6,5 с увеличением значения рН равновесного раствора рост степени извлечения (α) замедляется.

Было обнаружено, что рН раствора при сорбции ионов тяжелых металлов возрастает. Наибольшее изменение наблюдается в интервале рН от 3 до 5. В данном интервале рН увеличивается в процессе сорбции на 1–1,7 единиц по сравнению с рН исходного раствора, независимо от природы металлов. Таким образом, причиной изменения кислотности равновесного раствора в исследуемых системах является конкуренция ионов металлов и ионов водорода за сорбционные центры сорбента и сорбция ионов водорода в кислой области рН. Максимальное извлечение катионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) полисахаридным сорбентом наблюдается при рН исходных растворов, близких к нейтральным.

Выводы и рекомендации

Проведено модифицирование древесной целлюлозы карбоновыми многоосновными кислотами и ПВП. Исследованы сорбционные свойства немодифицированной и модифицированной древесной целлюлозы по отношению к ионам тяжелых металлов.

Кинетические исследования показали, что время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор хлорида металла – сорбент» сокращается с 8 мин для нативной целлюлозы до 5 мин для сорбента, модифицированного лимонной кислотой. Степень извлечения ионов тяжелых металлов для исследуемого сорбента увеличивается в среднем на 30–40% по сравнению с нативной целлюлозой.

Экспериментально полученные изотермы сорбции ионов тяжелых металлов обработаны в рамках моделей сорбции Ленгмюра и ТОЗМ. Показано, что модель Ленгмюра более корректно описывает процесс сорбции ионов тяжелых металлов древесной целлюлозой. Величина предельной сорбции сорбента, модифицированного лимонной кислотой, увеличивается примерно в 1,5 раза по сравнению с исходным сорбентом.

Определено влияние рН раствора на сорбцию ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} из водных растворов их хлоридов в области рН 1–7. Максимальное извлечение катионов Cu(II), Co(II) и Ni(II) древесной целлюлозой наблюдается при рН равновесных растворов, близких к нейтральным.

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают, что при различных способах модификации протекает химическое взаимодействие модифицирующих агентов с древесной целлюлозой, что приводит либо к увеличению (как в случае модифицирования лимонной кислотой), либо к появлению новых (в случае обработки ПВП) сорбционно-активных групп в структуре сорбентов.

На основании полученных результатов можно рекомендовать использовать модифицированную древесную целлюлозу для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010.



Список источников

1. Zhou Q., Yang N., Li Y., Ren B., Ding X., Bian H., Yao X. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017 // *Glob. Ecol. Conserv.* 2020. Vol. 22. P. e00925. DOI: 10.1016/j.gecco.2020.e00925.
2. Naushad Mu., Lichtfouse E. (Eds.). *Green Materials for Wastewater Treatment*. Springer International Publishing, 2020. 366 p.
3. Huang Y., Chen Q., Deng M., Japenga J., Li T., Yang X., He Z. Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China // *Journal of Environmental Management*. 2017. No. 207. P. 159–168. DOI: 10.1016/j.gexplo.2019.106403.
4. Beni A.A., Esmaili A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents // *Environmental Technology & Innovation*. 2019. No. 17. P. 100503. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100503.
5. Sankaran R., Show P.L., Ooi C.W., Ling T.C., Shu-Jen C., Che S.Y., Chang Y.K. Feasibility assessment of removal of heavy metals and soluble microbial products from aqueous solutions using eggshell wastes // *Clean Technol. Environ. Policy*. 2020. V. 22. P. 773–786. DOI: 10.1007/s10098-019-01792-z.
6. Khan T.A., Chaudhry S.A., Ali I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. No. 202. P. 165–175. DOI: 10.1016/j.molliq.2014.12.021.
7. Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment // *Environmental Chemistry Letters*. 2019. V. 17. P. 145–155. DOI: 10.1007/s10311-018-0785-9i.
8. Katheresan V., Kansedo J., Lau S.Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A. Review // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6, no. 4. P. 4676–4697. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
9. Shamsollahi Z., Partovinia A. Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: a critical review // *Journal of Environmental Management*. 2019. No. 246. P. 314–323. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.145.
10. Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S. Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater // *Journal of Water Process Engineering*. 2021. No. 42. P. 102148. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102148.
11. Ezeonuegbu B.A., Machido D.A., Whong C.M.Z., Japhet W.S., Alexiou A., Elazab S.T., Qusty N., Yaro C.A., Batiha G.El-S. Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies // *Biotechnology Reports*. 2021. Vol. 30. P. e00614. DOI: 10.1016/j.btre.2021.e00614.
12. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Закономерности влияния природы полисахаридных материалов на распределение ионов тяжелых металлов в гетерофазной системе биосорбент - водный раствор // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52, № 3. С. 243–271. DOI: 10.7868/S0044185616030219.
13. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И. Закономерности распределения ионов меди (II) и никеля (II) в гетерофазной системе водный раствор – модифицированное льняное волокно // *Российский химический журнал*. 2015. Т. 59, № 4. С. 76–84. DOI: 10.6060/rcj.
14. Лосев Н.В., Никифорова Т.Е., Макарова Л.И., Липатова И.М. Влияние механической активации на структуру и сорбционную способность хитина // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53, № 5. С. 480–485. DOI: 10.1134
15. Меретин Р.Н., Никифорова Т.Е. Исследование реакционной способности поверхности углеродсодержащего силикатного сорбента растительного происхождения // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64, № 11. С. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.
16. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
17. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
18. Петров И.Н. Органическая химия. М.: Наука, 1996. 650 с.
19. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 712 с.

Поступила в редакцию 06.12.2021

Одобрена после рецензирования 06.12.2021

Принята к опубликованию 21.03.2022



Научная статья

УДК 547.525.1

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_21

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Е. А. Курганова, А. С. Фролов, Г. Н. Кошель, В. С. Кабанова

Екатерина Анатольевна Курганова, д-р хим. наук, профессор. <http://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Александр Сергеевич Фролов, канд. хим. наук, доцент. <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Георгий Николаевич Кошель, д-р хим. наук, профессор. <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

Виктория Сергеевна Кабанова, студент. <https://orcid.org/0000-0001-6635-6315>

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, kurganovaea@ystu.ru

Ключевые слова:

циклогексилбензол, аэробное жидкофазное окисление, гидропероксид циклогексилбензола, растворители процессов жидкофазного окисления, ацетонитрил

Аннотация. Изучен процесс аэробного жидкофазного окисления циклогексилбензола до гидропероксида в присутствии различных растворителей. Установлено, что предпочтительнее проводить реакцию в среде ацетонитрила. Исследовано влияние различных технологических параметров на окисление циклогексилбензола в данном растворителе. На основе результатов исследований были выбраны условия, позволяющие достигать конверсию углеводорода 11% за 2,5 часа при селективности образования гидропероксида около 93%. Найдено, что средняя скорость окисления циклогексилбензола увеличивается примерно в 1,3 раза по сравнению с процессом, проводимым в отсутствие растворителя.

Для цитирования:

Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Кабанова В.С. Изучение реакции окисления циклогексилбензола в присутствии растворителей // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 21-27. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Введение

Фенол и циклогексанон являются крупнотоннажными продуктами основного органического и нефтехимического синтеза, которые широко используются в различных отраслях химической промышленности [1, 2]. Так, фенол применяется в производстве полимерных материалов, алкилфенолов, синтетических красителей, присадок к топливам и маслам, электроизоляционных лаков и пластификаторов. Кроме этого, его используют и для получения лекарственных препаратов, поверхностно-активных веществ, антисептиков, ядохимикатов и парфюмерных продуктов [3-5].

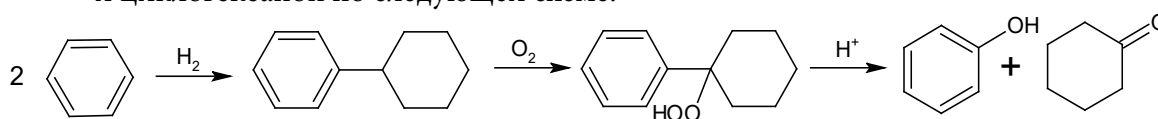
Циклогексанон является базовым мономером в индустрии полиамидных полимеров, пластмасс, изоляционных материалов и др., а также находит применение в качестве растворителя смол, жиров, масел, восков, ацетатов и нитратов [6].

Основное количество фенола и циклогексанона как у нас в стране, так и за рубежом производят кумольным методом и жидкофазным каталитическим окислением циклогексана соответственно. Несмотря на хорошо отработанную технологию и значительный опыт эксплуатации, эти процессы имеют ряд недостатков. К ним в первую очередь



следует отнести тот факт, что образующийся в кумольном процессе ацетон не находит эквивалентного фенолу рынка сбыта, а при окислении циклогексана имеет место крайне низкая (4-5%) конверсия углеводорода при селективности образования кетона не более 80–85%. На устранение указанных выше недостатков направлен разрабатываемый процесс совместного получения фенола и циклогексанона на основе бензола, который включает следующие стадии:

- гидродимеризация бензола с образованием циклогексилбензола (ЦГБ);
- селективное жидкофазное окисление циклогексилбензола до третичного гидропероксида (*трет*-ГП ЦГБ);
- кислотное разложение третичного гидропероксида циклогексилбензола в фенол и циклогексанон по следующей схеме:



В настоящей статье представлены результаты исследований процесса жидкофазного аэробного окисления циклогексилбензола до гидропероксида в среде различных растворителей.

Основная часть

Несмотря на то, что каталитическое окисление циклогексилбензола по сравнению с инициированным позволяет повысить скорость реакции в 1,2-1,4 раза, тем не менее селективность процесса значительно снижается и практическое осуществление этого приема в промышленных условиях сопряжено с рядом трудностей [7].

В этой связи практический интерес представляет окисление циклогексилбензола в присутствии растворителей, которые, как известно, могут оказывать существенное влияние на скорость реакции окисления углеводородов и селективность образования гидропероксидов. В качестве инициатора был использован третичный гидропероксид циклогексилбензола.

Установлено, что наиболее предпочтительно реакцию окисления циклогексилбензола проводить в среде ацетонитрила. В этом растворителе средняя скорость окисления увеличивается в 1,3 раза по сравнению с окислением без растворителя и сохраняется высокая селективность образования гидропероксида (табл. 1).

Таблица 1. Влияние природы растворителя на окисление циклогексилбензола. Температура 125 °С; концентрация инициатора (ГП ЦГБ) 0,75% мас.; концентрация растворителя 25% мас.

Растворитель	Время, ч	Концентрация в оксидате, % мас.			Конверсия ЦГБ, %	Селективность, %
		гидропероксида	кетонов	кислот		
*-	4,0	13,0	0,67	0,03	11,5	94,1
-	4,0	14,9	1,35	0,02	13,7	91,0
-	2,5	8,1	0,19	0,10	7,2	95,6
Ацетонитрил	2,6	9,0	0,64	0,02	10,9	92,5
Бензонитрил	2,6	6,6	0,64	-	8,2	90,5
Хлорбензол	2,6	5,2	0,14	-	5,7	95,0
Бензол	2,6	5,1	0,79	-	6,7	86,1
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	2,6	6,4	1,22	0,08	8,8	81,3

* – опыт проводился в стеклянном реакторе.



Сравнение данных по окислению циклогексилбензола без растворителя в стеклянном и металлическом реакторах показывает (см. табл. 1), что материал стенки реактора также практически не влияет на количественные показатели реакции. Все это в конечном итоге позволило изучить реакцию жидкофазного окисления циклогексилбензола в условиях, максимально приближенных к промышленным. Для поддержания ацетонитрила в жидкой фазе окисление циклогексилбензола осуществляли под давлением на установке типа УОСУГ при скорости потока воздуха 15–18 л/ч. Давление в системе поддерживалось на уровне 10 атм, так как его изменение в пределах 10–30 атм не оказывало влияния ни на конверсию, ни на селективность процесса.

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации ацетонитрила конверсия циклогексилбензола при одинаковой продолжительности реакции возрастает не пропорционально концентрации растворителя. До концентрации ацетонитрила 5 моль/л сохраняется прямолинейная зависимость между конверсией углеводорода и концентрацией ацетонитрила, а затем скорость достигает своего предельного значения. При этом селективность окисления снижается с 95 до 89%. Следует отметить, что уменьшение селективности реакции в зависимости от концентрации растворителя более значительно при концентрации ацетонитрила > 7 моль/л.

Сравнение показателей процесса окисления циклогексилбензола в среде ацетонитрила и в отсутствие растворителя при одной и той же конверсии циклогексилбензола показывает, что при конверсии углеводорода 13% селективность реакции в среде ацетонитрила (концентрация 10,5 моль/л) ниже, чем без растворителя, а при конверсии 11% (концентрация ацетонитрила 5,5 моль/л) селективность в обеих системах одинакова. Принимая во внимание этот факт, а также учитывая характер зависимости конверсии углеводорода от концентрации ацетонитрила, для окисления циклогексилбензола можно рекомендовать концентрацию ацетонитрила 5,5 моль/л (25% мас.).

Увеличение скорости окисления циклогексилбензола в присутствии ацетонитрила можно объяснить образованием комплекса гидропероксида с этим растворителем. Энтальпия образования комплекса гидропероксид–ацетонитрил выше (11,7 кДж/моль), чем энтальпия комплекса гидропероксид–циклогексилбензол ($\approx 4,2$ кДж/моль), поэтому связь O–O в комплексе гидропероксид–ацетонитрил более ослаблена. Это является причиной увеличения скорости распада молекул

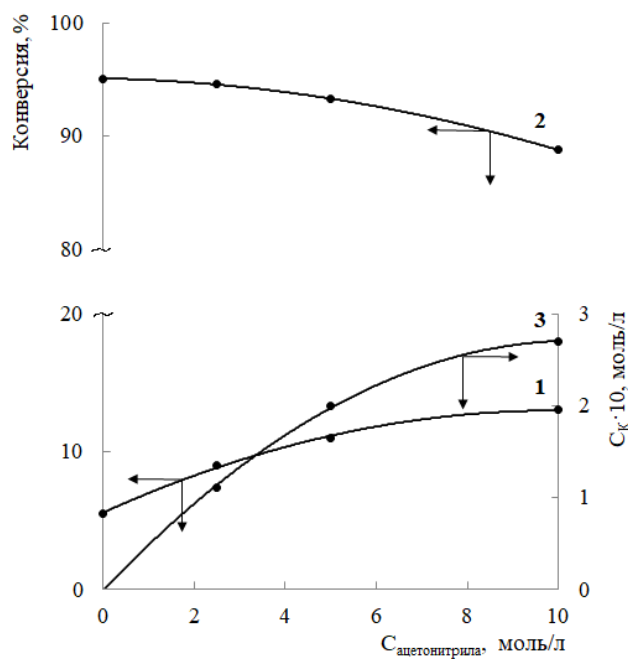


Рис. 1. Зависимость конверсии циклогексилбензола (1), селективности реакции его окисления (2) и концентрации комплекса гидропероксид – ацетонитрил (3) от концентрации ацетонитрила. Температура 125 °С, концентрация инициатора 0,05 моль/л, время реакции 2,5 ч.



гидропероксида на свободные радикалы в среде ацетонитрила. Увеличение скорости окисления может быть также связано с влиянием растворителя на отношение констант роста и обрыва цепей $k_2/\sqrt{k_6}$ [8].

Характер зависимости конверсии циклогексилбензола от концентрации ацетонитрила может определяться двумя факторами. Во-первых, скорость окисления углеводорода зависит от его концентрации, поэтому при разбавлении циклогексилбензола ацетонитрилом скорость реакции должна уменьшаться. Однако при небольших концентрациях ацетонитрила снижение скорости за счет разбавления углеводорода будет происходить в значительно меньшей степени, чем увеличение ее вследствие образования комплекса гидропероксида с растворителем, и конверсия циклогексилбензола будет пропорциональна концентрации растворителя. При концентрации ацетонитрила более 5 моль/л уменьшение скорости настолько увеличивается, что конверсия циклогексилбензола будет мало изменяться при дальнейшем увеличении концентрации растворителя. Во-вторых, по мере разбавления циклогексилбензола ацетонитрилом доля гидропероксида, связанного в комплексе гидропероксид–ацетонитрил, возрастает, и при некоторой концентрации ацетонитрила весь гидропероксид будет находиться в комплексе. И если скорость окисления зависит от концентрации этого комплекса, то дальнейшее увеличение концентрации ацетонитрила не приведет к возрастанию скорости окисления.

Для того чтобы выяснить, какой из двух указанных факторов является определяющим, была рассчитана концентрация комплекса (C_K) гидропероксид-ацетонитрил при разных концентрациях ацетонитрила ($C_{АН}$):

$$C_K = K C_{ГП} C_{АН},$$

где C_K – концентрация комплекса; K – константа равновесия образования комплекса ($K(125\text{ °C}) = 0,09$ л/моль); $C_{ГП}$ – концентрация гидропероксида; $C_{АН}$ – концентрация ацетонитрила.

Установлено, что при концентрации ацетонитрила 10 моль/л еще не весь гидропероксид связан в комплекс. Характер зависимостей концентрации комплекса и конверсии циклогексилбензола от концентрации ацетонитрила идентичен (см. рис. 1). Кроме того, если рассчитать концентрацию комплекса без учета разбавления углеводорода ацетонитрилом, то эта же зависимость будет прямолинейной. Все это говорит о том, что приближение скорости окисления циклогексилбензола к предельному значению при концентрации ацетонитрила более 5 моль/л связано со значительным уменьшением концентрации углеводорода вследствие разбавления его растворителем.

Увеличение концентрации инициатора (ГП ЦГБ) приводит, так же как и при окислении в отсутствие растворителя, к повышению конверсии углеводорода и снижению селективности реакции (табл. 2). Наиболее предпочтительной является концентрация инициатора 0,047 моль/л.

Таблица 2. Влияние концентрации инициатора на окисление циклогексилбензола в среде ацетонитрила. Температура 125 °С, концентрация ацетонитрила 5,5 моль/л, время реакции 2,5 ч

Концентрация инициатора, моль/л	Конверсия ЦГБ, %	Селективность, %
0,023	9,5	94,2
0,047	10,9	93,5
0,141	12,0	88,1



Изучение влияния температуры и продолжительности окисления на накопление продуктов реакции (рис. 2) позволило выбрать оптимальные условия окисления фенолциклогексана в среде ацетонитрила, обеспечивающие достаточно высокую скорость и селективность реакции. В этих условиях (температура 125 °С, концентрация инициатора 0,047 моль/л, ацетонитрила 5,5 моль/л) конверсия углеводорода 11% достигается за 2,5 ч при селективности образования гидроперекиси 93%. При этом средняя скорость окисления фенолциклогексана увеличивается в 1,3 раза по сравнению с процессом в отсутствие растворителя.

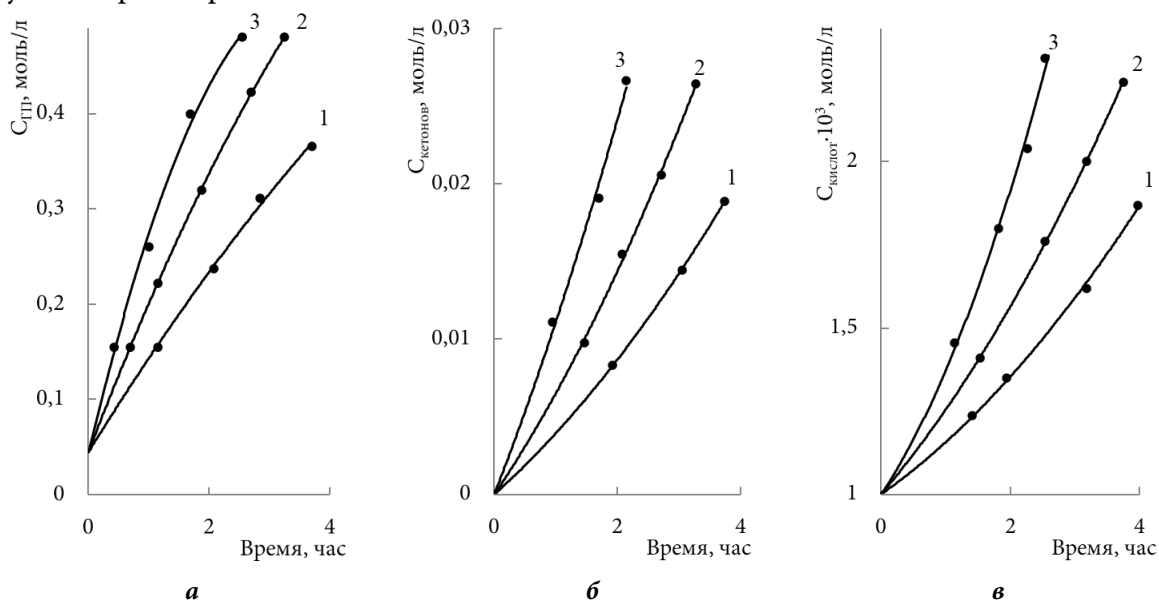


Рис. 2. Влияние температуры и продолжительности окисления циклогексилбензола в среде ацетонитрила на накопление гидропероксида (а), кетонов (б) и кислот (в). Температура, °С: 1 – 120, 2 – 125, 3 – 130. Концентрация ацетонитрила 5,5 моль/л

В табл. 3 приведен материальный баланс окисления циклогексилбензола в среде ацетонитрила.

Таблица 3. Материальный баланс реакции жидкофазного окисления циклогексилбензола в среде ацетонитрила. Температура 125 °С; концентрация инициатора (ГП ЦГБ) 1% мас., продолжительность реакции 2,5 ч; конверсия ЦГБ 11,3%; селективность 93,2%

Компоненты	Взято			Получено		
	г	г-моль	% мас.	г	г-моль	% мас.
Гидропероксид циклогексилбензола	5,0	0,026	1,0	48,5	0,252	9,5
Кетоны	-	-	-	3,2	0,0181	0,63
Кислоты (расчет на бензойную)	-	-	-	0,12	0,0009	0,023
Циклогексилбензол	370,0	2,310	74,0	330,0	2,060	65,0
Ацетонитрил	125,0	3,050	25,0	125,0	3,050	24,6
Потери	-	-	-	1,0	0,005	0,247
Всего	500	5,386	100,0	507,8	5,386	100,0



Экспериментальная часть

Аэробное жидкофазное окисление циклогексилбензола проводили под давлением на установке типа УОСУГ (рис. 3). Углеводород, растворитель, инициатор загружались в реактор (1), который присоединялся к головке. В системе создавалось рабочее давление газа-носителя воздуха, контролируемое манометром, и установка проверялась на герметичность. Затем содержимое реактора нагревалось до температуры реакции с помощью электропечи (2). Температура в зоне реакции контролировалась термопарой ХК, находящейся в окисляемом углеводороде. По достижении заданной температуры включалась мешалка (3), которая приводилась в движение с помощью магнитной катушки и сердечника (4). Скорость потока воздуха регулировалась реометром (6), установленным на выходе воздуха из реактора. По окончании опыта реактор быстро охлаждался и отсоединялся от системы.

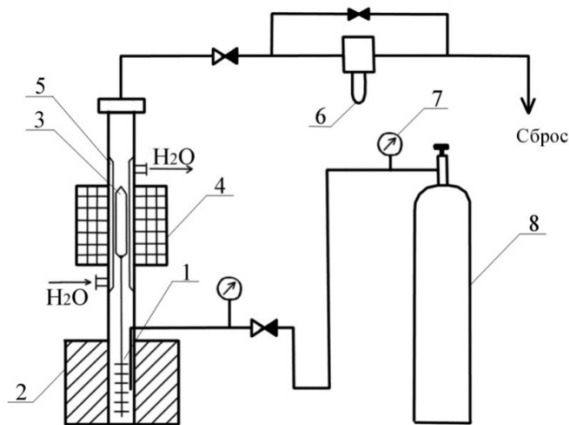


Рис. 3. Принципиальная схема установки окисления углеводородов под давлением (УОСУГ): 1 – автоклав; 2 – электропечь; 3 – магнитная мешалка; 4 – электромагнит; 5 – холодильник; 6 – реометр; 7 – редуктор; 8 – баллон со сжатым воздухом; ► ◄ – вентиль регулировочный

Исследование закономерностей окисления ЦГБ при атмосферном давлении осуществляли на установке проточно-замкнутого типа [9]. Она включает в себя достоинства установки замкнутого типа: использование малых количеств углеводорода, возможность производить замер поглощенного кислорода, легкость достижения кинетического режима. В системах при атмосферном давлении в качестве окислителя использовался кислород, под давлением – воздух.

Инициатор окисления – гидропероксид циклогексилбензола – получен окислением циклогексилбензола с селективностью более 96%, промыт 1%-ным раствором соды и сконцентрирован до 94% мас.

Растворители для проведения процесса окисления циклогексилбензола марок «чда» и «ч» дополнительно были очищены на ректификационной колонке эффективностью 20 теоретических тарелок.

Определение гидропероксида в продуктах окисления проводилось йодометрическим методом [10].

Выводы

Исследованы закономерности реакции жидкофазного аэробного окисления циклогексилбензола в среде ацетонитрила. Найдены условия, позволяющие получить гидропероксид циклогексилбензола с селективностью около 93% при конверсии исходного углеводорода 11%. Таким образом, при окислении циклогексилбензола можно



синтезировать гидропероксид с селективностью и скоростью, приемлемыми для технологического оформления процесса. Все это создает реальные предпосылки для того, чтобы рассматривать окисление циклогексилбензола в качестве одной из стадий синтеза на его основе фенола совместно с циклогексаноном.

Список источников

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Альянс, 2013. 588 с.
3. Budavari S. The Merck Index, 13th ed. Whitehouse station. NJ: Merck & Co. Inc., 2001. P. 1299-1367.
4. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол // *Научное обозрение. Технические науки*. 2017, № 2. С. 96-114.
5. Щуренко Н.Н., Нуртдинова Ж.В. Место России на мировом рынке фенола // *Экономика и современный менеджмент: теория и практика*. 2017, № 5(67). С. 18-25.
6. Фурман М.С., Бадриан А.С., Гольдман А.М. и др. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия, 1967. 240 с.
7. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
8. Эмануэль Н.М., Зайков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 279 с.
9. Курганова Е.А., Фролов А.С., Коршунова А.И., Кошель Г.Н., Яркина Е.М. Гидропероксидный метод синтеза *n*-трет-бутилфенола // *Изв. Академии наук. Сер. химическая*. 2021, № 10. С. 1951-1956.
10. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978. 309 с. URL: https://www.studmed.ru/antonovskiy-v-l-buzlanova-m-m-analiticheskaya-himiya-organicheskikh-peroksidnyh-soedineniy_86c672f148c.html

Поступила в редакцию 16.12.2022

Одобрена после рецензирования 24.02.2022

Принята к опубликованию 21.03.2022



Научная статья

УДК 661.862:665.334.83

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_28

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГОРЧИЧНОГО МАСЛА

П. Б. Разговоров, А. А. Игнатъев

Павел Борисович Разговоров, д-р техн. наук, профессор; Алексей Александрович Игнатъев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, razgovorovpb@ystu.ru, ignatyeva@ystu.ru

Ключевые слова:

природные алюмосиликаты, сорбционная очистка, горчичное масло, свободные жирные кислоты, перекисные и восковые соединения

Аннотация:

На базе данных рентгенофазового анализа выявлены основные структурные элементы твердой фазы отечественных алюмосиликатов различного цвета, используемых для сорбционной очистки горчичного масла. Определен фракционный и гранулометрический состав таких материалов; показано, что 60-80% их частиц имеет размер 0,3-2,5 мкм. Выявлено, что при осуществлении нейтрализации и отбели масла значительную роль играет присутствие в составе алюмосиликатных материалов ООО «ПолиСервис-М» (Москва) породообразующих фракций каолинита и монтмориллонита (до 15%), высокая дисперсность и умеренно-щелочной характер поверхности (рН 1%-й водной дисперсии $\approx 8.40-8.43$). Установлено также, что введение указанных отечественных материалов в горчичное масло препятствует его окислению.

Для цитирования:

Разговоров П.Б., Игнатъев А.А. Отечественные алюмосиликатные материалы для сорбционной очистки горчичного масла // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 28-39. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Введение

Природные алюмосиликаты – каолины, их аналоги [1,2] и др., имеющие на поверхности центры Льюиса и Брэнстеда [3-5], широко применяются для очистки растительных масел от примесных ингредиентов [6], а также выделения катионов тяжелых металлов из сточных вод.

Повышенные адсорбционные свойства к соединениям неорганического и органического характера, присутствующим в различных средах, проявляют как природные [5,7,8], так и модифицированные [9-11] алюмосиликатные материалы. В частности, отдельный интерес вызывают результаты, связанные с получением отечественных



материалов на основе пилларированного монтмориллонита с высокой удельной поверхностью и впечатляющим суммарным объемом пор [12]. С другой стороны, следует учитывать, что в масложировой промышленности имеется устойчивая тенденция к применению импортных и, как правило, дорогостоящих алюмосиликатных материалов, что приводит к увеличению стоимости конечного продукта очистки (рафинированного масла).

В этой связи целью настоящего исследования является решение следующих задач:

– изучение возможности замены импортных сорбционных материалов, применяемых для очистки растительного масла (Tonsil, Engelhard и др., стоимость 100-120 тыс. руб. \cdot т⁻¹) на более дешевые и эффективные отечественные аналоги (≤ 20 -30 руб. \cdot т⁻¹), имеющие сходные с зарубежными минералогические составы;

– анализ количественных показателей, характеризующих эффективность сорбции, с использованием ресурсосберегающих технологий и недефицитных отечественных алюмосиликатных материалов [13], основных примесных ингредиентов (свободных жирных кислот, перекисных и восковых соединений) из растительных масел, производимых на территории России и входящих в категорию жизненно необходимых товаров для населения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования для очистки маслосодержащих сред, включающих примесные соединения (свободные жирные кислоты, перекиси, воски), выбрана каолиновая глина ООО НПП «Промышленные материалы» (Самарская обл.), а также отечественные сорбенты – голубая, зеленая, розовая и черная глины (ООО «ПолиСервис-М», Москва).

Для очистки использовали горчичное масло, производитель – ЗАО «МАРГКОМ», Нижегородская обл., Кстово (ГОСТ 8807-94).

Каолин (природный алюмосиликат) – порошок белого цвета с различными оттенками. Согласно сертификату качества № 40 от 21.07.2004 ООО НПП «Промышленные материалы» (Самарская обл.); отвечает требованиям ТУ 5729-016-48174985-2003, а именно:

- массовая доля Fe₂O₃ – не более 0.02%;
- массовая доля примесей, растворенных в HCl – 0.2%;
- массовая доля водорастворимых солей – не более 0.1%;
- потери массы при прокаливании – не более 13.8%;
- массовая доля влаги – не более 3.8%;
- pH 1%-й водной вытяжки – 8,3.

Глина голубая, производитель ООО «ПолиСервис-М» (Москва), ТУ 9158-003-47308774-00 (природный алюмосиликат) – порошок серо-голубого цвета; pH 1%-й водной дисперсии – 9.9.

Глина черная, производитель ООО «ПолиСервис-М» (Москва), ТУ 9158-003-47308774-00 (природный алюмосиликат) – порошок черного цвета; pH 1%-й водной дисперсии – 8.4.



Глина розовая, производитель ООО «ПолиСервис-М» (Москва), ТУ 9158-003-47308774-00, (природный алюмосиликат) – порошок розового цвета; рН 1%-й водной дисперсии – 8.4.

Глина зеленая, производитель ООО «ПолиСервис-М» (Москва), ТУ 9158-003-47308774-00 (природный алюмосиликат) – порошок серо-зеленого цвета; рН 1%-й водной дисперсии – 8.9.

Масло горчичное нерафинированное (темно-желтой окраски); ЗАО «МАРГКОМ», Нижегородская обл., Кстово (ГОСТ 8807-94); характеризуется физико-химическими свойствами: кислотное число, мг КОН/г – 0.98 и 2.0 (отдельный образец для оценки антиоксидантной активности); перекисное число, ммоль $\frac{1}{2}\text{O}_2\cdot\text{кг}^{-1}$ – 0.15; цветное число на 100 мл, мг J_2 – 104; содержание восков, г·кг⁻¹ – 4.6;

Спирт этиловый, ГОСТ Р 51652-2000.

Толуол, ГОСТ 5789-51.

Трихлорметан стабилизированный, ТУ 2631-066-44493179-01.

0.1 н. раствор гидроксида калия (водный).

0.01 н. раствор тиосульфата натрия, полученный из тиосульфата натрия кристаллического (ГОСТ 244-76).

Кислота уксусная ледяная концентрированная «хч», ГОСТ 61-75.

Хлороформ, ГОСТ 20015-88.

Воск пчелиный – жироподобное вещество; характеризуется физико-химическими показателями: кислотное число, мг КОН – 195; число омыления, мг КОН – 97.8; эфирное число, мг КОН – 97.2; йодное число, % – 1.06; температура плавления, К – 351–353; температура застывания, К – 349–350; плотность, г·см⁻³ при 288 К – 0.94; показатель преломления (при 353 К) – 1.4409.

Рентгенофазовый анализ алюмосиликатов

Дифрактограммы снимали в области углов рассеяния света $2\Theta = 10\text{--}70^\circ$ и сопоставляли их с таковой для образца каолина, опыт использования которого для очистки маслосодержащих сред приведен в [12, 17].

Исходными данными для рентгенофазового анализа служит полный дифракционный профиль и длина волны. На первом этапе анализа определяли положение пиков. В данном случае процесс вели по положению максимума I_{max} . По уравнению Вульфа-Брегга рассчитывали межплоскостные расстояния, измеряли интенсивность пиков, нормировали полученные значения и идентифицировали фазы путем сравнения их с данными каталога (в таблицах с указанием межплоскостных расстояний для фаз, относительной интенсивности в процентах или долях единицы согласно рефлексу, а также индексов Миллера). На экспериментальной дифрактограмме присутствовали рефлексы определенного интервала, которые лежали в указанном диапазоне съемки (2Θ) при данном излучении.

Идентификацию проводят следующим образом: у соединения выделяли 3-5 наиболее интенсивных характеристических пиков. Если таких пиков не было, делали вывод, что фаза, наличие которой проверяется, отсутствует, и переходили к проверке других соединений.



Определение гранулометрического состава и размера частиц алюмосиликатных материалов

Размер частиц импортозамещающих алюмосиликатных материалов определяли согласно Инструкции по эксплуатации прибора Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'; процентные соотношения частиц фиксированного размера оценивали с учетом автоматических записей кривых линейного и интегрального распределения частиц по фракциям.

Обработка горчичного масла при различном расходе сорбентов

В горчичное масло при температуре 20 °С вводили различные алюмосиликатные материалы ООО «ПолиСервис-М» (Москва) – розовую, голубую, зеленую и черную глины – в количестве 0.1-2.0% от массы масла, производили перемешивание фаз в течение 1 ч с интенсивностью 80–120 мин⁻¹. Через 1 ч отбирали пробы обработанного масла, разделяли на фильтре и измеряли значения кислотного, перекисного и цветного чисел обработанного масла.

Определение кислотного числа горчичного масла

Приготавливают спирто-эфирную смесь путем смешения 2 ч. диэтилового эфира и 1 ч. этилового спирта с добавлением 5 капель раствора фенолфталеина из расчета на 50 мл смеси. Смесь нейтрализуют 0.1 н. спиртовым раствором КОН до получения слабой розовой окраски.

В коническую колбу отвешивают 3-5 г горчичного масла (до второго десятичного знака), приливают 50 мл нейтрализованной смеси растворителей, взбалтывают полученный раствор и, при постоянном перемешивании, быстро титруют 0.1 н. спиртовым раствором КОН до получения слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Кислотное число (к.ч.) определяют:

$$\text{к.ч.} = 5,611 k v / m, \quad (1)$$

где 5.611 – коэффициент, равный значению расчетной массы КОН в 1 см³ 0.1 н. раствора КОН, а при использовании NaOH этот коэффициент получают путем умножения расчетной массы КОН в 1 см³ 0.1 н. раствора, (а именно 0.4), на 1.4 (56/40, т.е. отношение молекулярных масс КОН и NaOH).

k – поправка к титру 0.1 н. раствора КОН;

v – объем 0.1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование;

m – масса навески горчичного масла для анализа, г.

Определение перекисного числа горчичного масла

Метод предусматривает применение хлороформа.

Навеску горчичного масла (0.2-1.0 г) помещают в коническую колбу. Если колбу проблематично взвесить непосредственно, навеску масла взвешивают в бюксе и его вместе с навеской помещают в колбу.

В колбу с навеской вносят 10 мл хлороформа, быстро растворяют пробу, добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл 50–55% раствора КJ. Колбу закрывают, перемешивают содержимое в течение 1 мин и оставляют на 5 мин в темном месте при температуре 288–298 К. Затем вносят в колбу 75 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют



раствор крахмала (5 капель) до появления слабой фиолетово-синей окраски. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до появления молочно-белой окраски, устойчивой в течение 5 с.

Контрольное определение (без внесения масла в пробу) – выполняют параллельно с основным определением.

Перекисное число (п.ч.) определяют:

$$\text{п.ч.} = 100 (V - V_0) \cdot c / m, \quad (2)$$

где V – объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в основной пробе, мл;

V_0 – объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в контрольной пробе, мл;

c – концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль·л⁻¹;

m – масса навески горчичного масла для анализа, г.

Полученное перекисное число (п.ч.) выражают в миллимолях активного кислорода (ммоль $\frac{1}{2} \text{O}_2$) на 1 кг пробы.

Для получения раствора тиосульфата натрия необходимых концентраций (0.002 моль/дм³ и 0.01 моль/дм³) перед испытанием производят разведение 0.1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответственно в 50 и 10 раз.

Определение цветного числа горчичного масла

В бюкс отвешивают 0.26-0.27 г дважды возогнанного йода и удвоенное количество йодистого калия (0.52-0.54 г КJ), растворяют в 10 мл дистиллированной воды. Получившийся раствор переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки, взбалтывают. Приготовленный стандартный раствор йода имеет цветное число (ц.ч.) 100 мг J_2 и после оценки его оптической плотности (относительно дистиллированной воды) при $\lambda = 490$ нм используется для построения градуировочного графика «ц.ч. – оптическая плотность», проходящего через нулевую точку на осях абсцисс и ординат.

Масло помещают в кювету на 20 мм и измеряют оптическую плотность относительно дистиллированной воды при $\lambda = 490$ нм. По графику находят цветность, соответствующую измеренному значению оптической плотности. Необходимо определить концентрацию приготовленного концентрационного раствора йода титрованием 0.01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала (индикатор йодометрии – 1 %-й раствор крахмала).

Крахмал готовят следующим образом: 1 г вещества перетирают в ступке с 5 мл дистиллированной воды. Смесь вливают в 100 мл кипящей воды, кипятят 2-3 мин, а затем охлаждают. Раствор крахмала должен давать с 2 каплями 0.1 н. J_2 синюю окраску; если же цвет становится красно-бурым, то раствор к использованию не пригоден.

Определение восков в горчичном масле

В кювету толщиной 1 см наливают обработанное масло и с помощью прибора ФЭК, при $\lambda = 490$ нм, определяют оптическую плотность относительно пробы с маслом, из которого предварительно были выделены воски путем трехкратного вымораживания в холодильнике при температуре 277 К. Затем по градуировочному графику, представляющему собой зависимость вида $D = f(C_B)$, находят концентрацию восков в масле.



Оценка антиоксидантной активности глин при хранении обработанного горчичного масла

В нерафинированное горчичное масло с исходным к.ч. = 2.0 мг КОН/г при температуре 293 К вводили розовую и черную глину при расходе материала глины 10 г·кг⁻¹ масла (PM = 1.0 % мас.) и производили перемешивание фаз с интенсивностью 1-2 с⁻¹ в течение 1 ч. Через 90 сут. (3 мес. хранения в укупоренной таре) отбирали пробы обработанного масла, разделяли на фильтре и измеряли к.ч. и п.ч. обработанного горчичного масла.

Результаты и их обсуждение

Основным порообразующим минералом образца сравнения – каолина (ООО «Промышленные минералы», Самарская обл.) является каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (массовое содержание 90–95% мас.); примесным компонентом каолина является низкотемпературный кварц SiO_2 ($\leq 5\%$ мас.) (табл. 1). В то же время анализ дифрактограмм образцов других российских алюмосиликатных материалов, имеющих цветовую гамму (голубая, розовая и черная глины, рис. 1), показал, что все они включают в качестве порообразующего материала монтмориллонит: голубая – 35–40% мас., черная – не более 15% мас., розовая – 5–10% мас. (содержание минимально по сравнению с другими образцами). Зато последняя среди всех апробированных отечественных материалов наиболее богата каолинитом (содержит его в количестве 10–15% мас.). Этот же отечественный алюмосиликатный материал включает достаточное количество сапонита $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ (до 15% мас.) и максимальное, по сравнению с другими образцами, количество β -кварца (65–75% мас.). Наличие катионов магния и железа (III) обеспечивает соответствующий цвет данного вида материала.

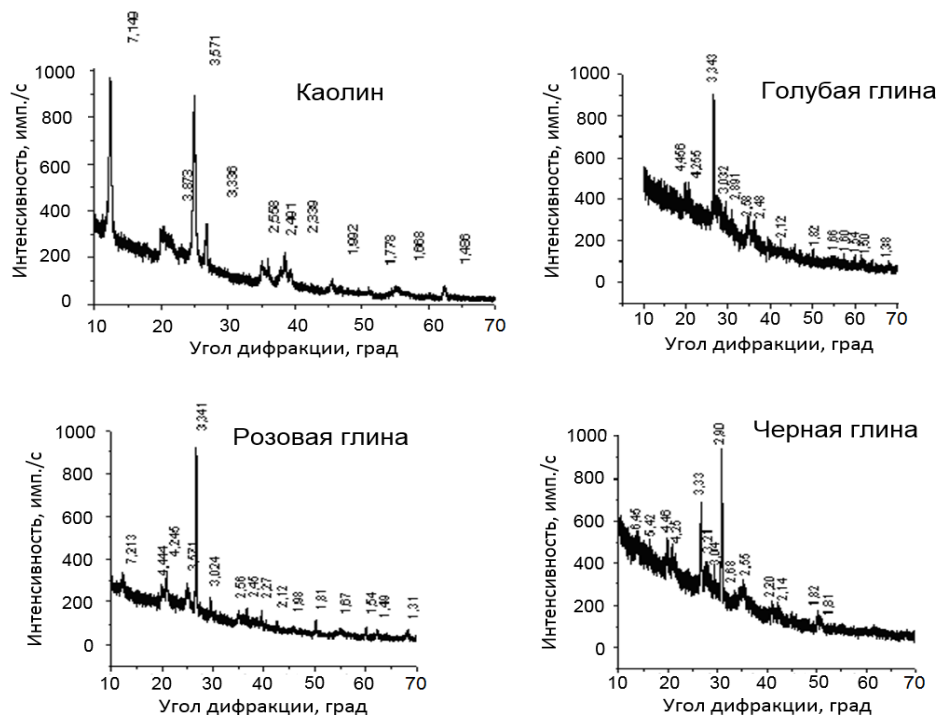


Рис. 1. Дифрактограммы образцов глинистых материалов.

Условия: CuK_{α} -излучение, напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 20 мА; скорость сканирования 1 град./мин



В свою очередь, черная глина содержит значительное количество гидрослюды (содержание гидромусковита – около 50% мас.) и, очевидно, богата органическими примесями (углеводородами), придающими ей соответствующую окраску.

Голубая глина, наряду с β -кварцем и монтмориллонитом, приблизительно в равных долях (примерно по 6%) включает примеси сапонита и гидрослюды, а также катионы кобальта и железа (II).

С использованием сит и прибора Fritsch Particle Sizer 'analysette 22' установлено процентное распределение частиц голубой и розовой глины. Анализ гранулометрического состава показывает, что в данных образцах отечественных алюмосиликатов преобладающее число частиц имеет размер 2.5–10.0 мкм (табл. 2). Черную и голубую глины также отличают включения мелких частиц размером 0,3–2,5 мкм (49.6 и 44.5% соответственно), что, вероятно, влияет на удельную поверхность этих материалов и сказывается на их сорбционных свойствах.

Таблица 1. Минеральные составы отечественных алюмосиликатных материалов различного цвета

Образец	Линии Å	Соответствие
Каолин (ООО НПП «Промышленные материалы», г. Самара), ТУ 5729-016-48174985-2003	7,149; 3,873; 3,571; 2,558; 2,491; 2,339; 1,992; 1,778; 1,668; 1,486	Коалинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (90-95%)
	3,336	β -кварц (SiO_2) (5-0%)
Голубая глина (ООО «Полисервис-М», г. Москва)	4,255; 3,343; 1,82; 1,54	β -кварц (SiO_2) (до 50%)
	4,456; 2,58; 2,48; 2,12; 1,66; 1,60; 1,50; 1,38	Монтмориллонит (35-40%) $(Ca,Na)(Mg,Al,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
	3,032	Сапонит $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$
	2,891	Гидромусковит (до 6%) $(K,H_3O)Al_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
Розовая глина (ООО «Полисервис-М», г. Москва)	4,245; 3,341; 1,81; 1,54	β -кварц (SiO_2) (65-75%)
	7,213; 3,024; 2,27; 1,31	Сапонит $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ (до 15%)
	3,571; 2,56; 1,98	Коалинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (10-15%)
	4,44; 2,12; 1,67; 1,49	Монтмориллонит (5-10%) $(Ca,Na)(Mg,Al,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
Черная глина (ООО «Полисервис-М», г. Москва)	5,42; 3,21; 3,04; 2,90; 2,55; 2,14	Гидромусковит (до 6%) $(K,H_3O)Al_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
	4,25; 3,33; 2,68; 2,20; 1,82; 1,81	β -кварц (SiO_2) (до 40%)
	6,45; 4,46	Монтмориллонит (до 15%) $(Ca,Na)(Mg,Al,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$

Таблица 2. Процентное распределение частиц по фракциям в алюмосиликатах

Образец	Дисперсность, мкм						
	0,3-1,2	1,2-2,5	2,5-5,0	5-10	10-20	20-30	30-40
Каолин (Образец сравнения)	3,21	8,84	15,16	23,38	34,77	10,76	3,70
Голубая глина	15,06	29,40	25,96	20,87	8,12	0,59	-
Розовая глина	7,63	22,20	30,68	30,18	9,31	-	-
Черная глина	18,48	31,09	28,21	20,27	1,95	-	-



Энергосберегающее перемешивание твердой (порошки розовой, черной, голубой и зеленой глины) и жидкой фаз (горчичное масло с к.ч. = 0.98 мг КОН) на первом этапе работы проводили при 298 К и интенсивности $\leq 2 \text{ с}^{-1}$ в течение 60 мин, варьируя малый расход материала (РМ) в пределах $1\text{--}20 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$ масла, а затем отделяли жидкую фазу от глины методом фильтрации. Содержание восковых соединений (ВС) в необработанном масле было фиксированным (0.5% мас., или $5000 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ масла): ВС предварительно искусственно вносили в жидкую фазу, трехкратно вымороженную при $t = 277 \text{ К}$.

Выявлено, что повышенными сорбционными свойствами в отношении свободных жирных кислот (СЖК) горчичного масла обладает образец розовой глины (рис. 2), содержащей достаточное количество каолинита. Уже при расходе материала $3\text{--}5 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$ кислотное число удается снизить с 0.98 до 0.72 мг КОН (степень очистки составляет 26.5%). Количество удаленных СЖК составляет $\approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль. Для других отечественных алюмосиликатных материалов характерны следующие максимальные показатели выделения СЖК:

черная глина – $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль СЖК; степень выделения 23.5% при РМ = $20 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$;

голубая глина – $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль СЖК; степень выделения 15.3% при РМ = $20 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$;

зеленая глина – $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль СЖК; степень выделения составляет 13% при РМ = $5 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Отечественные порошковые глинистые материалы по степени выделения СЖК горчичного масла располагаются в ряд:

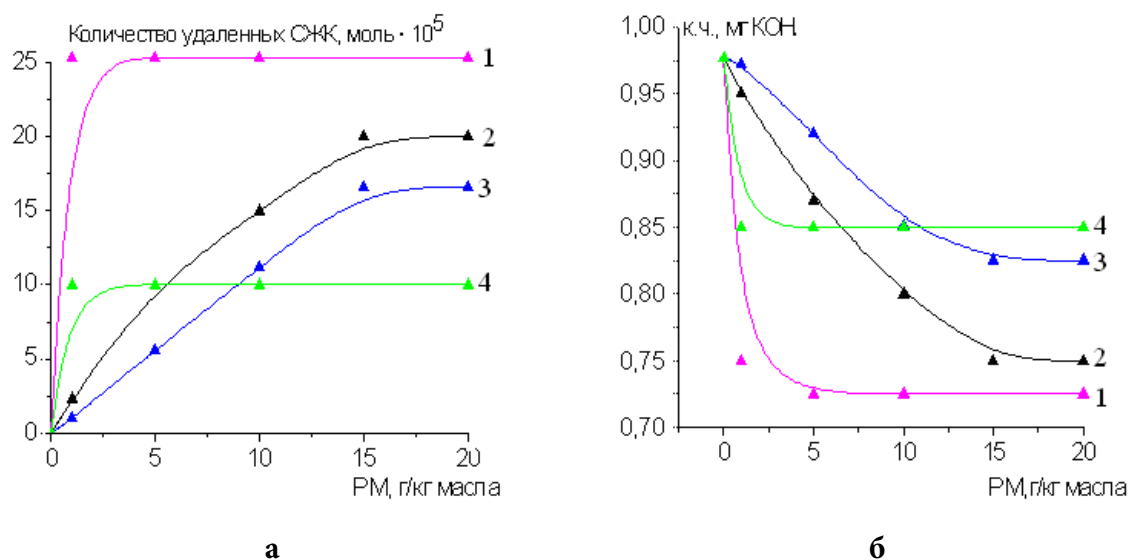
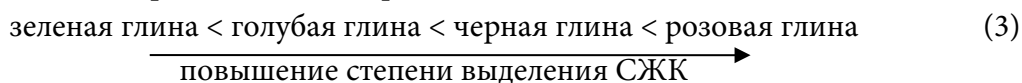


Рис. 2. Сорбционная способность отечественных алюмосиликатов в отношении свободных жирных кислот горчичного масла (а) и изменение кислотного числа жидкой фазы в зависимости от расхода материала (б). Условия: температура обработки 20 °С, продолжительность обработки 1 ч.

Вид отечественного алюмосиликата (глины): 1 – розовая; 2 – черная; 3 – голубая; 4 – зеленая

В отношении перекисных соединений (ПС), содержащихся в нерафинированном горчичном масле, зависимость сорбционной способности указанных материалов по мере роста расхода сорбента остается аналогичной. Апробированные отечественные материалы по активности поглощения атомарного кислорода ($\text{моль}\cdot 10^{-3}$) составляют ряд:



голубая глина < черная глина < розовая глина (4)

↑
повышение степени извлечения активного кислорода.

Из рис. 3 видно, что розовая глина позволяет выделить $\approx 36\%$ перекисных соединений из нерафинированного горчичного масла; п.ч. снижается от 0.15 до 0.11 ммоль $1/2 \text{ O}_2 \cdot \text{кг}^{-1}$ уже при малом расходе материала ($1 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ масла). Лишь зеленая глина данном случае не выдерживает конкуренцию с другими отечественными сорбентами: на последней, независимо от ее расхода, удается выделить не более 10% ПС.

С другой стороны, с использованием образца зеленой глины получены данные, позволяющие судить о некоторой степени сродства данных материалов к примесям нейтрального характера – в частности, воскам и компонентам пигментного комплекса горчичного масла. Так, если степень осветления отечественной зеленой глиной нерафинированного горчичного масла составляет 9%, для образца розовой глины этот показатель не превышает 4% (цветное число удается снизить лишь на 5 ед. по йодометрической шкале). Это следует увязывать с состоянием поверхности сорбента и величиной рН 1%-ных водных дисперсий этих материалов.

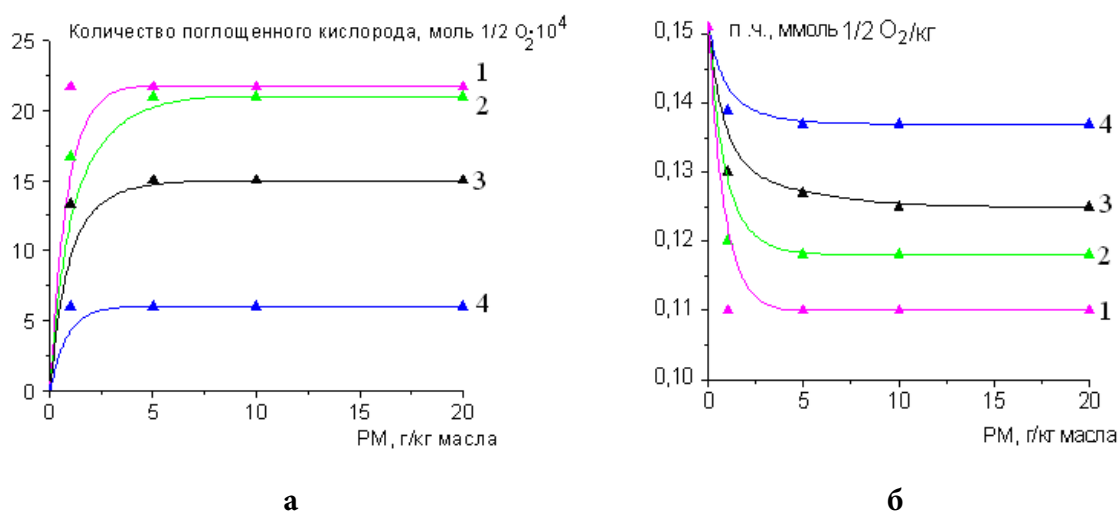


Рис. 3. Сорбционная способность отечественных алюмосиликатов в отношении перекисных соединений горчичного масла (а) и изменение перекисного числа жидкой фазы в зависимости от расхода материала (б). Условия: температура обработки 293 К, продолжительность обработки 1 ч.

Вид отечественного алюмосиликата (глины): 1 – розовая; 2 – зеленая; 3 – черная; 4 – голубая

Что же касается выделения восковых соединений (ВС) из горчичного масла, высокими сорбционными свойствами обладают все испытываемые отечественные материалы, независимо от их цвета. Так, например, из 50 г масла на розовой глине удастся выделить 250 мг ВС (т.е. 0.5% примесных веществ нерафинированного горчичного масла). На образцах черной и зеленой глин эти показатели на 5–8% ниже.

Положительный эффект сорбции ВС достигается уже при расходе материала $5 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$, что составляет 0.5% от массы жидкой фазы.

Полученные данные хорошо согласуются с моделью взаимодействия типового отечественного алюмосиликатного материала и сложноэфирной компоненты восковых соединений (рис. 4). На примере поволжской опоки, имеющей активные ОН-группы на поверхности, хорошо видно, что взаимодействие задействует концевые атомы водорода указанной группы и атом кислорода карбонила сложноэфирной составляющей ВС.

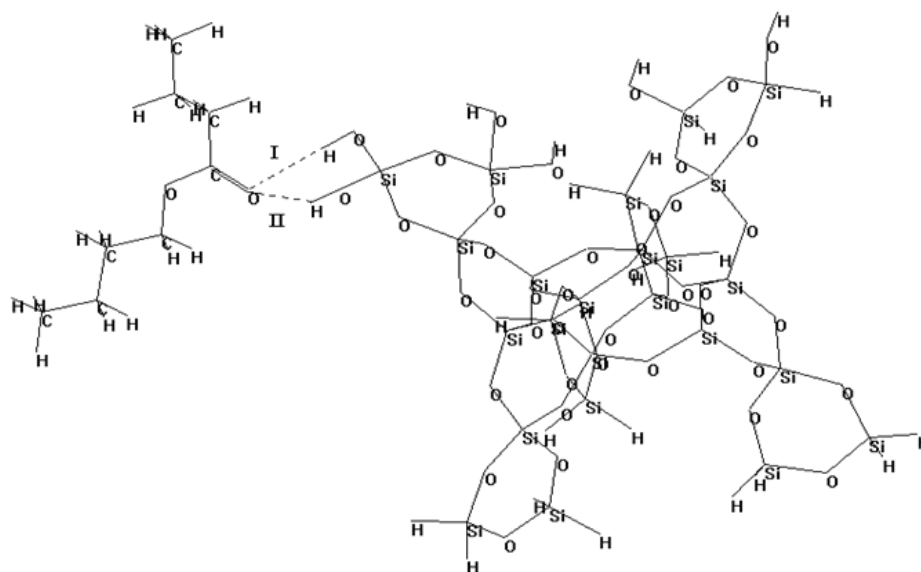


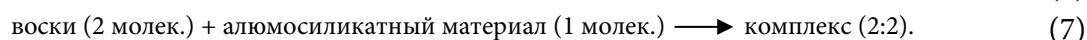
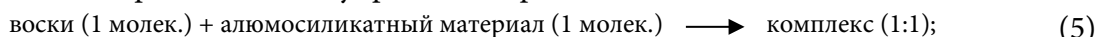
Рис. 4. Схема взаимодействия отечественного алюмосиликата и сложнэфирной компоненты восков

В [14] полуэмпирическим методом РМЗ рассчитаны длины образующихся водородных связей $O\dots H^1$ и $O\dots H^2$ (табл. 3), которые, в зависимости от эмпирического числа атомов углерода в цепи, составляют 2.92–3.09 Å. Ценностью же представленной работы является выявление факта, что повышенные сорбционные свойства в отношении ВС нерафинированного горчичного масла обнаруживает голубая глина: степень ее активности приблизительно на 20% выше, чем у других апробированных отечественных алюмосиликатов.

Таблица 3. Параметры водородной связи для структуры «ВС – алюмосиликат»

Число атомов углерода в цепи	Длина связи, Å		Валентные углы связей, град.			
	$O\dots H^1$	$O\dots H^2$	$H^1\dots O=C$	$H^2\dots O=C$	$O\dots H^1-O^1$	$O\dots H^2-O^2$
4	3,00	3,04	111,8	127,0	153,0	152,6
9	3,01	3,05	110,9	125,2	153,4	152,5
11	3,01	2,92	105,8	113,6	151,7	155,9
15	3,00	2,90	105,5	112,6	151,4	156,0
18	3,01	2,91	105,4	112,2	151,5	156,3
19	3,03	2,90	104,9	110,9	151,2	159,9
20	3,09	2,92	103,6	107,6	151,1	158,7

Специфику взаимодействия молекул восковых соединений и отечественных алюмосиликатных материалов можно упрощенно представить схемами:



Следует отметить, что при выделении восковых соединений из нерафинированного горчичного масла повышается степень усвояемости биологически активных ингредиентов с поступлением масла в организм человека. Это, в первую очередь, касается полезных примесных компонентов масла – в частности, олеиновой и эруковой жирных кислот, а также фитонцидов, обладающих бактерицидным, противовирусным и



иммуностимулирующим действием. Сами же воски выраженным негативным действием на организм не обладают.

Выводы

Показана возможность энергоемкой рафинации горчичного масла путем введения в него отечественных порошковых алюмосиликатов – розовой и черной глины, содержащих фракции β -кварца и гидромусковита с примесями каолинита, сапонита, монтмориллонита, в количестве 5-10 г·кг⁻¹ масла при перемешивании фаз в течение 1 ч с интенсивностью 1-2 с⁻¹ и последующим разделением фаз на фильтре; характерно, что процесс допустимо осуществлять при комнатной температуре.

Выявлено, что повышенными сорбционными свойствами в отношении свободных жирных кислот и перекисных соединений горчичного масла обладает розовая глина, включающая до 15% каолинита (обменный катион – алюминий). В отношении компонентов пигментного комплекса масла лучшей осветляющей способностью (до 10%) характеризуется зеленая глина. В части извлечения из указанного масла примесных восков отлично зарекомендовали себя все отечественные материалы ООО «ПолиСервис-М» (Москва), независимо от их цвета; при этом высокий положительный эффект ($\geq 90\%$) достигается уже при малом расходе сорбента (5 г·кг⁻¹).

Список источников

1. Prokofev V.Yu., Razgovorov P.B., Gordina N.E. The adsorption of undesirable impurities from sunflower oil the granulated sorbents based on caolin clay // *Int. J. Food Eng.* 2014. Vol. 10, no. 4. P. 713-720. DOI:10.1515/ijfe-2014-0103.
2. Shapkin N.P., Razov V.I., Khal'chenko I.G., Shkuratov A.L., Korochentsev V.V., Mayorov V.I. Studies of natural kaolinite and its modified forms // *J. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 61, no. 11. P. 1463-1471. DOI:10.1134/S003602361611019X.
3. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. думка, 1988. 246 с.
4. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Strel'nikova O.Yu., Roessner F., Petukhova G.A., Zhabin A.V. Regulation of sorption processes in natural nanoporous aluminosilicates. 2. Determination of the ratio between active sites // *Protect. Met. Phys. Chem.Surf.* 2016. Vol. 52, no. 4. P. 599-606. DOI:10.1134/S207020511604005.
5. Гревцев В.А., Лыгина Т.З. Морфологические и структурные особенности природных, активированных и синтезированных веществ // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2010. № 8. С. 236-249.
6. Разговоров П.Б., Игнатъев А.А., Абрамов М.А., Нагорнов Р.С. Переработка алюмосиликатного сырья и отвалов строительства метрополитена в композиционные сорбенты для очистки водных и маслосодержащих сред // *Умные композиты в строительстве.* 2020. Т. 1, вып. 1. С. 10-26. URL: http://comin-con.ru/index.php/tor/issue/view/v1n1_2020.
7. Эфендиев А.А. О кристаллизации восков в рафинированном подсолнечном масле // *Масложир. пром-сть.* 1994. № 5-6. С. 22-25.
8. Михайлов Г.Г., Лонзингер Т.М., Морозова А.Г., Скотников В.А., Лонзингер А.В., Кутуев А.А. Влияние состава и структуры природных алюмосиликатных материалов Челябинской области на сорбционные свойства // *Вестн. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. Металлургия.* 2015. Т. 15, № 4. С. 42-50. DOI: 10.14529/met150405.
9. Лыгина Т.З., Михайлова О.А., Хацринов А.И., Конюхова Т.П. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2009. 117 с.



10. **Шарафиев Д.Р., Хацринов А.И., Усманов Н.В., Касымова Г.И.** Модифицированные природные адсорбенты для рафинации растительных масел // *Вестн. Технол. ун-та*. 2017. Т. 20, № 18. С. 88-92.
11. **Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E.** Synthesis and characterization of hydroxy-chromium pillared bentonite // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. Vol. 45, no. 3. P. 239-245. DOI:10.3103/S1068375509030119.
12. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В.** Синтез и свойства Al-пилларированного монтмориллонита природного происхождения // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55, № 8. С. 73-77.
13. **Ignatyev A.A., Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Politaeva N.A., Mukhametova L.R., Ilyashenko S.B.** Composite Aluminosilicate Materials for Sorption Extraction of Impurity Substances of Vegetable Oils // *Resources*. 2022. Vol. 11, no. 9. p. 1-13.
14. **Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Козлов В.А.** Изучение взаимодействия некоторых затравочных материалов и сложноэфирной составляющей воскоподобных веществ // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2002. Т. 45, вып. 1. С. 34-37.

Поступила в редакцию 11.03.2022

Одобрена после рецензирования 17.03.2022

Принята к опубликованию 22.03.2022



Научная статья

УДК 581.524.15

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_40

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АНТИГОЛОЛЕДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА КУЗОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ АВТОМОБИЛЯ

Р. Э. Калаев, Н. Л. Маркелова, М. Е. Соловьев, С. З. Калаева,
В. Е. Копылова

Рамиль Эйвазович Калаев, магистрант; Надежда Леонидовна Маркелова, канд. техн. наук, доцент; Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор; Сахиба Зияддин кзы Калаева, канд. техн. наук, доцент; Вероника Евгеньевна Копылова, магистрант

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, ram0299@yandex.ru; gurylev-anl@ystu.ru; m.e.soloviev@gmail.com; kalaevasz@ystu.ru; kopilovave.17@edu.ystu.ru

Ключевые слова:

Антигололедные реагенты, техническая соль, карбамид, формиат натрия, электрохимическая коррозия, химизм процесса

Аннотация: В статье рассмотрена классификация антигололедных реагентов, определены наиболее часто использующиеся в дорожном хозяйстве добавки. Описан механизм получения комбинированного ацетатного антигололедного реагента из отходов производства герметика. Опытным путем установлено, что комбинированный ацетатный реагент уже через 30 минут полностью убирает наледь. Исследовано влияние антигололедных реагентов на оцинкованные элементы кузова автомобиля. Установлено, что при взаимодействии антигололедной добавки и металла протекают реакции анодного и катодного окисления-восстановления. Рассмотрен химизм электрохимической коррозии. Для теоретической оценки влияния антигололедных добавок на процесс электрохимической коррозии цинкового покрытия были проведены квантово-химические расчеты энергий образования межмолекулярных комплексов ионов цинка с молекулами воды и антигололедными добавками. По результатам научной работы сделаны выводы. Согласно полученным результатам к относительно «щадящим» антигололедным агентам можно отнести формиат натрия, который характеризуется наименьшей коррозионной активностью из изученных агентов во влажной среде и уступает только комбинированному антигололедному реагенту при коррозии в сухой среде. При этом максимальная степень коррозии цинкового покрытия во влажной среде приблизительно на порядок превышает соответствующую величину в сухой среде.

Для цитирования:

Калаев Р.Э., Маркелова Н.Л., Соловьев М.Е., Калаева С.З., Копылова В.Е. Исследование воздействия антигололедных реагентов на кузовные элементы автомобиля // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 40-47. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>



Введение

В зимний период возникают неблагоприятные условия для движения транспорта из-за образования снежно-ледяной корки. На скользких дорогах увеличивается себестоимость перевозок и количество ДТП, снижается скорость движения. Основной задачей зимнего содержания дорог является проведение комплекса мероприятий по обеспечению непрерывного и безопасного дорожного движения на дорогах, включая их очистку от снега и борьбу с гололедом. Особенно ситуация на дорогах обостряется в зимний период с кратковременным выпадением большого количества снега, как в зимние периоды последних трех лет.

Падения являются второй по значимости причиной несчастных случаев. Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) установила, что ежегодно в мире происходит 424000 случаев смерти в результате падений. Основная доля падений попадает на зимний период. Главная причина – не расчищенные от снега и льда улицы. Зимний травматизм составляет до 18% в общей структуре временной нетрудоспособности населения и становится причиной 15-20% случаев инвалидности. При падении на улице возникают следующие травмы: переломы и вывихи (65-72%), ушибы и растяжения (22-25%), легкие травмы (4-6%). Наиболее подвержены травматизму руки и ноги – 83-85% всех случаев.

Кроме травматизма антигололедные материалы содержат вещества, которые наносят вред окружающей среде. В настоящее время актуальным является направление по разработке антигололедных реагентов, отвечающих всем требованиям стандарта, в том числе с минимальным воздействием на окружающую среду [1-6].

Наиболее популярный способ устранения гололеда в России - обработка поверхностей дорог химическими антигололедными реагентами. К антигололедным материалам относятся твердые или жидкие дорожно-эксплуатационные материалы, применяемые для борьбы с гололедом на автомобильных дорогах и улицах [3, 7-9]. Классификация антигололедных реагентов представлена на рис. 1.



Рис. 1. Классификация антигололедных реагентов



В последнее время для предотвращения гололедицы широкое распространение получили реагенты на основе карбамида (мочевины) и формиата натрия («Бионорд», «Бионорд-авиа», «Биодор» и др.). Кроме того, до сих пор используется техническая соль из-за дешевизны продукта.

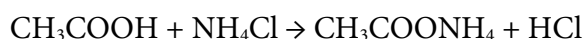
Основная часть

Целью настоящей работы явилось определение влияния антигололедных реагентов на оцинкованный кузовной элемент автомобиля.

Объектами исследования явились антигололедные реагенты, используемые сейчас в России: техническая соль, карбамид, формиат натрия и комбинированный антигололедный реагент (АГР).

Комбинированный реагент получали на кафедре «Охрана труда и природы» Ярославского государственного технического университета (ЯГТУ) из отходов производства герметика, которых только в п. Ратмирово Московской области накоплено около 24 тонны. Отход состоит из 25% хлорида аммония и 45% уксусной кислоты. Остальное - вода.

При взаимодействии уксусной кислоты с хлоридом аммония получается ацетат аммония:



Реакция обратима. Ацетат аммония широко применяется в качестве пищевой добавки, известной под названием E264 и представляющей собой консервант. Кроме того, данное вещество также используют при производстве противогололедных материалов, которыми обрабатывают автомагистрали.

Ацетаты обладают способностью удерживаться на дороге даже после ее механической очистки. При благоприятных погодных условиях такие реагенты могут сохранять свои защитные свойства свыше четырех суток без необходимости повторной обработки. Антигололедные реагенты на ацетатной основе обладают высокими показателями экологической безопасности – IV класс опасности. Ацетатные реагенты безопасны для человека, системы подземных вод, животных и растений. Ацетаты проходят полную биодеструкцию в водных системах в течение ограниченного периода времени, не создавая при этом проблемы нехватки кислорода для водных организмов. Кроме того, ацетатные антиобледенители не проходят деструкции с образованием аммония и, следовательно, не являются токсичными для рыб.

Они обладают хорошими свойствами для биодеструкции при меньшей потребности в кислороде в сравнении с любыми другими антигололедными реагентами. Благодаря замене хлоридов, мочевины и гликолей, используемых в других химических реагентах для борьбы с гололедом, устраняются все проблемы, связанные с хлористым и нитратным загрязнением сточных вод. При использовании ацетатов отпадает необходимость сбора и очистки сточных вод от последствий применения реагента.

Однако противогололедные реагенты на основе ацетатов используются только на хорошо проветриваемых территориях (мосты, эстакады, либо аэродромы). В городах их использовать нельзя, т.к. в процессе эксплуатации появляется характерный запах уксуса.



На рис. 2 представлена блок-схема получения антигололёдного реагента из отхода производства герметика.

Для получения антигололедного реагента (АГР) отход выпаривали до сухого состояния, затем измельчали до дисперсности минеральной части не более 1 мм. После измельчения образцы порошка испытывали как антигололёдный реагент на ледяной поверхности площадью 1м². Результаты эксперимента показали, что уже через пару минут антигололедный реагент, полученный из отхода производства герметика начинает действовать, а через 30 минут наледь полностью исчезла.

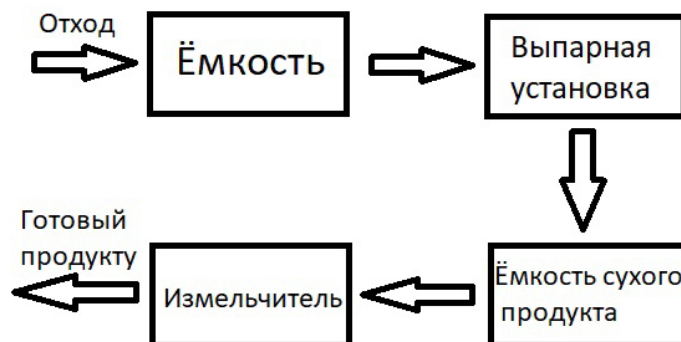


Рис. 2. Схема получения комбинированного антигололедного реагента

Ранее рабочей группой были определены параметры фитотоксичности антигололёдных реагентов [10-12].

В данной работе проводили изучение влияния антигололёдных реагентов (формиат натрия, карбамид, хлорид натрия, комбинированный антигололедный реагент) на кузовные элементы автомобиля.

Эксперимент проводился в двух средах: сухой воздушной среде и во влажной. В качестве контроля использовали воду. Для получения данных во влажной среде образец помещался в раствор, а в сухой – подвешивался над раствором.

Потерю массы на единицу площади поверхности Δm , кг/м², вычисляют по формуле

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S},$$

где m_0 - масса образца до испытаний, кг,

m_1 - масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, кг,

S - площадь поверхности образца, м².

При образовании трудноудаляемых твердых продуктов коррозии или нецелесообразности их удаления количественную оценку сплошной коррозии проводят по увеличению массы. Увеличение массы на единицу площади поверхности вычисляют по разности масс образца до и после испытаний, отнесенной к единице площади поверхности образца. Для вычисления потери массы металла по увеличению массы образца необходимо знать состав продуктов коррозии.

Как известно [13, 14], при электрохимической коррозии цинковые покрытия защищают сталь как механически, экранируя от доступа окружающей среды, так и электрохимически в местах повреждения покрытий и в порах, в которых цинк со сталью образует гальванопару. При этом в системе, находящейся в электролите, возникают короткозамкнутые микрогальванические элементы, вследствие разделения поверхности на

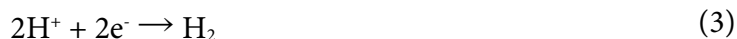


катодные и анодные участки в результате механических повреждений. Анодом в данных элементах является цинк, а катодом – железо. Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух протекающих на поверхности металлов реакций: анодной, в ходе которой атомы цинка, окисляясь, образуют ионы, переходящие в раствор, и катодной, сопровождающейся восстановлением окислителя (деполяризатора).

В результате окисления цинка на анодной части возникают его ионы, которые, образуя межмолекулярные комплексы с молекулами воды и антигололедной добавкой, переходят в раствор. Упрощенно этот процесс можно представить в виде



Здесь в качестве S могут выступать молекулы воды, а также антигололедной добавки. Освободившиеся электроны переходят с анодных участков к поверхности катода, где соединяются с имеющимися в растворе ионами водорода, выделяя газообразный водород:



Этот процесс называют водородной деполяризацией. В присутствии кислорода воздуха может протекать также реакция кислородной деполяризации с образованием гидроксил-ионов:



Для теоретической оценки влияния антигололедных добавок на процесс электрохимической коррозии цинкового покрытия были проведены квантово-химические расчеты энергий образования межмолекулярных комплексов [15] ионов цинка с молекулами воды и антигололедных добавок по реакции (2), а также комплексов с гидроксил-ионами:



Вычисления проводились методом функционала плотности DFT B3LYP/6-311G** с использованием квантово-химического пакета ORCA [16,17]. В ходе расчета вычислялись полные электронные энергии компонентов реакций в водной среде в рамках модели сольватации CPCM. Энергии образования межмолекулярных комплексов E_{imi} вычислялись аналогично [15, 18-20] как разницы полных электронных энергии продуктов реакции и исходных веществ в сольватирующей среде. Рассчитанные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энергии образования E_{imi} (кДж/моль) межмолекулярных комплексов воды и молекул антигололедных покрытий с ионами цинка и гидроксил-ионами

Субстрат	Ион	
	Zn^{2+}	OH^-
Вода	-71,04	15,74
Карбамид	-82,65	-412,34
Формиат натрия	-501,08	-412,34
Хлорид натрия	-138,50	-134,50
Ацетат аммония	-309,69	-233,55



Как видно, молекулы всех представленных типов антигололедных покрытий образуют с ионами цинка и гидроксил-ионами комплексы, превышающие по энергии образования соответствующие комплексы с молекулами воды, что подтверждает их потенциальную коррозионную активность. Вместе с тем на основании этих данных не представляется возможным сопоставить коррозионную активность разных видов покрытий, поскольку она зависит от многих факторов, таких как степень диссоциации электролита в растворе, концентрации, взаимодействия с оксидом цинка, растворимостью образующихся солей и других. В этой связи были проведены экспериментальные исследования коррозионной активности различных антигололедных покрытий.

В ходе экспериментов установлено, что зависимости степени коррозии (C) от времени (t) имеют вид кривых с насыщением, что аппроксимируется уравнением регрессии вида

$$C = C_{\max}(1 - e^{-kt}), \quad (6)$$

где C_{\max} – максимально достижимая в условиях эксперимента степень коррозии, k – константа скорости процесса.

Вычисление параметров C_{\max} и k на основании экспериментальных данных проводили методом наименьших квадратов с использованием процедуры нелинейного оценивания [21]. На рис. 3 в качестве примера приведена кинетическая кривая коррозии во влажной среде в присутствии карбамида и экспериментальные точки, по которым проводилась аппроксимация, а на рис. 4 внешний вид образцов, подвергнутых коррозии.

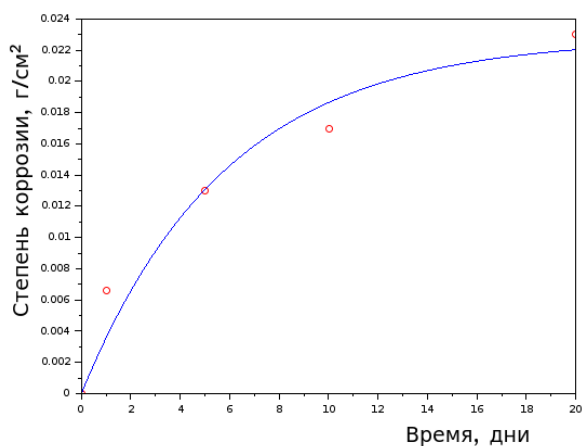


Рис. 3. Зависимость степени коррозии от времени во влажной среде в присутствии карбамида: точки – эксперимент, кривая – расчет по функции (6)

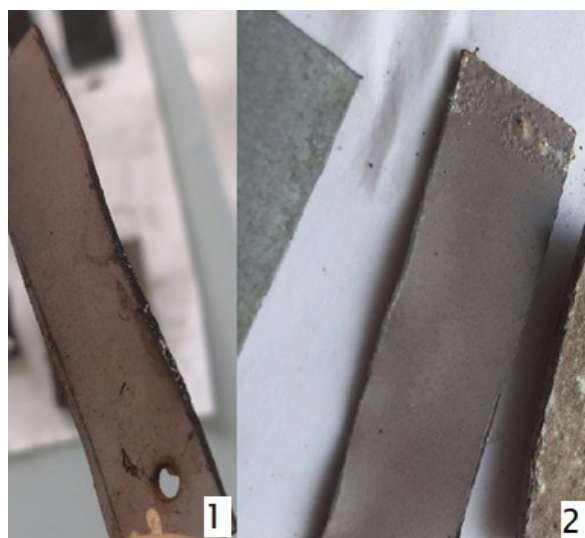


Рис. 4. Внешний вид образца оцинковки после эксперимента: 1 – образец карбамида, 2 – образец испарений технической соли

В таблице 2 представлены рассчитанные на основании экспериментальных данных кинетические параметры коррозии опытных образцов в различных средах.

**Таблица 2.** Рассчитанные кинетические параметры коррозии опытных образцов в различных средах

Субстрат	C , г/см ²	k , дни ⁻¹	Дисперсия адекватности
Коррозия во влажной среде			
Вода	0,00023	0,6762	$1,15 \cdot 10^{-9}$
Формиат натрия	0,00049	0,1960	$1,77 \cdot 10^{-9}$
Хлорид натрия	0,00427	1,9173	$1,16 \cdot 10^{-8}$
Комбинированный АГР	0,00807	0,0654	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Карбамид	0,02279	0,1707	$3,2 \cdot 10^{-6}$
Коррозия в воздушной среде			
Комбинированный АГР	0,00001	2,4946	$1,01 \cdot 10^{-12}$
Вода	0,00020	0,0791	$7,79 \cdot 10^{-11}$
Формиат натрия	0,00046	0,1230	$8,39 \cdot 10^{-11}$
Карбамид	0,00049	0,2270	$2,87 \cdot 10^{-9}$
Хлорид натрия	0,00419	0,0632	$6,73 \cdot 10^{-10}$

Как видно из приведенных результатов, константа скорости находится приблизительно в антибатной зависимости по отношению к максимальной степени коррозии. При коррозии во влажной среде максимальной степенью коррозии характеризуется карбамид, а в сухой – хлорид натрия. При этом формиат натрия является относительно мягким корродирующим агентом как в сухой, так и во влажной среде. Комбинированный антигололедный реагент практически не проявляет коррозионных свойств в сухой среде, но является относительно активным коррозионным агентом во влажной среде.

Выводы и рекомендации

В настоящей работе исследованы антикоррозионные свойства наиболее распространенных антигололедных агентов по отношению к оцинкованному железу, широко используемому в настоящее время в автомобилестроении. Согласно полученным результатам к относительно «щадящим» антигололедным агентам можно отнести формиат натрия, который характеризуется наименьшей коррозионной активностью из изученных агентов во влажной среде и уступает только комбинированному антигололедному реагенту при коррозии в сухой среде. При этом максимальная степень коррозии цинкового покрытия во влажной среде приблизительно на порядок превышает соответствующую величину в сухой среде. Отмечено отсутствие корреляции между энергией образования межмолекулярного комплекса с ионами цинка и гидроксил-ионом и максимальной степенью коррозии соответствующего субстрата. Это объясняется, по-видимому, тем, что скорость коррозии цинка определяется главным образом способностью взаимодействия субстрата с оксидом цинка.

Список источников

1. Подольский, В.П., Самодурова Т.В., Федорова Ю.В. Экологические аспекты зимнего содержания дорог. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. архитектур.-строит. акад., 2000. 152 с.
2. Azovtseva N.A., Smagin A.V. Dynamics of physical and physicochemical properties of urban soils under the effect of ice-melting salts // *Eurasian Soil Science*. 2018. Vol. 51, no. 1. P. 120-129. DOI: 10.1134/S1064229318010027
3. Беспямятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 2007. 528 с.



4. Привалова Н.М., Процай А.А., Литвиненко Ю.Ф., Марченко Л.А., Паньков В.А. Определение фитотоксичности методом проростков // *Успехи современного естествознания*. 2006. № 10. С. 45-45.
5. Чеснокова С.М., Чугай Н.В. Биологические методы оценки качества объектов окружающей среды. В 2 ч. Ч. 2. Методы биотестирования: учеб. пособие. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-т, 2008. 92 с.
6. Волкова И.Н., Кондакова Г.В. Экологическое почвоведение: Лабораторные занятия для студентов-экологов (бакалавров): Метод. указания. Изд-во Яросл. гос. ун-т, 2002. 35 с.
7. Руководство по борьбе с зимней скользкостью на автомобильных дорогах. Утверждено Распоряжением Минтранса РФ от 16 июня 2003 г. № ОС-548-р.
8. Калаев Р.Э., Никитинская М.А., Маркелова Н.Л. Борьба с гололедом в России и за рубежом // *Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2018 г. Ярославль: сб. материалов. конф. В 3 ч. Ч. 1* [Электронный ресурс]. Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2018. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). С. 747-750.
9. Калаев Р.Э., Никитинская М.А., Калаева С.З., Маркелова Н.Л. Влияние антигололедных реагентов на окружающую среду // *Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей сред. Сб. докл. междунар. науч.-техн. конф.* Алушта. 4-8 июня. 2018 г. Белгород: Изд-во Белгор. гос. технол. ун-т, 2018. С. 230-234.
10. Калаев Р.Э., Никитинская М.А., Калаева С.З., Маркелова Н.Л. Влияние карбамида и формиата натрия на компоненты биосферы // *Экология России и сопредельных территорий: Материалы 23 Международной экологической студенческой конференции*; Новосибирский государственный университет. Новосибирск: Изд-во ИПЦ НГУ, 2018. С. 14.
11. Frolova E.A., Kondakov D.F., Orlova V.T., Danilov V.P., Avdyushkina L.I., Bykov A.V. Design of deicing reagents based on alkali and alkaline-earth metals and ammonium formates, acetates, and nitrates // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 47, no. 4. P. 422-427. DOI: 10.1134/S0040579513040076.
12. Szklarek S., Górecka A., Wojtal-Frankiewicz A. The effects of road salt on freshwater ecosystems and solutions for mitigating chloride pollution - a review // *The Science of the Total Environment*. 2022. Vol. 805. P. 150289. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150289.
13. Гоматин Н.А. Физико-химические основы коррозии цинковых покрытий // *International Journal of Humanities and Natural Sciences*. 2019. Vol. 4-2. P. 32-35. DOI: 10.24411/2500-1000-2019-10746.
14. Петрова Л.Г., Тимофеева Г.Ю., Демин П.Е., Косачев А.В. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов: учебное пособие. М.: МАДИ, 2016. 148 с.
15. Соловьев М.Е., Дмитриев К.Е. Компьютерное моделирование в химии: учебное пособие. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2021. 256 с.
16. Neese F. The ORCA program system. Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci., 2012. Vol. 2, no. 1. P. 73-78.
17. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2017. Vol. 8, no. 1. P. 1327.
18. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Евплонова Е.С. Компьютерное моделирование ассоциативных структур эфиров акрилового ряда // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2001. Т. 43, № 10. С. 1822-1827.
19. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Срыбный А.В., Могилевич М.М., Евплонова Е.С. Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности ассоциатов высших алкил(мет)акрилатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2002. Т. 44, № 11. С. 1947-1954.
20. Королев Г.В., Ильин А.А., Соловьев М.Е., Могилевич М.М., Срыбный А.В., Евплонова Е.С. Компьютерное моделирование строения и температурной стабильности полимер-мономерных ассоциатов некоторых высших н-алкил (мет)акрилатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2005. Т. 47. № 1. С. 94-98.
21. Соловьев М.Е. Экспериментально-статистические методы в химико-технологических исследованиях с использованием программных средств Open Source: учебное пособие. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2012. 263 с.

Поступила в редакцию 12.01.2022

Одобрена после рецензирования 18.01.2022

Принята к опубликованию 21.03.2022



Научная статья

УДК 547.979.733:544.164:544.42

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_48

РОЛЬ ЭНТРОПИЙНОГО ФАКТОРА В КИНЕТИКЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НЕПЛОСКИХ ПОРФИРИНОВ С ЛОКАЛИЗОВАННЫМ И ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМ ТИПОМ NH-СВЯЗИ

Д. Б. Березин

Дмитрий Борисович Березин, д-р хим. наук, профессор

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, berezin@isuct.ru

Ключевые слова:

тетрапиррольные макрогетероциклические соединения; порфирины; реакция комплексообразования; химическая активность NH-связи; энтропия активации

Аннотация. Установлено, что проявление химической активности NH-связей в молекулах порфиринов, характерное для макроциклов с плоской или неплоской поляризованной структурой, не ограничивается возрастанием скорости индикаторной реакции их металлокомплексобразования в электронодонорных средах по сравнению с протонодонорными. Оно также выражается в изменении энтропии процесса в сторону более положительных величин по мере усиления электронодонорных свойств растворителя, что обусловлено образованием молекулярных комплексов «порфирин - электронодонор», повышающих сольватацию исходного состояния в реакции комплексообразования. На примере N- и додеказамещенных порфиринов продемонстрировано, что деформация плоской структуры макроцикла H_2P , не сопровождающаяся заметной поляризацией молекулы, не приводит к появлению химической активности NH-связей.

Для цитирования:

Березин Д.Б. Роль энтропийного фактора в кинетике комплексообразования неплоских порфиринов с локализованным и делокализованным типом NH-связи // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 48-57. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Введение

Большинство физико-химических свойств порфиринов (H_2P) и их аналогов – порфириноидов (H_nPn), в особенности, тех, которые связаны с реакционной способностью координационной полости молекул, контролируются макроциклическим эффектом (МЦЭ) [1, 2]. Так, проявление МЦЭ обнаружено в процессах сольватации этих макрогетероциклов [3, 4], реакциях их комплексообразования [5-7], процессах диссоциации металлокомплексов [8, 9], а также в изменении NH-кислотности соединений в процессах полного переноса протона [10-13] и незавершенного [14-18] кислотно-основного взаимодействия.



Макроциклический эффект в случае ароматических макрогетероциклов (МГЦ) – это не только эффект пространственного экранирования реакционных центров молекул, понижающий их реакционную способность, как было принято считать ранее [1], но и эффект π -электронного воздействия, который в ряде случаев может противодействовать в плане изменения реакционной способности молекул эффекту стерическому [2]. Именно по этой причине необычной (нелинейной) оказалась зависимость некоторых, в частности, кислотных и комплексообразующих свойств МГЦ от строения молекул. Так, например, изменение NH-кислотности происходило не по мере роста экранирующей способности π -системы молекулы, что было бы закономерно, а в соответствии с различными структурными факторами, приводящими к ее поляризации. Например, рост NH-кислотности H_2P осуществлялся как с увеличением ароматичности молекул, в частности, при переходе от порфиринов к их *мезо*-аза-аналогам [2], так и, напротив, с ростом их непланарности, но только в том случае, если неплоский макроцикл находился при этом в поляризованной, так называемой «седлообразной» конформации, обладающей дипольным моментом не менее 1.5 Д [19, 20]. Природа поляризации «седлообразно-неплоского» МГЦ показана на рис. 1.

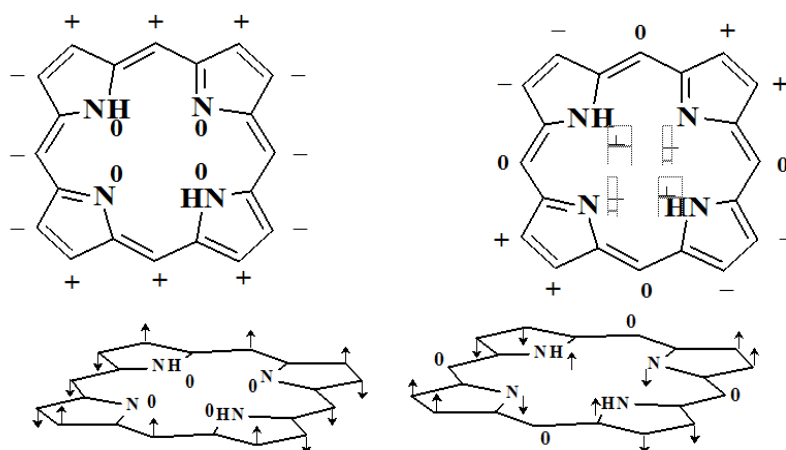
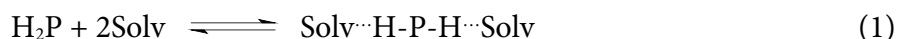


Рис. 1. Основные - рифленая (слева, $\mu=0$) и седлообразная (справа, $\mu \neq 0$) - неплоские конформации порфиринов («+», «-» и «0» символизируют расположение атомов над, под и в плоскости макроцикла соответственно)

Такие структурные изменения плоскостного строения приводили не только к росту NH-кислотности молекул МГЦ в целом, но и к повышению так называемой химической активности NH-связей [2, 16], которая проявляется в способности молекул к взаимодействию со слабыми органическими основаниями (DMF, DMSO и др.) с образованием H-связанных молекулярных комплексов (1) [14, 15, 17, 18].

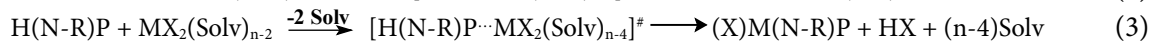
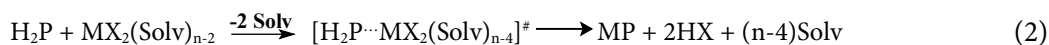


Образование таких комплексов доказано как экспериментально методами электронной, флуоресцентной и ЯМР-спектроскопии, термогравиметрии и калориметрии [17, 18, 21, 22], но и с помощью квантово-химических методов анализа (DFT, NBO) [18, 23].

Поляризация NH-связей в молекуле H_2P , приводящая к их делокализации, является, согласно механизму реакции комплексообразования этих МГЦ, одним из



важнейших факторов, понижающим ее активационный барьер и увеличивающим скорость процесса (2) [5, 24]. В случае моноанионных лигандов N-замещенных аналогов порфиринов (соед. 1, 2) уравнение реакции (2) преобразуется в (3):



Зачастую повышение химической активности NH-связей в реакции (2) проявляется в нарушении характерного для реакций с участием H_2P кинетического компенсационного эффекта (ККЭ), т.е. линейной зависимости активационных параметров процесса – энергии активации (E_a , кДж·моль⁻¹ или ΔH^\ddagger) и изменения энтропии (ΔS^\ddagger , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) при образовании переходного состояния реакции (1) [24-26]. Предположительно поляризация NH-связей в составе макроциклического лиганда приводит к росту величины ΔS^\ddagger в ходе реакции (2), что свидетельствует об увеличении эффективности сольватации переходного состояния с поляризованными NH-связями [24]. В разные годы природа ККЭ трактовалась различными авторами [2, 5, 24]. Характерный пример отклонения зависимости $\Delta S^\ddagger = f(E_a)$ обнаружен в работе [27], где было показано, что для каждой группы NH-активных МГЦ, в частности неплоских и, напротив, высокоароматичных, наблюдается свой индивидуальный тип прямой ККЭ (рис. 2). Причем рост величины ΔS^\ddagger реакции (2) происходит при переходе от классических собственно порфиринов как по мере искажения плоской структуры молекулы, так и с увеличением ее жесткости, поскольку оба фактора вызывают рост химической активности NH-связей.

Действие макроциклического эффекта распространяется не только на собственно порфирины, но и на все циклические порфириноподобные соединения, в частности, ароматические производные витамина B_{12} корролы [28]. Так, на основании анализа экспериментальных данных были сформулированы основные критерии обнаружения химической активности NH-связей в молекулах порфиринов [2, 15], а позже – их аналогов [18]. Показано, что химическая активность NH-связей в молекулах ароматических МГЦ может быть достигнута при выполнении нескольких условий:

- изменение структуры макроцикла до жесткой ароматичной, либо напротив, до сильно-неплоской при условии поляризации молекулы;
- наличие в молекуле электроноакцепторных групп, либо групп различной электронной природы, приводящих к поляризации π -хромофора по типу «пуш-пул» эффекта;
- изменение свойств среды, способствующее поляризации NH-связей молекулы H_2P посредством сольватации, например, молекулами электронодонорных растворителей.

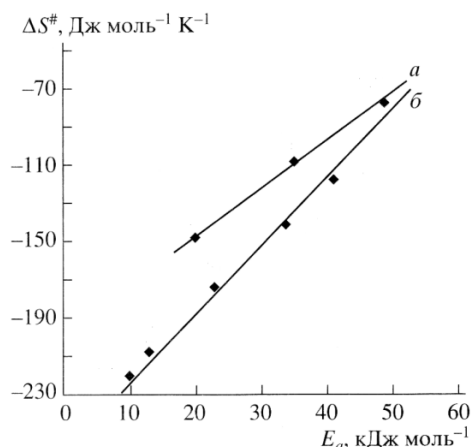


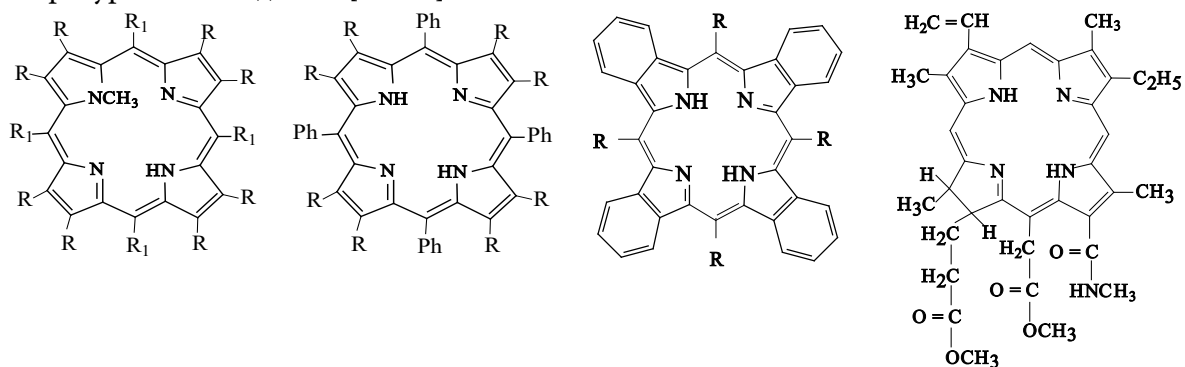
Рис. 2. Кинетический компенсационный эффект в реакции комплексообразования (2, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, CH_3CN) пространственно искаженных (а) и жестких (б) порфиринов с химически активными NH-связями [27]



Настоящая работа посвящена анализу кинетических параметров индикаторной реакции металлокомплексобразования (2) на примере неплюских N-замещенных аналогов порфиринов (соед. 1-2), а также додеказамещенных H_2P (соед. 3-6) солями цинка (II) и кобальта (II) в среде бензола и DMF с целью обнаружения новых фактов проявления химической активации NH-связей под влиянием молекул электронодонорного растворителя в энтропийных характеристиках реакции (2).

Экспериментальная часть

Порфирины 1 - 6 синтезированы и спектрально идентифицированы по известным литературным методикам [29, 30].



1 R = Et; R₁ = H

2 R = H; R₁ = Ph

3 R = H

4 R = Et

5 R = Ph

6 R = Br

7 R = H

8 R = Ph

9

Растворители - ацетон (Me_2CO , ч), бензол (C_6H_6 , чда), диметилформамид (DMF, чда), диметилсульфоксид (DMSO, ч), пиридин (Py, ч) 1-пропанол (*n*-PrOH, чда) – подвергались дополнительной очистке согласно рекомендациям [31]. Контроль содержания воды в растворителях осуществлялся по методике Фишера. Ацетаты и ацетилацетонаты цинка(II) и кобальта (II) марки «хч» высушивались в эксикаторе над P_2O_5 и использовались без дополнительной очистки.

Кинетические измерения реакции комплексообразования (2, 3) проводили в температурном интервале 298–318 К в среде DMF и C_6H_6 . Концентрация макроциклического лиганда во всех случаях составляла $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, реакция проводилась в 100-кратном молярном избытке соли. Растворы H_2P и соли перед экспериментом термостатировали, объединяли и быстро помещали в термостатированную камеру спектрофотометра. В ходе реакции (2) оптическую плотность пигмента в зависимости от типа лиганда регистрировали на рабочей длине волны 620–720 нм через равные промежутки времени. Подробное описание методики эксперимента и расчета кинетических параметров реакции (2) приведено в [32].

Обсуждение результатов

Эффективным средством управления реакционной способностью координационной полости (N_4H_2) порфиринов и их аналогов является регулирование химической активности (степени делокализации) внутрициклических NH-связей [2]. По своей



π -электронной и геометрической структуре под определение NH-активных H_2P лучше всего подпадают азапорфирины, обладающие жестким макроциклом [2, 6, 10, 14], и неплатские из-за перегруженности объемными заместителями на периферии молекулы додека-замещенные порфирины [2, 7, 13, 15], а также некоторые их производные, порфириноиды с асимметрично-поляризованной структурой молекул [18, 28].

Характер протекания реакции (2) комплексообразования порфиринов с солями металлов сильно зависит от природы растворителя и, в частности, от его донорно-акцепторных свойств, а также полярности [2, 5, 7, 16]. Вместе с тем химическая активация NH-связей порфиринов с помощью молекул электронодонорного растворителя может оказывать на реакцию (2) более существенное влияние, чем строение и прочность координационной сферы соли, участвующей в процессе комплексообразования [16].

Порфирины с высокой активностью NH-связей легко различимы при сравнении их ЭСП в каком-либо инертном или слабосольватирующем (бензол) и электронодонорном (DMF) растворителях, поскольку в среде последних образуют спектрально различные молекулярные комплексы с частичным переносом NH-протона МГЦ на молекулу электронодонорного компонента раствора (1) (рис. 3). Додеказамещенные H_2P (соед. 5 и 6, рис. 3) могут взаимодействовать не только с такими сильными электронодонорами, как Pu и DMF, но и с ацетоном и 1-пропанолом.

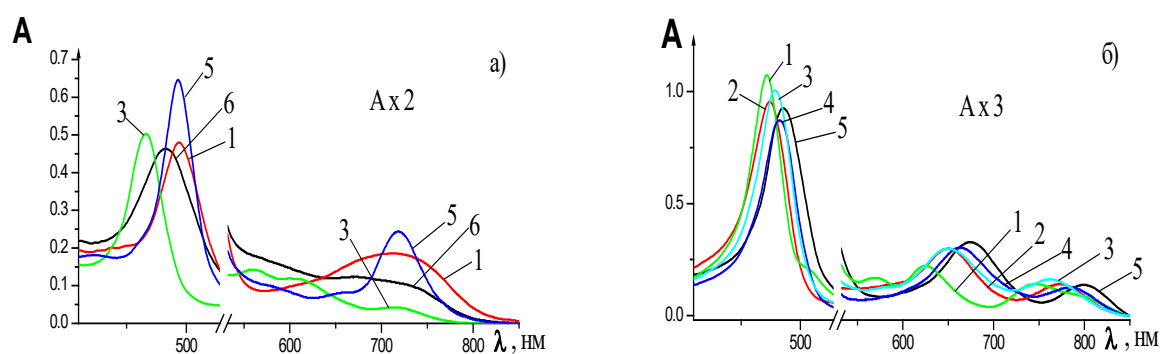


Рис. 3. Электронные спектры поглощения $H_2(\beta-Ph)_8TPP$ (соед. 5) (а) и $H_2(\beta-Br)_8TPP$ (соед. 6) (б) в органических растворителях: 1 – DMSO; 2 – Me_2CO ; 3 – C_6H_6 ; 4 – DMF; 5 – Pu ; 6 – $n-PrOH$)

Для более детальной оценки способности H_2P к делокализации NH-связей можно применить кинетический критерий NH-активности [15], согласно которому порфирин является химически NH-активным, если скорость его координации в среде электронодонорного растворителя (DMF, DMSO, Pu) в сравнимых условиях выше, чем скорость реакции в протондонорном растворителе (НОАс) или же она растет с увеличением электронодонорной способности и(или) диэлектрической проницаемости среды ϵ . Этому критерию удовлетворяют как неплатские (например, додеказамещенные), так и жесткие (например, порфиразины) «неклассические» порфирины.

Закономерные изменения скорости реакции (2) порфиринов с классическими и неклассическими свойствами при замене растворителя наблюдались ранее во многих работах, посвященных исследованиям кинетики комплексообразования порфиразинов [6, 10], бензопорфиринов [2, 33, 34] или додека-замещенных H_2P [7, 16]. Так, добавки протондоноров (НОАс) подавляли NH-активность и понижали скорость



реакции (2) [33]. Напротив, переход от чистого пиридина к системе $\text{Py} - 1\text{M Et}_2\text{NH}$ увеличивал скорость реакции (2) с ацетатом цинка при 298 К в 120 и 40 раз соответственно [34]. При этом была обнаружена линейная зависимость величины константы скорости k_v от концентрации диэтиламина (рис. 4). Скорость реакции H_2P с локализованным типом NH -связей (соед. 3), напротив, снижалась примерно в 5 раз в присутствии 1М Et_2NH [34].

Аналогичным образом влияли добавки диэтиламина в диметилформамидный раствор природного, химически модифицированного хлорина 9, на скорость его реакции с ацетатом меди(II) [35], которая в присутствии 0.1М Et_2NH возросла в 1.5 раза, тогда как у соответствующего форбинового производного хлорофилла *a*, напротив, понижалась примерно вдвое.

Хотя ни одно из рассмотренных выше МГЦ (соед. 7-9) не изменяет электронный спектр в электронодонорных средах, кинетические измерения реакции комплексообразования (2) в присутствии электронодонаора позволяют выявить наличие у них даже слабо выраженной NH -активности.

Можно предполагать, что N -замещенные порфириноиды (например, соед. 1, 2), не относятся к типичным NH -активным H_2P , поскольку не изменяют свой ЭСП в электронодонорных средах. Кинетическое исследование реакции (3) дает возможность подтвердить или опровергнуть это утверждение в отношении N -замещенных лигандов. Из полученных экспериментальных данных [2] следует, что скорости комплексообразования N -замещенных соединений 1 и 2 с солями цинка понижаются по мере увеличения электронодонорности растворителя: $n\text{-PrOH} > \text{DMF} > \text{DMSO} > \text{Py}$, что соответствует поведению классических порфиринов с локализованной NH -связью. Вместе с тем, показано, что небольшие добавки протонодонаора (1.06% HOAc) к раствору порфирина и ацетата цинка в DMF или DMSO полностью блокируют реакцию координации, либо переводят ее в состояние равновесия. Причинами в этом случае являются высокая основность N -замещенных порфириновых лигандов (образующиеся в кислой среде дикатионы неактивны в реакции (3)), а также низкая устойчивость соответствующих комплексов цинка [2]. Таким образом, поведение N -замещенных порфиринов в реакции комплексообразования является типичным для классических, не обладающих химической активностью NH -связей, H_2P , таких как мезо-тетрафенилпорфин (H_2TPP , соед. 3).

Большинство додеказамещенных порфиринов, например октабромтетрафенилпорфин ($\text{H}_2(\beta\text{-Br})_8\text{TPP}$, 6), октаэтилтетрафенилпорфин ($\text{H}_2(\beta\text{-Et})_8\text{TPP}$, 4), додекафенилпорфин ($\text{H}_2(\beta\text{-Ph})_8\text{TPP}$, 5), тетрафенилтетрабензопорфин (H_2TPTBP , 8) и другие, напротив, показывают типичное «неклассическое поведение» в реакции (2), удовлетворяя кинетическому критерию NH -активности H_2P [15]. Согласно ему эти соединения могут быть

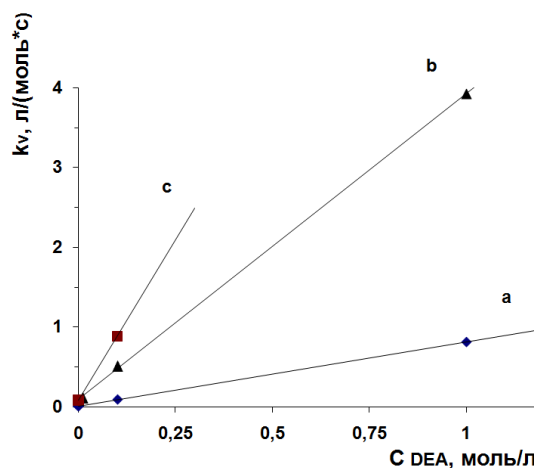


Рис. 4. Зависимость истинной константы скорости реакции (2) (k_v^{298} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) от концентрации Et_2NH (DEA , C_{DEA} , $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$) для H_2TBP (соед. 7) в системе “ $\text{Py} \div \text{Et}_2\text{NH}$ ” (a), $\text{H}_2\text{TBP}(\text{Ph})_4$ (соед. 8) в системе “ $\text{Py} \div \text{Et}_2\text{NH}$ ” (b) и $\text{H}_2\text{TBP}(\text{Ph})_4$ в системе “ $\text{DMSO} \div \text{Et}_2\text{NH}$ ” (c)



расположены в ряд по увеличению химической активности NH-связей следующим образом: H_2TPP (3) < H_2TRTBP (8) < $H_2(\beta-Et)_8TPP$ (4) < $H_2(\beta-Ph)_8TPP$ (5) < $H_2(\beta-Br)_8TPP$ (6). В аналогичном ряду батохромно смещается I полоса в ЭСП этих соединений, зарегистрированных в DMF: 647 нм (3) < 697 нм (8) < 717 нм (4) < 718 нм (5) < 784 нм (6). На степень проявления химической активности NH-связей в молекулах неплоских порфиринов оказывает влияние не только выраженная седлообразно-неплоская деформация симметричной молекулы, приводящая к появлению дипольного момента [2], но и наличие в молекуле электронодонорных и (или) электроноакцепторных заместителей, поляризующей хромофор. Например, молекула октабромтетрафенилпорфина **6**, имея приблизительно одинаковую степень непланарности с другими додека-замещенными H_2P (соед. **4**, **5**) в кристалле и растворе [15], проявляет большую химическую NH-активность, поскольку наличие восьми атомов брома в β -положениях приводит к возникновению в ней «*пуш-пул*»-эффекта.

Рассмотрим, каким образом расположены изученные неплоские додека- и N-замещенные порфирины в ряду скоростей комплексообразования в среде DMF (табл. 1). Главный, во многом неожиданный вывод, который можно сделать на основании данных таблицы 1, состоит в том, что с большинством изученных солей в одинаковых концентрационных условиях NH-активные додеказамещенные H_2P (соед. **4**, **5**) реагируют медленнее неплоских, но имеющих локализованную NH-связь N-замещенных порфиринов (соед. **1**, **2**). При этом более плоский $H(N-Me)(\beta-Et)_8P$ (**1**) как правило, реагирует в DMF медленнее деформированного $H(N-Me)TPP$ (**2**) [36]. В работах [10, 14] исследованы NH-делокализованные структуры азапорфиринов в основных средах и показано, что активация NH-связи в макроцикле благоприятствует протеканию реакции (2) только до определенного предела. Если в составе молекулярного N-связанного комплекса с переносом NH-протона порфирина на молекулу электронодонорного растворителя возникают стабильные структуры с устойчивым аксиальным экранированием реакционного центра H_2P , то реакция (2) может и существенно замедляться.

Таблица 1. Изменение скорости реакций (2, 3) неплоских порфиринов (**1**, **2**, **4**, **5**) в системе DMF – MX_2

Соль 3d-металла	Ряд скоростей реакции (2, 3)
$Cu(OAc)_2$	$1 < 5 < 4 < 2$
$Cu(Acac)_2$	$1 < 5 < 4 < 2$
$Cd(OAc)_2$	$4, 5 \ll 1 < 2$
$Cd(Acac)_2$	$5, 4 \ll 1 < 2$
$Zn(OAc)_2$	$4, 5 \ll 1 < 2$
$Zn(Acac)_2$	$5 \approx 4 < 2 < 1$
$Co(OAc)_2$	$4 < 5$
$Co(Acac)_2$	$5 < 4$

Нами обнаружены существенные различия в кинетических параметрах реакции (2, 3) комплексообразования N- (соед. **1**, **2**) и додека- (соед. **4**, **5**) замещенных молекул порфиринов, принимающих в растворе неплоские, преимущественно седлообразные, но различающиеся по симметрии и степени деформированности конформации. Несложно заметить (табл. 2), что изменение энтропии ΔS^\ddagger в ходе активации реагентов реакции (2, 3) для додеказамещенных всегда более положительно, чем N-замещенных порфиринов, причем только в электронодонорном растворителе (DMF).

**Таблица 2.** Влияние природы порфирина (соед. 1, 2, 4, 5) на изменение активационных параметров реакции (2, 3) с солями Zn(II) и Co(II) в C₆H₆ и DMF

Порфирин	Соль	Растворитель	k_v^{298} , л/моль*с	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль*К
H(N-Me)(β -Et) ₈ P (1)	Co(OAc) ₂	DMF	30.94±1.39	53.6±1.3	-63±2
	Co(Acac) ₂		18.13±0.69	59.7±1.8	-29±1
	Co(Acac) ₂	C ₆ H ₆	Очень медленно		
H(N-Me)TPP (2)	Zn(OAc) ₂	DMF	6.14±0.41	34.1±0.9	-124±6
	Zn(Acac) ₂		12.51±0.50	40.2±1.2	-97±3
	Zn(Acac) ₂	C ₆ H ₆	Очень медленно		
H ₂ (β -Et) ₈ TPP (4)	Zn(OAc) ₂	DMF	9.66±0.11	62.6±0.7	-24±1
	Zn(Acac) ₂		4.01±0.21	88.9±4.0	56±2
	Co(OAc) ₂		17.55±0.47	60.0±2.2	-26±1
H ₂ P(β -Ph) ₈ TPP (5)	Zn(OAc) ₂	DMF DMF C ₆ H ₆	1.81±0.05	93.2±2.3	64±1
	Zn(Acac) ₂		5.29±0.21	68.5±2.1	-9±1
	Zn(Acac) ₂		83.79±2.18	32.5±1.3	-108±4
	Co(OAc) ₂	DMF DMF	5.39±0.30	77.8±1.8	22±1
	Co(Acac) ₂		2.58±0.09	77.1±3.6	13±1
	Co(Acac) ₂	C ₆ H ₆	10.48±0.56	79.3±3.1	-32±1

Изменение энтропии реакции, протекающей в растворе без изменения числа моль вещества, соотносится с изменением сольватации частиц в ходе формирования переходного состояния [5, 24]. С этих позиций рост величины ΔS^\ddagger в реакциях (2, 3) может объясняться либо десольватацией переходного состояния, что маловероятно, либо дополнительной (в определенных условиях) сольватацией исходных реагентов. По нашему мнению, рост величины ΔS^\ddagger реакции комплексообразования NH-активных додеказамещенных порфиринов в электронодонорном растворителе непосредственно связан с их способностью образовывать H-связанные молекулярные комплексы с электронодонорами. В случае неполярной среды или NH-неактивных соединений увеличения ΔS^\ddagger в реакции (2) не происходит.

Образование молекулярного комплекса приводит к росту сольватации исходного H₂P в реакции (2) и ускорению этой реакции за счет ее активации NH-связей по сравнению с NH-неактивными порфиринами. Известно [2, 5, 24], что одним из наиболее энергоемких вкладов в общую энергетику реакции (2) является диссоциация связей NH в составе лиганда H₂P. Активация NH-связей и образование комплекса с электронодонором характерно для додеказамещенных H₂P (соед. 4-6, 8) и не характерно для N-замещенных аналогов порфиринов (соед. 1, 2), что отражается на активационных параметрах реакции их металлокомплексообразования (табл. 2).

Таким образом, в настоящей работе показано, что проявление химической активности NH-связей молекул порфиринов, характерное для МГЦ с плоской или неплюской поляризованной структурой, не ограничивается возрастанием скорости индикаторной реакции их металлокомплексообразования (2) в электронодонорных средах по сравнению с протонодонорными, но также выражается в изменении величины ΔS^\ddagger в сторону



более положительных величин по мере усиления электронодонорных свойств растворителя, что обусловлено образованием молекулярных комплексов «Н₂Р-электронодонор», повышающих сольватацию исходного состояния в реакции (2). На примере N- и додеказамещенных порфиринов продемонстрировано, что деформация плоской структуры макроцикла Н₂Р, не сопровождающаяся заметной поляризацией молекулы, не приводит к появлению химической активности NH-связей.

Автор выражает благодарность проф., д.х.н. А.С. Семейкину (КОХ ИГХТУ) за любезное предоставление некоторых объектов исследования. Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

Список источников

1. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова Думка, 1985. 256 с.
2. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: ИГХТУ: Красанд, 2010. 421 с.
3. Смирнов В.И., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Макроциклический эффект сольватации порфиринов // Журн. физич. химии. 1989. Т. 63, № 8. С. 2245-2247.
4. Березин Д.Б., Семейкин А.С., Березин М.Б. Влияние структуры макроцикла на сольватацию неплоских порфиринов в органических растворителях // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83, № 8. С. 1480-1486.
5. Березин Б.Д. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. С. 182-213.
6. Хелевина О.Г., Чиждова Н.В., Березин Б.Д. Особенности комплексообразования солей 3d-металлов с бромпроизводным тетраазапорфина // Коорд. химия. 1991. Т. 17, № 3. С. 400-404.
7. Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М. Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2004. Т. 4. С. 45-75.
8. Ключева М.Е., Ломова Т.Н., Березин Б.Д. Прямая количественная оценка макроциклического эффекта в процессе диссоциации комплексов протопорфина // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 11. С. 845-850.
9. Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлопорфирины в науке и технике. М.: URSS, 2018. 700 с.
10. Stuzhin P.A., Khelevina O.G. Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complex formation // Coord. Chem. Rev. 1996. Vol. 147. P. 41-86. DOI:10.1016/0010-8545(94)01126-5.
11. Stuzhin P.A., Malyasova A.S., Kokareva E., Tarakanov P.A., Koifman O.I., Sheinin V.B. Acid-base properties of tetrapyrizinoporphyrazines. Deprotonation of octaethyltetrapyrizinoporphyrazine in CH₂Cl₂, THF, DMSO and pyridine. The crucial role of water // Dyes Pigm. 2017. Vol. 139. P. 509-516. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.12.047
12. Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Ivanova Y.B., Kruk N.N. Investigation of acidic and coordination properties of octabromo-substituted porphyrins in the system of 1,8-diazabicyclo[5,4,0]unde-7-ene-acetonitrile // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89, no. 6. P. 1286-1296. DOI:10.1134/S1070363219060252/
13. Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Ivanova Y.B., Liulkovich L.S., Kruk M.M. Porphyrin acidity and metal ion coordination revisited: electronic substitution effects // J. Incl. Phenomena and Macroscopic Chem. 2017. Vol. 89, no. 3-4. P. 325-332. DOI: 10.1007/s10847-017-0758-9
14. Петров О.А. Кинетические закономерности медленного переноса протонов от β-замещенных порфиринов к органическим основаниям // Журн. физич. химии. 2021. Т. 95, № 4. С. 549-557.
15. Березин Д.Б. Критерии оценки состояния NH связей в молекулах порфиринов // Коорд. химия. 2007. Т. 33, № 6. С. 476-480.
16. Berezin D.B., Berezin B.D. Chemical processes with participation of biological and related compounds. Leiden: Brill, 2008. P. 169-217.
17. Berezin D.B., Karimov D.R. Porphyrins and porphyrin analogs interactions with coordinating organic solvents // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2, no. 1. P. 42-51.
18. Лихонина А.Е., Березин М.Б., Крестьянинов М.А., Березин Д.Б., Н-Связанные молекулярные комплексы фенилзамещенных порфириноидов с электронодонорами // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 2021. Т. 64, №. 10. С. 29-39. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6464



19. Chirvony V.S., Sazanovich I.V., Galievsky V.A., van Hoek A., Schaafsma T.J., Malinovskii V.L., Holten D. Photophysical and structural properties of saddle-shaped free base porphyrins: evidence for an “orthogonal” dipole moment // *J. Phys. Chem.* 2001. Vol. 105, no. 32. P. 7818-7829. DOI:10.1021/JP010274O.
20. Senge M.O. Exercises in molecular gymnastics – bending, stretching and twisting porphyrins // *Chem. Commun.* 2006. P. 243-256. DOI: 10.1039/b511389j
21. Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Баранников В.П., Семейкин А.С. Исследование термоустойчивости порфиринов с химически активной NH-связью и их ассоциатов с электронодонорными растворителями // *Журн. физич. химии.* 2011. Т. 85, № 12. С. 2325-2330.
22. Березин Д.Б., Березин М.Б., Каримов Д.Р. Особенности сольватации мезо-трифенилкоррола в органических растворителях по данным калориметрии // *Журн. физич. химии.* 2013. Т. 87, № 4. С. 615-620.
23. Березин Д.Б., Крестьянинов М.А. Строение H-ассоциатов порфиринов, инвертированных порфириноидов и корролов с N,N-диметилформамидом // *Журн. структурн. химии.* 2014. Т. 55, № 5. С. 812-830.
24. Berezin V.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. J. Wiley Publ.: New York-Toronto 1981. 286 p.
25. Ivanova Y.B., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I., Pukhovskaya S.G., Kruk M.M. Rate-acidity hysteresis and enthalpy-entropy compensation upon metalloporphyrin formation: implication for the metal ion coordination mechanism // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 275. P. 491-498. DOI:10.1016/J.MOLLIQ.2018.11.107
26. Крук Н.Н., Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Койфман О.И. Энтальпийно-энтропийная компенсация при координации иона металла порфиринами: обобщение для свободных оснований и дважды депротонированных макроциклов // *Изв. акад. наук. Серия химическая.* 2020. № 6. С. 1072-1075.
27. Березин Д.Б., Базлова И.Ю., Малкова О.В., Андрианов В.Г. Влияние факторов искажения и ароматизации на кинетику комплексообразования тетрапиррольных макроциклов в ацетонитриле // *Коорд. химия.* 2000. Т. 26, № 4. С. 315-319.
28. Каримов Д.Р., Березин Д.Б., Томилова И.К., Корролы как ароматические аналоги корриноидов и витамина B₁₂: синтез, структурные особенности и свойства макрогетероциклов, перспективы химии материалов на их основе // *От химии к технологии шаг за шагом.* 2020. Т. 1, № 1. P. 9-55. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_9.
29. Lavallee D.K. The chemistry and biochemistry of N-substituted porphyrins. New York, N.Y.: VCH Publishers, 1987. 313 p.
30. Березин Д.Б., Андрианов В.Г., Семейкин А.С. Проявление структурных особенностей молекул порфиринов в их электронных спектрах поглощения // *Оптика и спектроскопия.* 1996. Т. 80, № 4. С. 618-626.
31. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
32. Березин Д.Б., Жарникова Н.В., Андрианов В.Г., Шагунов П.А., Семейкин А.С. Процессы координации N-замещенных порфиринов простыми и хелатными солями цинка в ДМСО // *Коорд. химия.* 2002. Т. 28, № 5. С. 348-355.
33. Березин Д.Б., Толдина О.В. Влияние протондонорного растворителя на протекание реакции комплексообразования классических и неклассических порфиринов в среде пиридина // *Журн. неорганич. химии.* 2002. Т. 47, № 12. С. 2075-2081.
34. Березин Д.Б., Толдина О.В., Кумеев Р.С. Активация NH связей в молекулах тетрабензопорфиринов электронодонорными растворителями // *Журн. физич. химии.* 2004. Т. 78, № 8. С. 1427-1432.
35. Березин Д.Б., Макаров В.В., Плотникова Т.А., Кручин С.О., Кумеев Р.С., Романенко Ю.В., Худяева И.С., Белых Д.В. Спектральные характеристики производных метилфеофорбида *a*, хлорина *e*₆ и их комплексообразование с Cu(II): влияние структурных фрагментов молекул и природы растворителя // *Журн. общей химии.* 2016. Т. 86, № 7. С. 1195-1202.
36. Sazanovich I.V., van Hoek A., Panarin A.Yu., Bolotin V.L., Semeykin A.S., Berezin D.B., Chirvony V.S. The photophysical and metal coordination properties of the N-CH₃ substituted porphyrins: H(NCH₃)TPP VS H(NCH₃)OEP // *J. Porph. Phthaloc.* 2005. Vol. 9, no. 1. P. 59-67.

Поступила в редакцию 14.03.2022

Одобрена после рецензирования 21.03.2022

Принята к опубликованию 22.03.2022



Научная статья

УДК 677.027:677.047.6

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_58

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ АКАРИЦИДНО-РЕПЕЛЛЕНТНОЙ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О. И. Одинцова, А. А. Липина

Ольга Ивановна Одинцова, д-р техн. наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0001-5002-2601>;

Анна Андреевна Липина, канд. техн. наук, <https://orcid.org/0000-0002-1259-9351>

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, odolga@yandex.ru

Ключевые слова:

репелленты, альфа-циперметрин, микрокапсулы, полиэлектролиты, наноэмульсия

Аннотация. Отражено современное состояние рынка акарицидно-репеллентных веществ и способов защиты, применяемых человеком с использованием данных соединений. Приведено описание акарицидно-репеллентных веществ растительного и синтетического происхождения. Обоснован выбор отечественного пиретроида и предложен способ его применения для защиты человека от насекомых путем заключения его внутрь микрокапсул и последующим нанесением на текстильный материал. Рассмотрены отечественные и зарубежные технологии обработки текстильных материалов акарицидно-репеллентными препаратами.

Для цитирования:

Одинцова О.И., Липина А.А. Перспективные препараты для акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 58-49. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Введение

Значимой задачей современного текстильного производства является выпуск высокотехнологичных технических тканей с инновационными видами отделок. К таким отделкам относятся вирулицидная, антибактериальная, акарицидно-репеллентная и маскирующая отделка с эффектом ИК-ремиссии.

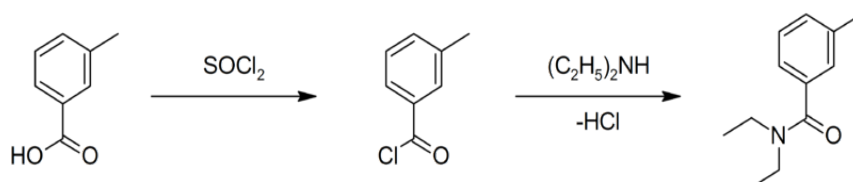
Важное значение играет одежда с акарицидно-репеллентной отделкой для представителей таких профессий, как геологи, нефтяники, военнослужащие, осуществляющие свою деятельность в лесной зоне. Защита человека от гнуса и иксодовых клещей, которые являются переносчиками вируса клещевого энцефалита, наиболее актуальна в весенне-летний период времени. Решение данной проблемы имеет несколько путей: первый – это вакцинация населения, которая может осложняться аллергическими реакциями; второй – опыление лесов и парков акарицидами, являющимися достаточно токсичными для окружающей среды; третий путь – применение специальных костюмов для механической и химической защиты человека от насекомых. Для акарицидно-репеллентной



отделки текстильных материалов можно использовать как природные, так и синтетические репелленты.

Синтетические химические вещества, которые наносят на кожу, одежду или другие поверхности называют синтетическими репеллентами. Данные вещества препятствуют попаданию насекомых на обработанную поверхность. Вероятность контакта с кожей человека уменьшается за счет того, что синтетические репелленты делают поверхность одежды неприятной и непривлекательной для насекомых-вредителей. Также репелленты способствуют предотвращению и контролю вспышек болезней, передаваемых насекомыми-вредителями: малярия, желтая лихорадка, японский энцефалит, лихорадка Денге и другие. В строении данных веществ содержатся активные группы, например, цианогруппа, которая способна отпугивать насекомых путем блокирования их обонятельных органов чувств, отвечающих за обнаружение диоксида углерода и молочной кислоты, выделяемых при потоотделении [1].

Одним из наиболее известных и часто используемых репеллентов является диэтилтолуамид (ДЭТА), который представляет собой светлую маслообразную жидкость со слабым ароматическим запахом. Его разработали для армии США в 1946 году с целью защиты личного состава в регионах с большим количеством насекомых. В Америке его зарегистрировали для гражданского использования в 1957 году. В составе репеллентов для индивидуального использования он присутствует на рынке с 1965 года. Отпугивающий эффект при нанесении на кожу против комаров длится 10–12 часов, а против мошек до 6 часов. При нанесении аэрозоля с ДЭТА на одежду, защитное действие против комаров может длиться до 2-3 суток, а нанесение 20–35%-ной эмульсии обеспечивает защиту от гнуса на протяжении 30 суток. Синтез ДЭТА проходит по схеме



Мета-толуиловую кислоту действием тионилхлорида переводят в соответствующий хлорангидрид, из которого затем действием диэтиламина получают диэтилтолуамид м-толуиловой кислоты - диэтилтолуамид (рис. 1) [2].

Токсичность ДЭТА для окружающей среды и живых организмов ограничена, но известно об остром воздействии данного вещества на головной мозг. Имеется мало информации о токсичности ДЭТА для водных беспозвоночных. Уникальность рассматриваемого вещества заключается в том, что оно способно маскировать сенсорное восприятие молочной кислоты на коже, делая ее непривлекательной для насекомых. Прежде всего, для таких вредителей, как комары и клещи. Недостатками данного соединения являются резкий запах, субхроническая токсичность, мутагенность, репродуктивная и неврологическая токсичность [3, 4].

Еще одним известным репеллентом для широкого использования является N,N-диэтилфенилацетамид (ДЭФА) (рис. 2). Согласно токсикологическим исследованиям

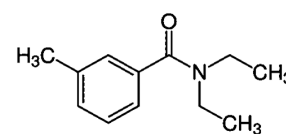


Рис. 1. Структурная формула ДЭТА



ДЭФА не вызывает раздражения кожи и фотохимических реакций после кратковременного воздействия ультрафиолета, являясь более безопасной альтернативой ДЭТА [5].

Одним из известных синтетических репеллентов от насекомых является пикаридин (рис. 3). Установлено, что его время защиты идентично времени защиты ДЭТА в аналогичных концентрациях. Пикаридин рекомендуется наносить на кожу и/или одежду человека. Он защищает от таких насекомых, как комары, мухи, клещи, блохи. Преимуществом пикаридина является отсутствие повреждения пластика и синтетических тканей.

Точный механизм действия пикаридина неизвестен. Не было выявлено кожной, органоспецифической или репродуктивной токсичности в дозах до 200 мг/кг массы тела при исследовании на животных, также не было выявлено каких-либо тератологических, аномалий развития или новообразований. От концентрации данного вещества зависит время защиты от укусов насекомых. На рынке пикаридин представлен в концентрациях 7, 5, 10 и 15%. При увеличении его концентрации от 7,5 до 15% время защитного действия изменяется от 2 до 4 часов [6]. Недостатком данного вещества является его непродолжительное время защиты от насекомых.

В качестве репеллента также можно использовать Метофлутрин («СумиВан») (2,3,5,6-тетрафтор-4-(метоксиметил)бензил 2,2-диметил-3-(проп-1-ен-1-ил)циклопропанкарбоксилат (рис. 4).

Данное вещество представляет собой летучий инсектицид, полученный фирмой «Сумитомо Кемикал» (Япония). Его особенностью является высокая парализующая активность для комаров. Существуют следующие его формы выпуска: спирали, жидкостные фумигаторы и пепелатор, а также диспенсеры [7, 8].

Известны высокие репеллентные свойства Метофлутрина против Азиатского тигрового комара (*Aedes albopictus*) и Комара Цепня (*Aedes taeniorhynchus*) [9].

Недостатками данного вещества является острая водная токсичность. Основные метаболиты метофлутрина были исследованы с использованием трех различных водных видов – рыб и водорослей: *Pimephales promelas* (Толстоголов черный), *Daphnia magna* (Большая Дафния) и *Pseudokirchneriella subcapitata* (Зелёные водоросли). По всем метаболитом была выявлена высокая токсичность [10], что позволяет предположить о небезопасности данного вещества для экологии и человека.

Известно вещество, которое обладает острым действием в отношении кровососущих – Трансфлутрин, 2,3,5,6-тетрафторбензил (1R,3S)-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоксилат (рис. 5) («Байер», Германия). При контактном и фумигационном действии оно вызывает паралич насекомого. Обладает быстрым действием при

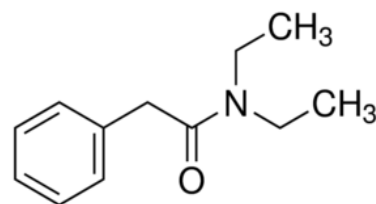


Рис. 2. Структурная формула N,N-диэтилфенилацетамида

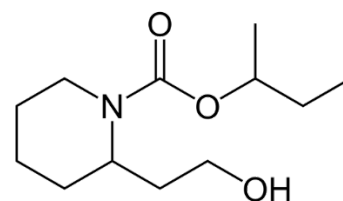


Рис. 3. Структурная формула пикаридина

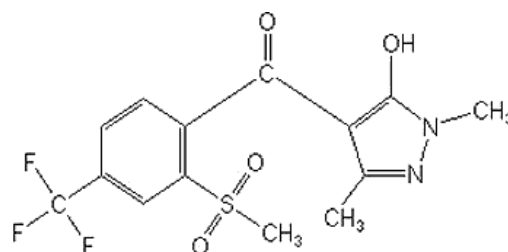


Рис. 4. Структурная формула метофлутрина



контактной и ингаляционной активности в отношении комаров, мух, тараканов и белокрылок. Является эффектором пресинаптических вольтаж-зависимых натриевых каналов нервных мембран, по механизму действия, вызывая при этом нокдаун-эффект у насекомых.

Трансфлутрин применяют как отдельно, так и совместно с разными пиретроидами в электрофумигаторах и средствах в аэрозольных упаковках для борьбы с летающими насекомыми. Данное вещество из-за повышенной летучести возможно использовать в составе антимольных пластин [11, 12].

D-эмпентрин («Вапортрин») (рис. 6) – пестицид, инсектицид, который используют для борьбы с мухами и комарами в помещениях. Выпускная форма «Вапортрина» представлена в виде пластин, предназначенных для защиты меха, шерсти и изделий из них от повреждения насекомыми-кератофагами.

Вещество является высокоактивным, превышая эффективность таких пиретроидов, как, например, аллетрин – в 2,5 раза. Механизм действия такого препарата основан на нарушении процесса обмена ионов натрия, приводя к выделению большого количества ацетилхолина при прохождении нервного импульса через синаптическую щель. На территории Российской Федерации такие вещества стали появляться на рынке с 2004 года в виде пластин и жидкостей с электрофумигатором [13]. Недостатком данного вещества является возникновение аллергических реакций у людей и животных.

Описанные репеллентные вещества достаточно эффективно применяются за рубежом и в нашей стране. Однако недостатки этих веществ, такие как недолговечность их действия, высокая летучесть, способность вызывать побочные и аллергические реакции у людей и животных, вынуждают ученых искать пути замены, в этом аспекте значимыми представляются синтетические пиретроиды, которые являются аналогами природных быстроиспаряющихся пиретринов.

Пиретроиды представляют собой синтетические инсектициды, аналоги природных пиретринов, в частности ромашки далматской (*Pirethrum cinerariifolium* или *Tanacetum cinerariifolium*), которые культивировались в Кении, Руанде, Танзании и Эквадоре [14]. Пиретроиды являются оптически активными высококипящими жидкостями, растворяются в большинстве органических растворителей, практически не растворимы в воде; легко окисляются на воздухе и свету. Представляют собой сложные эфиры по химической природе.

К пиретроидам первого поколения относятся эфиры хризантемовой кислоты (рис. 7) [15].

Данные пиретроиды обладают высокой инсектицидной активностью. Из недостатков является то, что они, как и природные пиретрины, легко окисляются на свету [16]. Используются данные вещества в противокмаринных спиралях и пластинах («Раптор», «Фумитокс» и т.д.) и в виде аэрозолей. Применение таких пиретроидов методом распыления может привести к возникновению аллергических реакций.

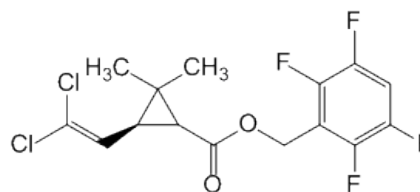


Рис. 5. Структурная формула трансфлутрина

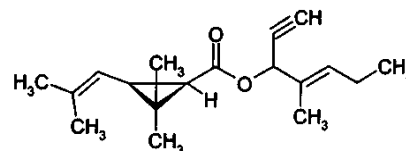


Рис. 6. Структурная формула D-эмпентрина



Второе поколение пиретроидов сформировалось в 1960-1970-е гг. Они были уже более стабильны к фотоокислению (эфиры 3-(2,2-дигалогенвинил)-2,2-диметилциклопропан-карбоновых кислот – перметрин, альфа-циперметрин, дельтаметрин (декаметрин, «децис») и фенвалерат – пиретроид, который не содержит циклопропанового кольца [17].

Такие пиретроиды имеют широкий спектр действия и эффективны при очень малых нормах расхода. Эти вещества обладают более выраженным инсектицидным эффектом, применяются для борьбы с бытовыми насекомыми, для обработки тканей и тарных материалов.

Пиретроиды третьего поколения включают цигалотрин, флуцитринат, флувалинат, тралометрин, цифлутрин, фенпропатрин, бифетрин, циклопротрин, а также этофенпрокс. Самым распространённым из них является цигалотрин (он в 2,5 раза активнее дельтаметрина). Известна высокая их эффективность против клещей, в то же время они обладают токсичностью для пчёл, птиц и рыб [18, 19].

В современном мире для противомоскитных и противоклещевых препаратов, а также для технологии репеллентной отделки тканей применяют пиретроид второго поколения – перметрин (противопаразитное средство: инсектицидное, акарицидное, противопедикулезное) (рис. 8) [20]. Установлена его высокая защитная эффективность в отношении клещей комаров и мух [21].

Для нокдаун-эффекта против насекомых необходим прямой контакт этого вещества с ними, в результате происходит блокировка натриевых каналов, ингибируется активность ацетилхолинэстеразы и наступает паралич насекомого. Не было выявлено эффекта тератогенности при исследованиях на животных [22].

Перметрин активно применяют для репеллентной отделки текстильных материалов за рубежом в виду его множественного действия на насекомых (отпугивающее, дезориентирующее и летальное) [23]. Его недостатком является то, что у животных он способен вызвать гиперактивность, агрессивное поведение и тремор [24]. Существует риск нанесения укуса насекомым человеку, прежде чем оно погибнет. Технологии отделки ткани и препараты на основе перметрина являются дорогими и импортными.

Наиболее эффективен из перметринов - альфа-циперметрин [смесь изомеров циперметрина (1:1) : (S)- α -циано-3-феноксипбензилового эфира (1R)-цис-3-(2,2-дихлоровинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты и (R)- α -циано-3-феноксипбензилового эфира (1S)-цис-3-(2,2-дихлоровинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты], который используется в сельском хозяйстве для борьбы с вредными насекомыми и вредителями запасов, в личных приусадебных хозяйствах и в практике медицинской, санитарной и бытовой дезинсекции для борьбы с вредными насекомыми.

Альфа-циперметрин (АЦП) – это белый кристаллический порошок с температурой плавления 78–81 °С, с плотностью $d = 1,86 \text{ г/см}^3$, малолетучее вещество (рис. 9).

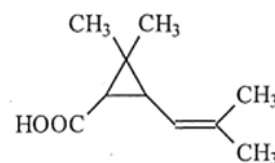


Рис. 7. Формула хризантемовой кислоты

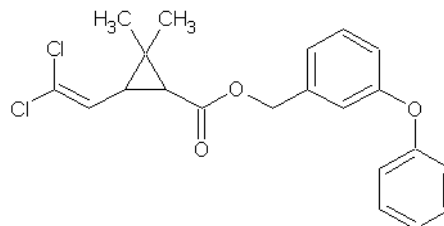


Рис. 8. Структурная формула перметрина



Альфа-циперметрин (технический) был зарегистрирован в виде инсектоакарицидной субстанции для производства инсектоакарицидных средств в 2002 году (Протокол № 135 от 19-20 июля 2002 г.), обладает высокой акарицидной активностью: по своим показателям он в 28 раз активнее перметрина, в 2–5 раз циперметрина, быстрее, чем перметрин, вызывает у клещей состояние нокдауна [25].

Применение лосьонов, спиралей, спреев, содержащих в своем составе такие химические вещества, как ДЭТА, перметрин, циперметрин и альфа-циперметрин приводит к неизбежному контакту летучих органических веществ и репеллентов с дыхательными путями человека, вызывая аллергические реакции.

Решить данную проблему возможно, используя текстильные материалы, обработанные натуральными и синтетическими репеллентными веществами.

Для получения устойчивой акарицидно-репеллентной отделки, с пролонгированным выделением АЦП, представляет интерес использование его в микрокапсулированной форме. Применение метода микрокапсулирования позволяет сохранить стабильность при контакте с другими веществами, а также обеспечит светостойкость и отсутствие побочных эффектов для организма [26-30].

Защитный костюм должен быть комфортным и безопасным, иметь сертификаты соответствия и санитарно-гигиенические заключения [31, 32].

Для достижения максимального эффекта защиты человека от кровососущих насекомых необходима разработка определенной модели противоэнцефалитного костюма с высокой степенью акарицидной защиты посредством придания ему акарицидно-репеллентной отделки.

Существующие технологии обработки ткани включают в себя распыление препарата на поверхность ткани, использование двухстадийной технологии, разработанной сотрудниками ИХР РАН, с применением в качестве репеллента – диэтилтолуамида [33] и технологии на основе препарата «Санитайзед АМ 23-24» (фирмы «Клариант», Швейцария) [34]. Также препарат перметрин включают в текстильный материал на разных этапах производства: при подготовке волокна, нити или на стадии получения готового изделия [35].

Приведенные технологии являются успешными, но имеют недостатки: возможное попадание субстанции в дыхательные пути человека в процессе распыления, применение препаратов, которые могут вызвать побочные эффекты у человека (ДЭТА), необходимость применения сложного герметичного аппаратного оформления и летучих органических веществ в качестве растворителей репеллентов, использование дорогостоящего импортного препарата, основой которого является перметрин (Санитайзед).

Рассмотрен процесс совмещения обработки текстильного материала перметрином с МСТ-β-CD циклодекстринами. Данный метод является экологически чистым. Хлопчатобумажную ткань отдельно обрабатывают циклодекстринами, а потом наносят средство от насекомых на основе перметрина. Обработанную ткань хранят в герметичной

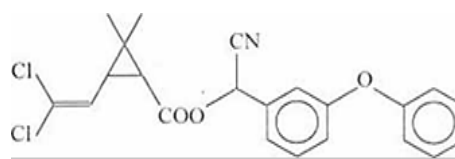


Рис. 9. Формула альфа-циперметрина



упаковке [35]. Такой способ обработки является эффективным, но дорогостоящим и сложным в аппаратурном оформлении.

В некоторых случаях используют способ нанесения на текстильный материал средства от комаров – N-N-диэтилбензамида методом текстильной печати [36]. Данный метод является перспективным, но имеется недостаточное количество данных, подтверждающее его эффективность в производстве, и нельзя исключать использование предконденсата термореактивных смол для фиксации данного вещества на текстильном материале. Проблема создания устойчивой акарицидно-репеллентной отделки заключается как в рациональном выборе наименее токсичного для человека и окружающей среды препарата, но вместе тем убивающего насекомых, так и в достижении его эффективной фиксации на текстильном материале. При этом выделение репеллента с поверхности текстильного материала должно проходить пролонгировано в течение времени, а эффект отделки должен быть устойчив к стирке.

Как наиболее эффективный акарицид предлагают использовать альфа-циперметрин, который, обладая высокими инсектицидными свойствами, сравнительно безвреден для человека и животных и имеет невысокую стоимость. Заключение альфа-циперметрина в микрокапсулу обеспечивает стабильность при возможном контакте с другими химическими веществами, светостойкость и безопасность для организма человека [37].

Кафедрой ХТВМ ИГТХУ (г. Иваново) совместно с предприятием «Объединение «СПЕЦИАЛЬНЫЙ ТЕКСТИЛЬ» (г. Шуя) разработана технология акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов препаратом на основе микрокапсулированного альфа-циперметрина. Препарат представляет собой дисперсию, которая содержит в своем составе микрокапсулы, состоящие из ядра с альфа-циперметрином, растворенном в нетоксичном масляном растворителе (оксиэтилированное рапсовое масло), и оболочки, сформированной из противоположно заряженных катионных и анионных полиэлектролитов и ПАВ. Периодическим или непрерывным способом текстильные материалы обрабатывают полученной дисперсией микрокапсул с последующей конвективной сушкой и послойной layer-by-layer иммобилизацией капсул на текстильном материале при помощи разноименно заряженных катионных и анионных полиэлектролитов или закрепителем «Тексоклен БЗУ-М» с последующей контактной сушкой.

Полученные образцы ткани идут на пошив защитных костюмов «Барьер-Инсекто», оснащенных дополнительной механической защитой в виде ловушек для клещей. Разработанная технология успешно прошла производственные и полевые испытания и внедрена в производство. Костюмы обеспечивают высокую защиту клещей (КЗД клещи = 98,2% при нормативном показателе не менее 98% и 97,5% от гнуса при нормативном показателе не менее 95%) [32, 38-40].

Выводы

Рассмотрен широкий спектр акарицидно-репеллентных препаратов и методы защиты человека от насекомых при их использовании. Отражены способы придания текстильным материалам акарицидно-репеллентных свойств, проанализированы достоинства и недостатки существующих технологий отделки тканей. Предложена технология



акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов на основе микрокапсулированного альфа-циперметрина, успешно внедренная в производство предприятия «Объединение «СПЕЦИАЛЬНЫЙ ТЕКСТИЛЬ»» (г. Шуя).

Список источников

1. **Singh D., Singh A.K.** Repellent and insecticidal properties of essential oils against housefly, *Musca domestica* L. // *Int. J. of Tropical Insect Science*. 1991. Vol. 12, no. 4. P. 487-491. DOI: 10.1017/S1742758400011401
2. **Seo J., Lee Y.G., Kim S.D. et al.** Biodegradation of the Insecticide N,N-Diethyl-m-Toluamide by Fungi: Identification and Toxicity of Metabolites // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2005. Vol. 48, no. 3. P. 323-328. DOI: 10.1007/s00244-004-0029-9
3. **Benelli G., Caselli A., Canale A.** Nanoparticles for mosquito control: Challenges and constraints // *Journal of King Saud University-Science*. 2017. Vol. 29, no. 4. P. 424-435. DOI: 10.1016/j.jksus.2016.08.006
4. **Bonizzoni M., Gasperi G., Chen X., James A.** The invasive mosquito species *Aedes albopictus*: current knowledge and future perspectives // *Trends Parasitol.* 2013. Vol. 29, no. 9. P. 460-468. DOI: 10.1016/j.pt.2013.07.003
5. **Brown M., Hebert A.** Insect repellents: an overview // *J. Am Acad. Dermatol.* 1997. Vol. 36. P. 243-249. DOI: 10.1016/s0190-9622(97)70289
6. Picaridine - a new insect repellent // *Med. Lett.* 2005. Vol. 47. P. 46-47.
7. **Еремина О.Ю., Ибрагимхалилова И.В., Бендрышева С.Н.** Изучение контактного и фумигационного действия летучих пиретроидов на комнатных мух // *Пест-менеджмент*. 2012. Т. 84, № 4. С. 27-33.
8. **Баканова Е.И.** Инсектицидные средства против молей-кератофагов: анализ ассортимента по препаративным формам, действующим веществам, производителям за период с 2003 по 2009 гг. // *Пест-менеджмент*. 2010. № 4. С. 34-40.
9. **Xue R.D., Qualls W.A., Smith M.L., Gaines M.K., Weaver J.H., Debboun M.** Field evaluation of the off clip-on mosquito repellent (metofluthrin) against *Aedes albopictus* and *Aedes taeniorhynchus* (Diptera: Culicidae) in northeastern Florida // *Med. Entomol. Journal*. 2012. Vol. 49 (3). P. 652-655. DOI: 10.1603/me10227
10. **Sugano M., Ishiwatari T.** The biological activity of a novel pyrethroid: metofluthrin // *Top. Curr. Chem.* 2012. Vol. 314. P. 203-220. DOI:10.1007/128_2011_259
11. **Nazimek T., Wasak M., Zgrajka W., Turski, W. A.** Content of transfluthrin in indoor air during the use of electro-vaporizers // *Ann. Agr. and Environ. Med.: AAEM*. 2011. Vol. 18, no. 1. P. 85-88.
12. **Yokohira M., Arnold L.L., Lautraite S., Sheets, L., Wason, S., Stahl, B., Eigenberg, D., Pennington, K.L., Kakiuchi-Kiyota, S., Cohen, S.M.** The effects of oral treatment with transfluthrin on the urothelium of rats and its metabolite, tetrafluorobenzoic acid on urothelial cells in vitro // *Food and Chem. Toxicol.* 2011. Vol. 49, no. 6. P. 1215-1223. DOI: 10.1016/j.fct.2011.02.022
13. **Костина М.Н., Мальцева М.М., Новикова Э.А., Рысина Т.З., Лубошников В.М.** Электрофумигирующие средства против мух на основе вапортрина // *РЭТ-инфо*. 2007. № 1. С. 38-42.
14. **Мельников Н.Н., Швецова-Шиловская К.Д.** Синтез инсектицидов пиретринового ряда // *Химическая промышленность*. 1955. № 3. С. 50-61.
15. **Ткачев А.В.** Пиретроидные инсектициды - аналоги природных защитных веществ растений // *Соросовский образовательный журн.* 2004. Т. 8, № 2. С. 56-57.
16. **Naumann K.** Synthetic Pyrethroid Insecticides: Chemistry and Patents. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. 241 p. DOI: 10.1007/978-3-642-74852-3
17. **Кокшарёва Н.В., Вековщина С.В., Шушурина Н.А., Кривенчук В.Е.** Синтетические пиретроиды: механизм нейротоксического действия, поиск средств лечения острых отравлений // *Современные проблемы токсикологии*. 2000. № 3. С. 21-25.
18. **Попова Л.М.** Химические средства защиты растений: учеб. пособие. СПбГТУРП: СПб., 2009. 96 с.
19. **Белов Д.А.** Химические методы и средства защиты растений в лесном хозяйстве и озеленении: учеб. пособие. М.: МГУЛ, 2003. 128 с.



20. **Katz T.M., Miller J.H., Hebert A.A.** Insect repellents: historical perspectives and new developments // *J. Am. Acad. Dermatol.* 2008. Vol. 58, no. 5. P. 865-871. DOI: 10.1016/j.jaad.2007.10.005
21. **Goodyer L.I., Croft A.M., Frances S.P., Hill N., Moore S., Sangoro O., Debboun M.** Expert review of the evidence base for arthropod bite avoidance // *J. Travel Med.* 2010. Vol. 17, no. 3. P. 182-192. DOI:10.1111/j.1708-8305.2010.00402.x
22. **Зинченко В.А.** Химическая защита растений: средства, технология и экологическая безопасность. М.: КолосС, 2005. 232 с.
23. **Разуваев А.В.** Комары? Нет, спасибо! // *Химия и жизнь.* 2012. № 5. URL: <https://hij.ru/read/issues/2012/may/1023/>
24. **Иванов А.В., Боев Ю.Г., Егоров В.И., Галяутдинова Г.Г.** Синтетические пиретроиды: опасность, профилактика и лечение отравлений животных. *Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Состояние и проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии в животноводстве».* Чебоксары, 1 января – 31 декабря 2004 г. Чебоксары: Чувашская гос. сельскохоз. акад., 2004. С. 94-100.
25. **Каспаров В.А., Промоненков В.К.** Применение пестицидов за рубежом. М.: Агропромиздат, 1990. 224 с.
26. **Mayya S., Schoeler B., Caruso F.** Preparation and organisation of nanoscale polyelectrolyte-coated gold nanoparticles // *Adv. Funct. Mater.* 2003. Vol. 13, no. 3. P. 183-188. DOI: 10.1002/adfm.200390028
27. **Möhwald H., Lichtenfeld H., Moya S. et al.** From polymeric films to nanocapsules // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2001. Vol. 132. P. 485-490. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)82136-4
28. **Sukhorukov G.B., Donath E., Moya S., Susha A.S., Voigt A., Hartmann J., Möhwald H.** Microencapsulation by means of step-wise adsorption of polyelectrolytes // *Journal of Microencapsulation.* 2000. Vol. 17, no. 2. P. 177-185. <https://doi.org/10.1080/026520400288418>
29. **Одинцова О.И., Прохорова А.А. (Липина А.А.), Владимирцева Е.Л., Петрова Л.С.** Использование метода микроэмульсионного капсулирования для придания текстильным материалам акарицидных свойств // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* 2017. Т. 367, № 1. С. 332-336.
30. **Липина А.А., Одинцова О.И., Антонова А.С., Носкова Ю.В.** Оценка нанодисперсного состояния и агрегативной устойчивости экспериментальных образцов инкапсулированных акарицидно-репеллентных веществ // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* 2019. Т. 383, № 5. С. 130-135.
31. **Демченко И.В.** Специальные виды отделок и их влияние на свойства текстильных материалов для специальной одежды // *Инновационные технологии в сфере сервиса и дизайна: сб. ст. II Междунар. науч.-практ. конф. Самарский гос. архитектурно-строит. ун-т.* Самара: Самарский гос. архитектурно-строит. ун-т, 2015. С. 41-44.
32. **Королев С.В., Одинцова О.И., Липина А.А., Чернова Е.Н., Королев Д.С.** Разработка технологии акарицидно-репеллентной отделки текстильных материалов и ее успешное внедрение в производство инновационного предприятия «Объединение «СПЕЦИАЛЬНЫЙ ТЕКСТИЛЬ»» // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.* 2019. Т. 384, № 6. С. 55-61.
33. **Морьганов А.П., Коломейцева Э.А., Кокшаров С.А.** Ресурсосберегающие технологии полифункциональной отделки технического текстиля // *Текстильная химия.* 2004. № 1. С. 23-33.
34. **Разуваев А.В.** Репеллентный препарат Санитайзед АМ 23-24 от кровососущих насекомых для отделки текстильных материалов и его поставщик ЗАО «КорХимКолор» // *Текстильная промышленность.* 2010. № 5. С. 42-43. URL: <https://rucont.ru/efd/146213> (дата обращения: 23.03.2022).
35. **Shahba A.F., Halawa O., Ragaei M., Hashem M.** Development of Longer-Lasting Insect Repellence Cellulosic Based Curtain Fabrics // *Materials Sciences and Applications.* 2011. Vol. 2, no. 3. P. 200-208. DOI: 10.4236/msa.2011.23025
36. **Tseghai G.B.** Mosquito Repellent Finish of Cotton Fabric by Extracting Castor Oil // *International Journal of Scientific & Engineering Research.* 2016. Vol. 7, no. 5. P. 873-878.
37. **Одинцова О.И., Прохорова А.А. (Липина А.А.)** Разработка технологии репеллентной отделки текстильных материалов // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX).* 2017. № 1. С. 18-23.
38. **Липина А.А., Одинцова О.И., Авакова Е.О.** Разработка нового способа репеллентной отделки текстильных материалов // *Сборник материалов конф. "Инновационное развитие легкой промышленности", Казань, КНИТУ.* Казань: КНИТУ, 2018. С. 31-34.



39. Липина А.А., Есина О.А., Смирнова А.С., Одинцова О.И. Оптимизация условий иммобилизации микрокапсул на текстильных материалах // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы. (SMARTEX)*. 2019. № 1-2. С. 110-113.
40. Липина А.А., Одинцова О.И., Есина О.А., Антонова А.С. Применение метода микрокапсулирования акарицидно-репеллентных веществ для создания защитной спецодежды. *Сборник материалов III Международной научно-практической конференции "Современные пожаробезопасные материалы и технологии", посвященной 370-й годовщине пожарной охраны России*. Иваново: ФГБОУ ВО "ИПСА ГПС МЧС России". 2019. С. 107-110.

Поступила в редакцию 02.03.2022

Одобрена после рецензирования 16.03.2022

Принята к опубликованию 21.03.2022



Научная статья

УДК 547.859+547.814.1

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_68

ДИАСТЕРЕОМЕРНЫЙ СОСТАВ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЕКСАГИДРО-5Н-ХРОМЕНО[4,3-*D*]ПИРИМИДИН-5-ОНОВ

С. И. Филимонов, Е. С. Макарова, Ж. В. Чиркова, М. В. Кабанова

Сергей Иванович Филимонов, д-р хим. наук, профессор; Елена Сергеевна Макарова, ассистент, аспирант; Жанна Вячеславовна Чиркова, д-р хим. наук, профессор; Мария Валерьевна Кабанова, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, filimonov@ystu.ru, makarovaes@ystu.ru, chirkovazhv@ystu.ru, mariya_vk02@mail.ru

Ключевые слова:

2-тио-1,2,3,4,4а,10b-гексагидро-5Н-хромено[4,3-*d*]пиримидин-5-оны, кислотно-катализируемая конденсация, мониторинг

Аннотация. Исследованы закономерности образования и накопления диастереомерных 2-тио-1,2,3,4,4а,10b-гексагидро-5Н-хромено[4,3-*d*]пиримидин-5-онов, образующихся в результате кислотно-катализируемой конденсации дигидропиримидин-2-тионов с резорцинами.

Для цитирования:

Филимонов С.И., Макарова Е.С., Чиркова Ж.В., Кабанова М.В. Диастереомерный состав реакции образования гексагидро-5Н-хромено[4,3-*d*]пиримидин-5-онов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 68-75. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Введение

Азотсодержащие гетероциклические системы различного строения привлекают химиков синтетиков [1-3]. Особое внимание заслуживают пиримидин-2-оны(тионы), являющиеся важной гетероциклической системой, с помощью модификации которой разрабатываются новые биологически активные вещества [4-6]. Наряду с этим, хроманы, также являются одним из наиболее приоритетных классов кислородсодержащих гетероциклических систем и играют большую роль в метаболизме различных растений, микроорганизмов, животных и человека [7-9].

Получению производных дигидро-1Н-хромено[4,3-*d*]пиримидина уделяется особое внимание, поскольку гетероциклы, основанные на сочетании дигидропиримидиновых и хромановых фрагментов, проявляют разнообразную биологическую активность, такую как противогрибковая, антибактериальная и противораковая, а также являются антикоагулянтными, сосудорасширяющими и антианафилактическими средствами [10-13].

Ранее для синтеза замещенных 2-тио-1,2,3,4,4а,10b-гексагидро-5Н-хромено[4,3-*d*]пиримидин-5-онов нами была разработана конденсация дигидропиримидин-2-тионов с 1,3-бензолдионами [14]. Однако данная реакция приводит к двум диастереомерам,



исследование механизма получения которых не было затронуто в предыдущих публикациях.

Целью работы является оптимизация метода синтеза ($4R^*$, $4aS^*$, $10bR^*$)/($4R^*$, $4aS^*$, $10bS^*$) диастереомеров замещенных 2-тио-1,2,3,4,4a,10b-гексагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-онов на основании мониторинга реакции образования с помощью ЯМР ^1H - спектроскопии.

Сложность определения наилучших условий, как было показано ранее, заключается в том, что одновременно с образованием целевых диастереомеров идет процесс их деструкции [14]. Поэтому проведение реакции до полного израсходования исходных компонентов не всегда приводит к получению целевых продуктов с удовлетворительным выходом. При этом часто наблюдается существенное изменение диастереомерного состава продуктов. Так экспериментально установлено, что при проведении реакции в течение 6-8 часов доминирует ($4R^*$, $4aS^*$, $10bR^*$)-диастереомер, а при продолжении реакции более 10–12 часов, наоборот, в основном выделяется ($4R^*$, $4aS^*$, $10bS^*$)-диастереомер.

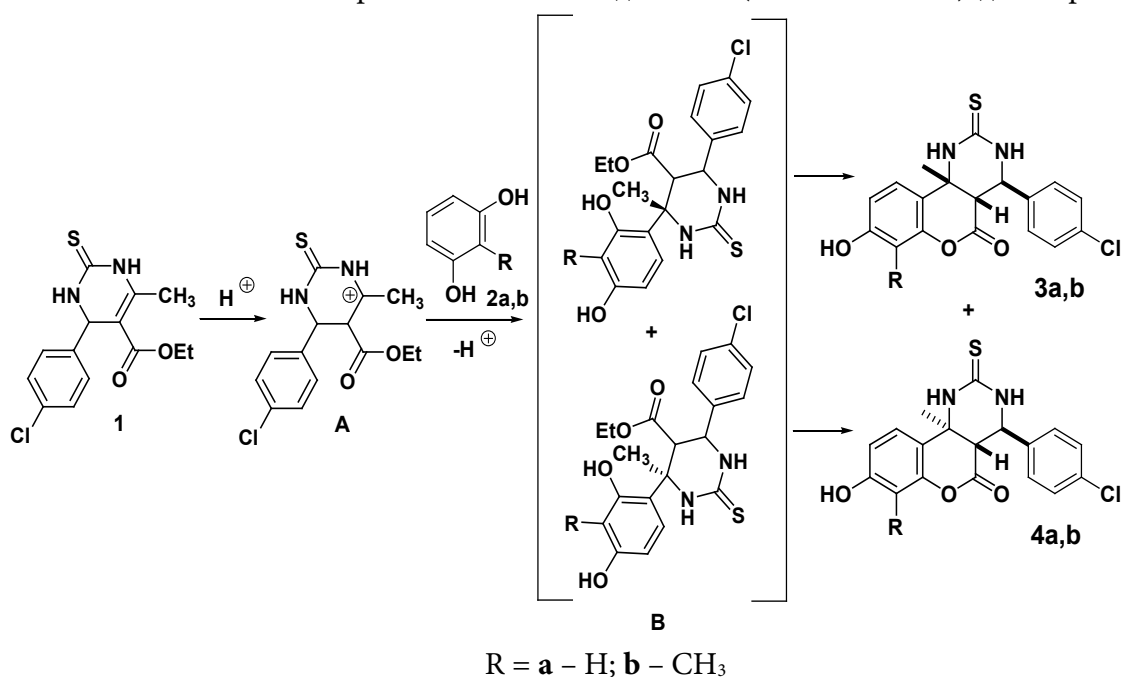


Рис. 1.

Образование двух диастереомеров определяется возможным механизмом реакции (рис. 1), где происходит протонирование по двойной связи с образованием наиболее устойчивого иона пиримидина **A**. При электрофильном присоединении **A** к резорцину образуются два промежуточных изомера **B**, в которых метильный заместитель принимает аксиальное или экваториальное положение. Затем в условиях реакции происходит внутримолекулярная этерификация, приводящая к соответствующим хромановым циклам. Образование двух диастереомеров при присоединении дигидропиримидинов к резорцину было показано ранее [14].

Чтобы понять динамику образования и накопления диастереомеров, был проведен мониторинг реакции с использованием в качестве модельного синтеза конденсации дигидропиримидина **1** с резорцинами **2a,b** (см. рис. 1). Выбор хлорзамещенного производного был сделан на том основании, что эти соединения практически всегда



выделялись в виде одного ($4R^*$, $4aS^*$, $10bR^*$)-диастереомера, а ($4R^*$, $4aS^*$, $10bS^*$)-диастереомер фиксировался лишь в следовых количествах.

После растворения исходных соединений пробы реакционной смеси отбирались через 0,5-1 час и обрабатывались только водой, без дальнейшей очистки образующегося осадка. Анализ продуктов реакции с использованием ЯМР 1H -спектроскопии показал, что в основном наблюдались сигналы исходного пиримидинтиона **1** и соответствующих диастереомеров **3a** и **4a** (рис. 2, 3).

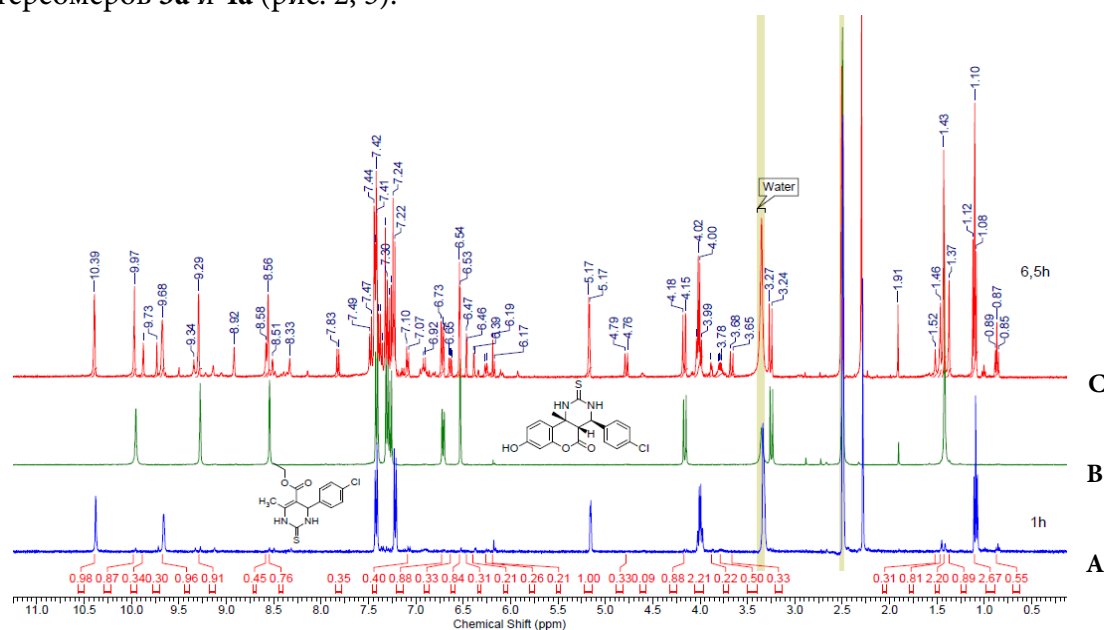


Рис. 2. Сравнение спектров ЯМР 1H при получении 3,4a: А – практически чистый исходный этил 4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидро-6-метил-2-тиопиримидин-5-карбоксилат **1** (через 1 час); В – чистый ($4R^*$, $4aS^*$, $10bR^*$)-8-гидрокси-10b-метил-2-тио-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4,4a,10b-гексагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-он **3a**; С – реакционная смесь через 6,5 часов

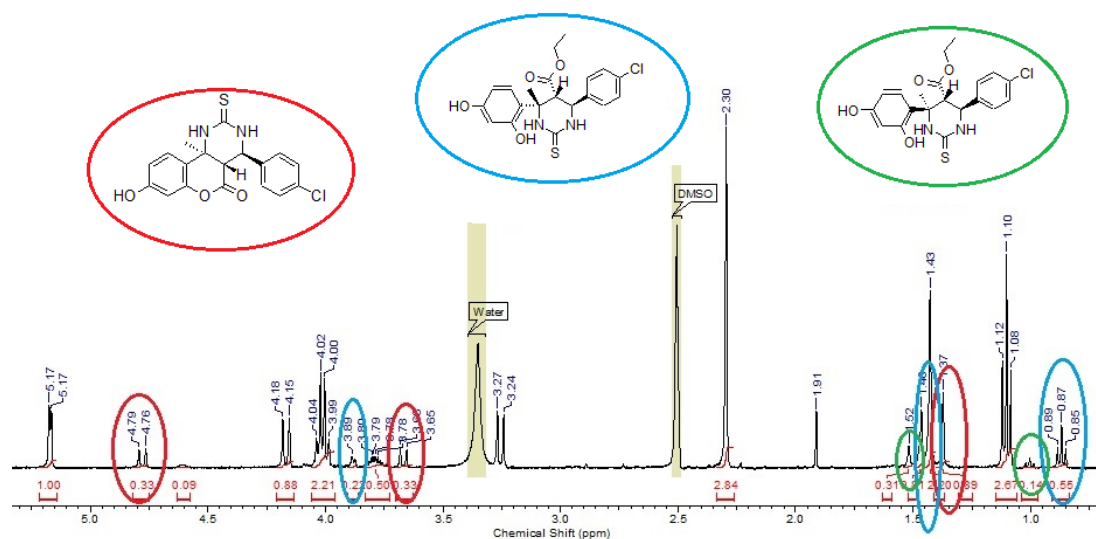


Рис. 3. Фрагмент спектра реакционной смеси через 6,5 ч при получении 3,4a: **Красным** выделены сигналы ($4R^*$, $4aS^*$, $10bS^*$)-8-гидрокси-10b-метил-2-тио-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4,4a,10b-гексагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-она **3a**; **Голубым** – этил ($4R^*$, $5S^*$, $6R^*$)-6-(4-хлорфенил)-гексагидро-4-(2,4-дигидроксифенил)-4-метил-2-тиопиримидин-5-карбоксилата; **Зеленым** – этил ($4S^*$, $5S^*$, $6R^*$)-6-(4-хлорфенил)-гексагидро-4-(2,4-дигидроксифенил)-4-метил-2-тиопиримидин-5-карбоксилата



Вероятно, имеет место общая зависимость образования диастереомеров с резорциновым фрагментом **3a/4a** ($4R^*$, $4aS^*$, $10bR^*$)/($4R^*$, $4aS^*$, $10bS^*$) в соотношении 3:1. Кроме того, детальный анализ реакционной смеси через 6,5 ч позволяет определить наличие промежуточных соединений, которые фиксируются в количествах примерно 15 и 5% соответственно, что не позволяет определить точно их спектральные характеристики. Тем не менее, по химическим сдвигам 4-метильных групп, а также эфирной группы можно предположить, что соотношение целевых продуктов определяется доминирующим образованием промежуточного этил ($4R^*$, $5S^*$, $6R^*$)-6-(4-хлорфенил)-гексагидро-4-(2,4-дигидроксифенил)-4-метил-2-тиопиримидин-5-карбоксилата по сравнению с ($4S^*$, $5S^*$, $6R^*$)-диастереомером, примерно в том же соотношении 3:1. Накопление в больших количествах ($4R^*$, $4aS^*$, $10bS^*$)-хромана связано с промежуточным отделением доминантного изомера, который менее растворим в уксусной кислоте и искусственным смещением соотношения в пользу ($4R^*$, $4aS^*$, $10bS^*$)-диастереомера. Кроме того, возможно имеет место разная устойчивость диастереомеров к деструкции в реакционных условиях, которое также будет влиять на соотношение диастереомеров, особенно при длительном нагревании.

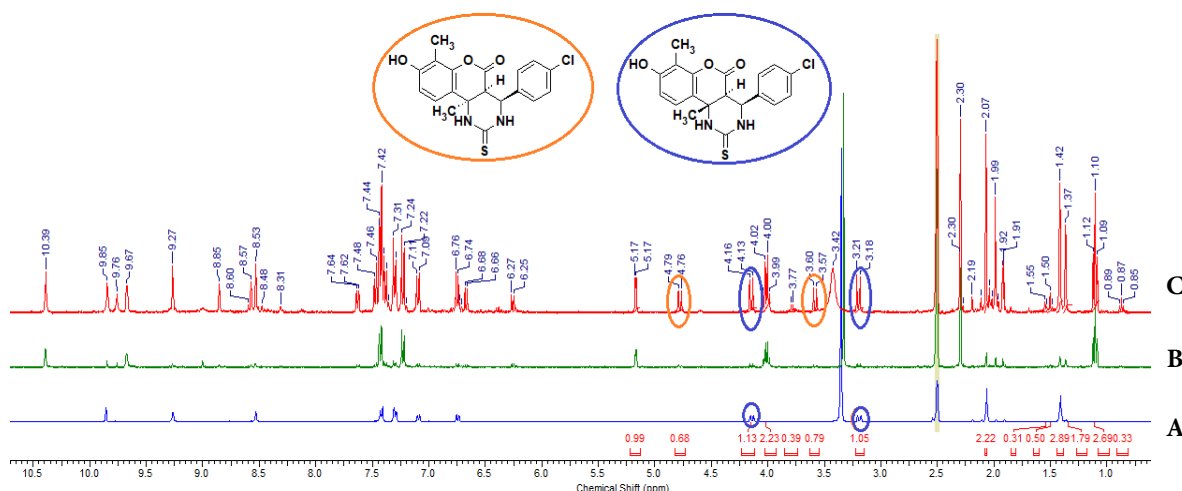


Рис. 4. Сравнение спектров ЯМР ^1H при получении **3,4b**: **A** – чистый ($4R^*$, $4aS^*$, $10bR^*$)-8-гидрокси-7,10b-диметил-2-тио-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4,4a,10b-гексагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-он **3b**; **B** – практически чистый исходный этил 4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4-тетрагидро-6-метил-2-тиопиримидин-5-карбоксилат **1** (через 1 час); **C** – реакционная смесь через 8 часов

Аналогичная зависимость накопления продуктов наблюдается и в случае 2-метилрезорцина. Однако целевые продукты **3b** и **4b** накапливаются в соотношении 2:1, а промежуточные продукты **B** фиксируются лишь в следовых количествах, и для них сложно однозначно определить соотношение (рис. 4, 5).

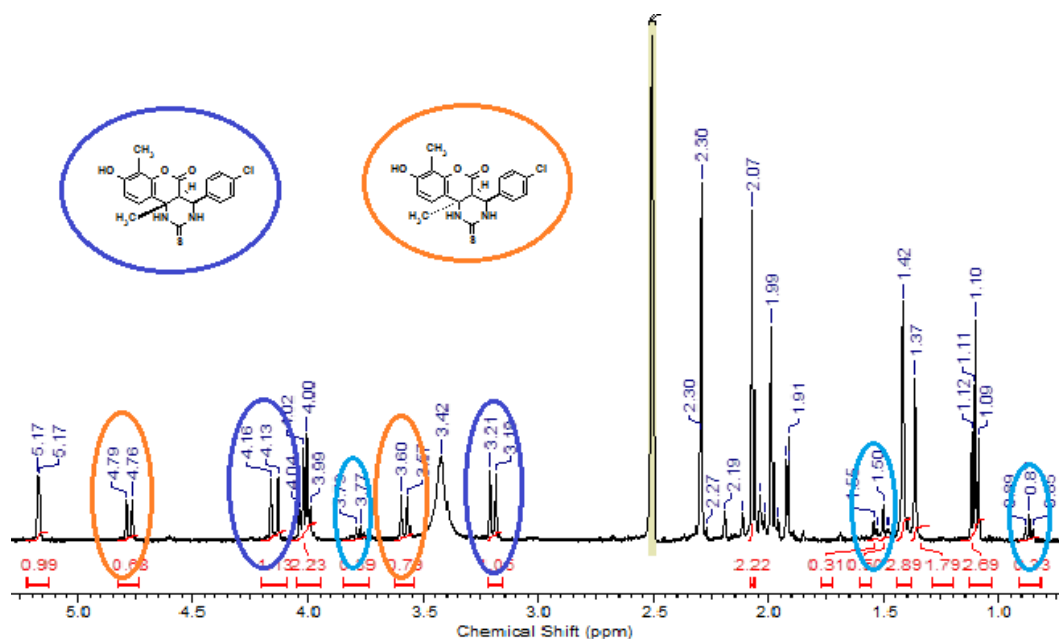


Рис. 5. Фрагмент спектра реакционной смеси через 8 часов при получении 3,4b: **Синим** выделены сигналы (4*R**,4*aS**,10*bR**)-8-гидрокси-7,10*b*-диметил-2-тио-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4,4*a*,10*b*-гексагидро-5*H*-хромено[4,3-*d*]пиримидин-5-она **3b**; **Оранжевым** – (4*R**,4*aS**,10*b SR**)-8-гидрокси-7,10*b*-диметил-2-тио-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4,4*a*,10*b*-гексагидро-5*H*-хромено[4,3-*d*]пиримидин-5-она **4b**; **Голубым** – промежуточные продукты

Для определения графической зависимости накопления диастереомеров в качестве маркерного сигнала был выбран сигнал атома водорода (дублет при 5.17 м.д.) при ароматическом заместителе исходного дигидропиримидинтиона **1**, интеграл которого приравнялся к единице, и относительно его определялось содержание диастереомеров **3** и **4**. Было установлено, что соотношение диастереомеров **3a/4a** численно равно три к одному, а диастереомеров **3b/4b** – два к одному. Эта зависимость сохранялась в течение длительного времени без значительных изменений (табл. 1, рис. 6).

Таблица 1. Значения интегралов пиков протонов продуктов в спектрах ЯМР ¹H

Время, ч	Интенсивность сигнала			
	3a	4a	3b	4b
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,00	0,02	0,00	0,01	0,00
2,00	0,05	0,01	0,03	0,01
3,00	0,12	0,04	0,06	0,03
3,50	0,18	0,06	0,08	0,05
4,50	0,35	0,14	0,14	0,07
5,00	0,41	0,15	0,17	0,08
5,50	0,45	0,18	0,18	0,10
6,00	0,69	0,25	0,28	0,14
6,50	0,87	0,31	0,30	0,17
7,00	1,62	0,58	0,51	0,27
7,50	2,41	0,91	0,68	0,40
8,00	7,00	2,30	1,13	0,65

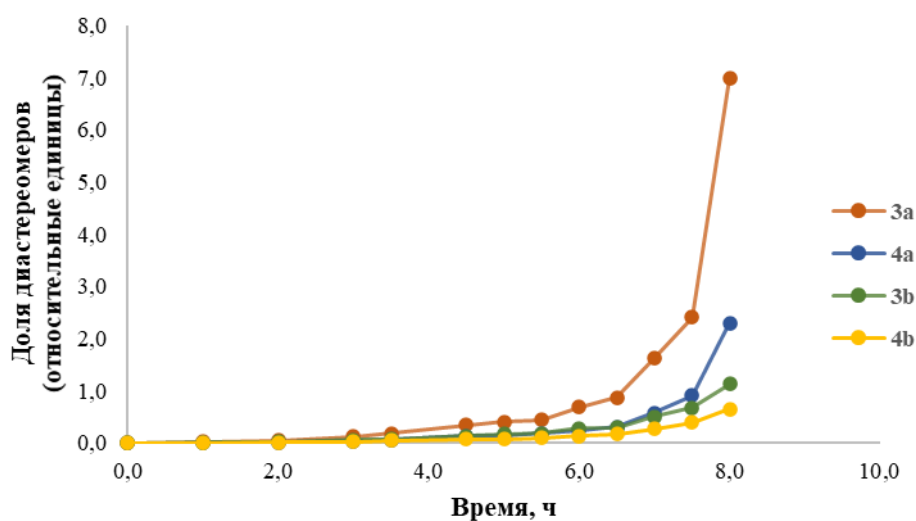


Рис. 6. График накопления диастереомеров 3 и 4

Несмотря на разную динамику накопления продуктов, выделить в чистом виде диастереомер **4a** так и не получилось из-за его хорошей растворимости в большинстве растворителей. При этом, когда реакция проводилась с 2-метилрезорцином (менее растворимое соединение), с увеличением времени синтеза удалось зафиксировать и второй диастереомер **4b** в виде примеси до 20-40 %.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали в отраженном свете на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two PerkinElmer с длиной волны $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» для растворов ДМСО- d_6 при $30\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР ^1H ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ м.д.) или ЯМР ^{13}C ($\delta_{\text{C}} = 39.5$ м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана (ИОХ РАН г. Москва). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре «FINNIGAN MAT.INCOS 50» при ионизационном напряжении 70 эВ и температуре в камере ионизации $100\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ (ИОХ РАН г. Москва). Элементный анализ проводился в аналитической лаборатории ИНЭОС РАН г. Москва на приборе «PerkinElmer 2400». Температура плавления определялась на аппарате для определения точки плавления и кипения BüchiM-560.

Смесь пиримидинтиона **1** (1 ммоль), 1,3-бензндиола **2a,b** (1,1 ммоль), AcOH (2 мл) и MeSO_3H 0,040 мл ($6,16 \cdot 10^{-4}$ М) перемешивали при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-12 ч. Выпавший осадок отфильтровывали из горячего раствора и перекристаллизовывали из EtOH. Получали смесь диастереомеров **3a,b** и **4a,b**. Сушили на воздухе.

Для получения чистых соединений **3a, b** к смеси диастереомеров **3a,b** и **4a,b** в 1 мл AcOH (0,001 моль) добавляли 0,020 мл MeSO_3H ($3,08 \cdot 10^{-4}$ М) и перемешивали при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20-40 мин. Затем фильтровали из горячего раствора и промывали EtOH. Сушили на воздухе.



(4R*,4aS*,10bR*)-8-гидрокси-10b-метил-2-тио-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4,4a,10b-гексагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-он (3a). Выход 270 мг (72%), т.пл. 292-294 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ, м.д., J/Гц): 1.42 (с, 3H, Me), 3.18 (д, ³J = 10.8, 1H, H-4a), 4.07 (д, ³J = 10.8, 1H, H-4), 6.52 (д, ⁴J = 2.5, 1H, H-7), 6.71 (дд, ³J = 8.3, ⁴J = 2.5, 1H, H-9), 6.89 (д, ³J = 8.8, 2H, H-3',5'), 7.17 (д, ³J = 8.8, 2H, H-2',6'), 7.27 (д, J = 8.3, 1H, H-10), 8.37 (с, 1H, 3-NH), 9.21 (с, 1H, 1-NH), 9.94 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, δ, м.д.): 27.50, 50.65, 53.44, 53.72, 103.56, 112.53, 119.22, 126.56, 128.32 (2 C), 129.51 (2 C), 132.96, 136.94, 148.16, 158.40, 165.22, 175.84. ИК спектр (ν/см⁻¹, вазелин. масло): 3367, 3192, 1773, 1620, 1216, 1146. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн.}, (%)): 376 (6), 374 (17), 237 (12), 177 (88), 148 (49), 139 (100), 102 (24), 77 (32).

(4R*,4aS*,10bS*)-8-гидрокси-10b-метил-2-тио-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4,4a,10b-гексагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-он (4a). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ, м.д., J/Гц): 1.37 (с, 3H, Me), 3.67 (д, ³J = 10.8, 1H, H-4a), 4.78 (д, ³J = 10.8, 1H, H-4), 6.46 (д, ⁴J = 2.5, 1H, H-7), 6.64 (дд, ³J = 8.3, ⁴J = 2.5, 1H, H-9), 7.38 (д, ³J = 8.8, 2H, H-3',5'), 7.48 (д, ³J = 8.8, 2H, H-2',6'), 7.82 (д, J = 8.3, 1H, H-10), 8.92 (с, 1H, 3-NH), 9.73 (с, 1H, 1-NH), 9.87 (с, 1H, OH). Найдено (%): C, 57.46; H, 4.01; N, 7.45. C₁₈H₁₅ClN₂O₃S. Вычислено (%): C, 57.68; H, 4.03; N, 7.47.

(4R*,4aS*,10bR*)-8-гидрокси-7,10b-диметил-2-тио-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4,4a,10b-гексагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-он (3b). Выход 245 мг (62 %), т.пл. 320-322 °С, Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ, м.д., J/Гц): 1.41 (с, 3H, 10b-Me), 2.06 (с, 3H, 7-Me), 3.19 (д, J = 10.8, 1H, H-4a), 4.14 (д, J = 10.8, 1H, H-4), 6.74 (д, J = 8.5, 1H, H-9), 7.09 (д, J = 8.5, 1H, H-10), 7.30 (д, J = 8.1, 2H, H-3',5'), 7.42 (д, J = 8.1, 2H, H-2',6'), 8.53 (с, 1H, 3-NH), 9.26 (с, 1H, 1-NH), 9.85 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, δ, м.д.): 8.47, 27.41, 50.57, 53.63, 53.67, 111.33, 112.26, 119.29, 122.74, 128.35 (2 C), 129.47 (2 C), 132.93, 137.13, 146.38, 156.17, 165.28, 175.85. ИК спектр (ν/см⁻¹, вазелин. масло): 3366, 3184, 1773, 1615, 1601, 1216, 1075. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн.}, (%)): 390 (8), 388 (25), 237 (19), 199 (17), 191 (67), 165 (25), 162 (49), 140 (96), 138 (100), 11 (20), 102 (39), 77 (70). Найдено (%): C, 58.73; H, 4.39; N, 7.17. C₁₉H₁₇ClN₂O₃S. Вычислено (%): C, 58.68; H, 4.41; N, 7.20.

(4R*,4aS*,10bS*)-8-гидрокси-7,10b-диметил-2-тио-4-(4-хлорфенил)-1,2,3,4,4a,10b-гексагидро-5H-хромено[4,3-d]пиримидин-5-он (4b). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ, м.д., J/Гц): 1.36 (с, 3H, 10b-Me), 1.98 (с, 3H, 7-Me), 3.57 (д, J = 11.0, 1H, H-4a), 4.77 (д, J = 11.0, 1H, H-4), 6.66 (д, J = 8.5, 1H, H-9), 7.38 (д, J = 8.1, 2H, H-3',5'), 7.47 (д, J = 8.1, 2H, H-2',6'), 7.62 (д, J = 8.5, 1H, H-10), 8.57 (с, 1H, 3-NH), 8.85 (с, 1H, 1-NH), 9.78 (с, 1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, δ, м.д.): 8.49, 25.17, 47.05, 52.44, 53.22, 110.38, 112.01, 119.46, 121.11, 127.86 (2 C), 130.67 (2 C), 132.39, 138.63, 147.24, 155.88, 165.80, 176.05.

Список источников

1. 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. Vol. 2, no. 1. P. 111-115. DOI: 10.52957/27821900_2021_01_111. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021tom2no1>.



- 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. Vol. 1, no 1. P. 62-67. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_62. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1>.
- Kotov A.D., Kunichkina A.S., Proskurina I.K.** Transformation of 5-halogen-3-aryl-2,1-benzisoxazoles into quinazolines // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. Vol. 2, no. 4. P. 81-84. DOI: 10.52957/27821900_2021_04_81. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>.
- Marinescu M.** Biginelli Reaction Mediated Synthesis of Antimicrobial Pyrimidine Derivatives and Their Therapeutic Properties // *Molecules*. 2021. Vol. 26, no. 19. P. 6022. DOI: 10.3390/molecules26196022. URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/19/6022>.
- Bosica G., Cachia F., De Nittis R., Mariotti N.** Efficient One-Pot Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones via a Three-Component Biginelli Reaction // *Molecules*. 2021. Vol. 26, no. 12. P. 3753. DOI: 10.3390/molecules26123753. URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/12/3753>.
- Santosh R.** One-Pot Synthesis of Pyrimido[4,5-d]pyrimidine Derivatives and Investigation of Their Antibacterial, Antioxidant, DNA-Binding and Voltammetric Characteristics // *Chemistry Select*. 2019. Vol. 4, no. 3. P. 990–996. DOI: 10.1002/slct.201803416. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.201803416>.
- Metsämuuronen S., Sirén, H.** Bioactive phenolic compounds, metabolism and properties: A review on valuable chemical compounds in Scots pine and Norway spruce // *Phytochem. Rev.* 2019. Vol. 18, no. 3. P. 623-664. DOI: 10.1007/s11101-019-09630-2. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11101-019-09630-2>.
- Quideau S., Deffieux D., Douat-Casassus C., Pouységou L.** Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis // *Angew. Chem.* 2011. Vol. 50, no. 3. P. 586–621. DOI: 10.1002/anie.201000044. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201000044>.
- Emami S.** Current developments of coumarin-based anti-cancer agents in medicinal chemistry // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. Vol. 102. P. 611–630. DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.08.033. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523415302178>.
- Bhosle M.R., Wahul D.B., Bondle G.M., Sarkate A., Tiwari S.V.** An efficient multicomponent synthesis and in vitro anticancer activity of dihydropyranochromene and chromenopyrimidine-2, 5-diones // *Synth. Commun.* 2018. Vol. 48, no. 16. P. 2046-2060. DOI: 10.1080/00397911.2018.1480042. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00397911.2018.1480042>.
- Kumari S., Shakoore S.A., Khullar S., Mandal S.K., Sakhuja R.** An unprecedented tandem synthesis of fluorescent coumarin-fused pyrimidines via copper-catalyzed cross-dehydrogenative C (sp³)-N bond coupling // *Org. Biomol. Chem.* 2018. Vol. 16, no. 17. P. 3220-3228. DOI: 10.1039/C8OB00586A. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/sc/c8ob00586a/unauth>.
- Patil R.B., Sawant S.D.** Synthesis, docking studies and evaluation of antimicrobial and in vitro antiproliferative activity of 5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-2-amine derivatives // *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2015. Vol. 7, no. 2. P. 304-308. URL: <https://innovareacademics.in/journals/index.php/ijpps/issue/view/Vol7Issue2>.
- Rajanarendar E., Reddy M.N., Krishna S.R., Murthy K.R., Reddy Y.N., Rajam M.V.** Design, synthesis, antimicrobial, anti-inflammatory and analgesic activity of novel isoxazolylpyrimido[4,5-b]quinolines and isoxazolylchromeno[2,3-d]pyrimidin-4-ones // *Europ. J. Med. Chem.* 2012. Vol. 55. P. 273-283. DOI: 10.1016/j.ejmech.2012.07.029. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523412004552>.
- Filimonov S.I., Chirkova Zh.V., Kabanova M.V., Makarova E.S., Shetnev A.A., Panova V.A., Suponitsky K.Yu.** A Condensation of Biginelli Products with 1,3-Benzenediols: a Facile Access to Diastereomerically Pure Hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-ones // *Chemistry Select*. 2019. Vol. 4, no. 33. P. 9550–9555. DOI: 10.1002/slct.201901997. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201901997>

Поступила в редакцию 11.03.2022

Одобрена после рецензирования 16.03.2022

Принята к опубликованию 22.03.2022



SORPTION OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY CELLULOSE SORBENT AGENT

T. E. Nikiforova, D. A. Vokurova

Tat'yana E. Nikiforova, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor; Dar'ya A. Vokurova, Master Student Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, tatianaenik@mail.ru.

Keywords:

cellulose, modification, heavy metal ions, isotherms, sorption kinetics

Abstract. The paper concerns the sorption of heavy metal ions from aqueous solutions by cellulose sorbents agents. We modified the wood cellulose by polyvinylpyrrolidone and carboxylic acids. Also we studied the equilibrium and kinetics of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions sorption from aqueous solutions by native and modified cellulose samples. We treated the sorption isotherms under study according to Langmuir models and theory for volume filling of micropores. The Langmuir model is the most correct one for description of the process of heavy metal ions sorption by cellulose sorbents agents. According to the study, the maximum sorption capacity of the modified sorbents is 1.5-2 times higher than the maximum sorption capacity of the native cellulose. The samples obtained can be arranged in the following order of increasing ultimate sorption capacity (A_{∞}): native cellulose < polyvinylpyrrolidone-modified pulp < citric acid-modified pulp. In addition, we studied the influence of media acidity on the sorption of heavy metal ions in pH 1-7. We observed a significant increase in the pH of the initial solution from 1 to 6; there is a rapid increase of the degree of extraction of Cu(II), Cu(II) and Ni(II) ions. Experimentally we obtained the IR spectra of native wood cellulose and its samples modified by polyvinylpyrrolidone and citric acid. Also the authors made an elemental analysis of all types of modified sorbents.

For citation:

Nikiforova T.E. & Vokurova D.A. (2022) Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions by cellulose sorbent agent, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(1), pp. 76-87 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Introduction

Heavy metal pollution of the biosphere as a result of anthropogenic activities is a major concern worldwide. The main cause is unlike organic pollutants metals in the natural environment do not undergo decomposition processes and can concentrate in ecosystem objects - plants, water, soil and then transfer into the human body through the natural food chain with food and drinking water. It is important to constantly monitor their content not only in the environment, but also in foodstuff. The heavy metals such as Cd, Zn, Pb, Fe, Cu, Hg, Ni, Mn, Co, etc. are usually present in trace amounts; they are the most toxic and widespread components of wastewater [1]. Heavy metals are highly susceptible to a variety of chemical, physical



and biological reactions and can have adverse effects on both the environment and human health [2].

Even at low concentrations, heavy metals have harmful health effects, including carcinogenic and mutagenic effects, can cause growth retardation, organ damage, disruption of the nervous and endocrine systems, digestive organs, hematopoietic organs, etc. [3].

Pollution is steadily increasing with the development of industry. Heavy metals and wastewater from various industries such as mining, metallurgy, chemicals, electrical engineering, mechanical engineering, etc., transfer into the biosphere and accumulate in plant and animal organisms [4]. The bioaccumulation of heavy metals increases as they move along the food chains. Heavy metals are not metabolized and accumulate in the body in various organs and tissues, which is dangerous to human health [5]. Therefore, the problem of water purification from heavy metal ions is currently very acute.

Currently, various methods of purification of aqueous solutions from heavy metal ions are used. The most widespread are physical, chemical, physico-chemical and biochemical; among them are precipitation, coagulation-flocculation, electrocoagulation, ion exchange, electrodialysis, membrane and ultramembrane filtration, reverse osmosis and adsorption [6]. When choosing the method, costs, efficiency, reliability, environmental impact, practicality and operational difficulties are usually taken into account [7]. Most of these methods, except the adsorption, are expensive and insufficiently effective at low metal concentrations in solutions. The ion exchange purification using synthetic ion exchange resins (ionites) allows to achieve a high degree of water purification, however, the main disadvantages of the method are the high cost and the limited possibility of application of pollutants [8].

The adsorption method is both efficient and economical. It is also convenient to use. It includes the complex equipment and can work with a wide range of adsorbents, therefore it is most widely used for cleaning aqueous solutions with a low metal content [9].

In recent years there was a great interest in developing sorbents based on multi-tonnage co-products or waste products of the agricultural, textile and pulp and paper industries. These materials are less expensive, accessible and easy to dispose, have fairly high sorption characteristics for a wide range of pollutant metals and ecofriendly. However, such sorbents have insufficiently high sorption capacity due to the low content of active centres in their composition, which can intensify the transfer of contaminants into the material structure. The modification of sorbents based on recycled cellulose-containing raw materials is therefore a topical issue [10].

In recent years there was a great interest to developing sorbents based on multi-tonnage co-products or waste products of the agricultural, textile, pulp and paper industries. These materials are less expensive, accessible and easy to dispose, have fairly high sorption characteristics for a wide range of pollutant metals and ecofriendly. There are many publications in the literature on the use of untreated cellulose-containing raw materials as sorbents. The work shows the possibility of using sugar cane press cake to remove Pb (II) and Ni (II) from wastewater [11]. The maximum adsorption capacity of the sorbent towards Pb (II) and Ni (II) ions was 1.61 mg/g and 123.46 mg/g, respectively. Wastewater treatment for Pb(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) and Cr(VI) ions is based on a variety of agricultural waste materials: peanut and walnut shells, green almond husks, tea leaves, olive oil waste, jute fibre, sunflower stems, tobacco leaves, and sawdust from maple, oak and fir trees. These materials are accessible and low cost [12].



However, such sorbents have insufficiently high sorption capacity due to the low content of active centres in their composition, which can intensify the transfer of contaminants into the material structure. The modification of sorbents based on recycled cellulose-containing raw materials is therefore a topical issue. The main activation methods for cellulosic sorbents are mechanical, physical, chemical and physico-chemical ones. [13, 14]. A promising trend in sorbent processing is the use of nano- and biotechnologies.

The most common physical modification methods are high temperature (coking), superheated water vapour treatment, freezing, plasma activation and infrared exposure [15]. Different reagents are used for chemical modification of cellulose sorbents: alkaline solutions, mineral and organic acids, organic compounds, active dyes; one of the promising areas of cellulose modification is the synthesis of graft copolymers [10, 12-14].

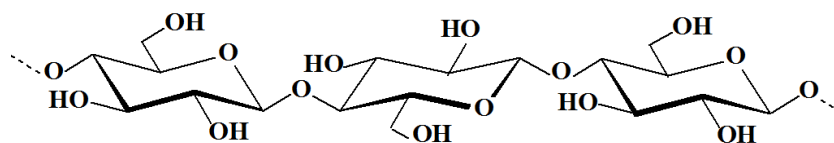
Thus, agro-industrial co-products modified in various ways are almost as good as industrial sorbents (ion exchangers, activated carbons, zeolites, etc.) in terms of their sorption capacity to metal ions. A wide range of methods for modifying plant raw materials makes it possible to obtain effective ecofriendly, biodegradable and biologically inert sorbents.

The aim of this work is to investigate the sorption of heavy metal ions from aqueous solutions by chemically modified cellulose.

Main part

The objects of study and the reagents used. In the experimental part of the work, cellulose was used as a sorbent and treated with alkali to remove impurities and increase the sorption capacity. A 0.05% NaOH solution was used for the treatment, the dwell time is 30 minutes at a solution/sorbent modulus of 20. The pulp was then washed with distilled water to neutral pH and dried to a constant weight.

Cellulose is the most abundant natural polymer, the main constituent of plant cell walls, which accounts for the mechanical strength and elasticity of plant tissue. Cellulose macromolecules are constructed of elementary D-glucose units (in pyranose form) linked by 1,4- β -glycosidic bonds to form linear, unbranched chains.



In this work we used $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as sources of metal ions; HCl, NaOH were used to create the necessary pH level of the medium, all reagents are chemically pure. The modify cellulose we used the following reagents: succinic (ethane-1,2-dicarboxylic) - $\text{NOOS}-(\text{CH}_2)_2-\text{SOH}$, adipic (butane-1,4-dicarboxylic) - $\text{NOOS}-(\text{CH}_2)_4-\text{SOH}$ and citric (2-hydroxy-1,2,3-propantricarboxylic) $\text{NOOS}-\text{CH}_2-\text{SOH}-\text{CH}_2-\text{SOH}$ and polyvinylpyrrolidone (TU 9365-002-46270704-2001).

The elemental composition of the biopolymer sorbents under study was determined by Flash EA 1112 analyzer.

Kinetics and isotherms of sorption. We studied the kinetics of sorption by the limited solution volume method [16]. In order to obtain kinetic curves of sorption, 0.1 g sample (m) of sorbent was placed in a series of test tubes, filled with 10 ml (V) of aqueous metal chloride



solution and incubated for 5 min to 24 h under stirring and temperature 293 K. The initial concentration (C_0) of metal ions was $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. At certain intervals the solution was separated from the sorbent by filtration and the current concentration of metal ions (C_t) was determined in it by atomic absorption spectroscopy by apparatus "210VGP".

In order to obtain sorption isotherms, 0.1 g sample (m) of sorbent was placed in a series of test tubes, filled with 10 ml (V) of aqueous metal chloride solution with initial concentrations (C_0) of $1.5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l and incubated until equilibrium was reached at 293 K. At certain intervals the solution was separated from the sorbent by filtration and the current concentration of metal ions (C) was determined in it by atomic absorption spectroscopy by apparatus "210VGP".

The sorption capacity (A) of the sorbents was calculated according to the formula

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V. \quad (1)$$

The extraction rate α (%) was determined as follows:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100. \quad (2)$$

When sorption equilibrium was reached, the solutions were filtered off and the residual concentration of metal ions in the filtrate was determined by apparatus "210VGP".

We calculated % of the indication in accordance with the data of the equilibrium and kinetic experiments; each point represents the average of two parallel experiments [17]. Experiment % of the indication

Effect of pH on the sorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions. In a study of the effect of solution pH on the sorption of heavy metal ions, a series of test tubes with the same 0.1 g sample of sorbents were filled with 10 ml of an aqueous solution with pH values of 1-7. The required acidity of the medium was achieved by using hydrochloric acid. We used the freshly prepared copper, cobalt and nickel chloride solutions for each experiment. We monitored the pH value using an IPL-311 multitest pH meter before sorption and after equilibrium was reached. When sorption equilibrium was reached, the solutions were filtered off and the residual concentration of metal ions in the filtrate was determined by apparatus "210VGP".

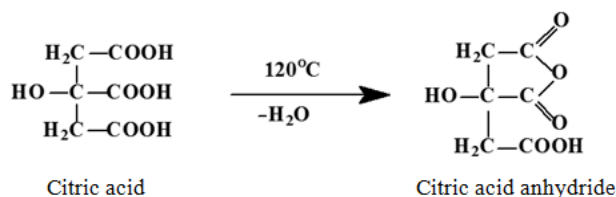
IR spectra of native and modified cellulose were recorded by apparatus Avatar 360 FT-IR ESP in the range 400 - 4000 cm^{-1} . Samples for analysis were prepared by mechanically grinding cellulose followed by thorough grinding of the sorbent in an agate mortar with spectrally pure KBr.

Results and discussion

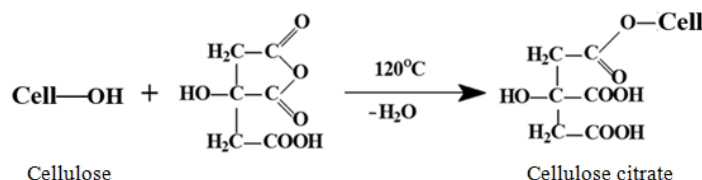
Carboxylic acids modification. In order to improve the sorption properties of the cellulose, it was modified with solutions of adipic, citric and succinic acids separately (concentration 0.5 mol/l), the solution/sorbent module being 20:1. The cellulose was kept in the acid solution for 10 min at 20 °C, then it was placed in thermostat for 60 min at 120 °C, as at higher temperature the acid decarboxylation processes are possible [18]. The pulp was then washed with distilled water to neutral pH and dried to a constant weight. The etherification reaction produces esters of cellulose and carboxylic acid esters.



According to the equation cellulose is modified with citric acid into citric acid anhydride.



The anhydride reacts with the hydroxyl groups of the cellulose to form the ester:



The treatment of cellulose with citric acid increases the content of carboxylic groups in the cellulose structure, which is confirmed by equilibrium-kinetic characteristics of the sorbent (Fig. 1, 2) as well as by infrared spectra (Fig. 3, 4).

Table 1 shows the results of experiments on the sorption of Cu(II) ions from aqueous solution for polycarboxylic acid modified sorbents compared to native cellulose.

Table 1. Effect of modification by carboxylic acids on the sorption properties of cellulose to Cu(II) ions

Modifying agent	α , %
-	70
Adipic acid	91
Succinic acids	93
Citric acid	98

By data obtained, the sorbent treated with citric acid is the most effective one. In this case a higher content of sorption-active carboxylic groups in the sorbent structure is probably achieved compared to sorbents modified with adipic acid and succinic acid. Citric acid contains three carboxylic groups, whereas adipic acid and succinic acid contain only two ones. Therefore, further studies on the sorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions were carried out for citric acid modified wood cellulose.

Modification by the nitrogen-containing polymer polyvinylpyrrolidone (PVP). The mechanism of these reactions is described in detail in the literature [18]. For this method the nucleophilic substitution reactions (acylation, esterification, etc.) are the most appropriate ones. Sufficiently high activation energy of this type of reactions requires high temperatures (more than 180 °C), which is confirmed by the results of elemental analysis characterizing the dependence of the nitrogen content in the sorbent after sorption on the treatment temperature (Table 2).

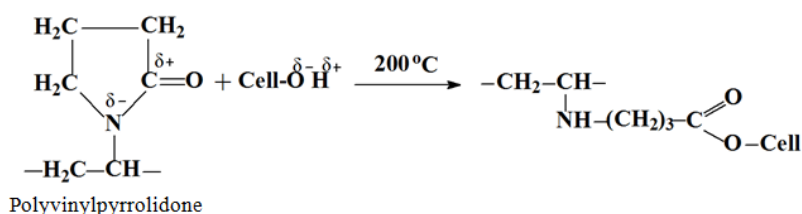
Table 2. The polyvinylpyrrolidone-treated wood cellulose elemental analysis

Treatment temperature, °C	Nitrogen content in sorbent, %
100	2.28
125	2.48
150	2.56
180	2.82
200	3.05

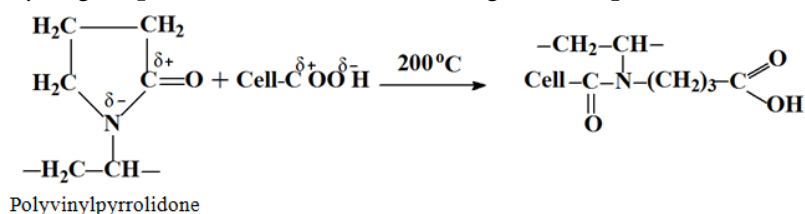


By Table 2, the nitrogen content of the sorbent increases with increasing treatment temperature. Thus, the optimum temperature for chemical modification is 200 °C.

During high-temperature fixation of a nitrogen-containing polymer on the sorbent, the amide fragment of PVP \rightarrow N - CO - CH₂ -, carboxyl and hydroxyl groups of cellulose take part in the opening of the amide cycle of PVP, which promotes its fixation (immobilisation) by covalent bonding on the cellulose sorbent when heated. The hydroxyl groups of cellulose can react with PVP as follows:



The carboxylic groups react with PVP according to the equation



Kinetics of sorption of Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ions from aqueous solutions of metal chlorides.

The speed at which equilibrium is reached is an important characteristic of sorbents. We obtained the kinetic curves for the sorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions from water solutions of metal chlorides to determine the kinetic characteristics of the original sorbent and the sorbent modified with citric acid.

Kinetic studies show the time to reach sorption equilibrium in the heterophase system with the modified sorbent is markedly reduced in compare to the original sample. The extraction time for heavy metal ions was 8 min for untreated wood cellulose and 5 min for modified one (see figure 1). In compare with the original wood cellulose the recovery of metal ions increased significantly.

The extraction of heavy metal ions by citric acid-modified wood cellulose increases by an average of 30-40%. The sorption efficiency of heavy metal ions decreases for sorbents under study in the following order: Cu(II) > Co(II) > Ni(II).

Isotherms of sorption of Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ ions by native wood cellulose. We obtained the sorption isotherms of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions from aqueous chloride solutions in order to determine the ultimate sorption capacity of wood cellulose at 293 K (see Figure 2).

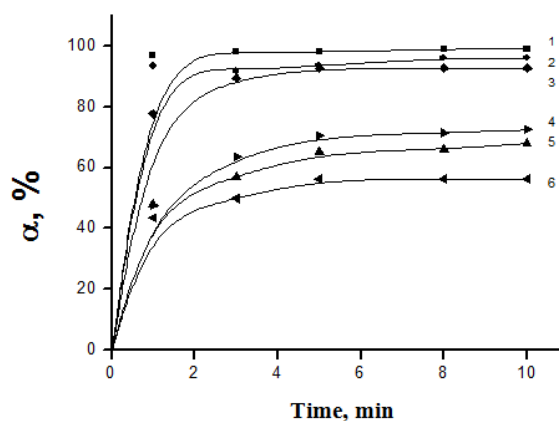


Fig. 1. Kinetics of sorption of Cu²⁺ (1, 3), Co²⁺ (2, 5) and Ni²⁺ (3, 6) ions by unmodified wood cellulose (4-6) and citric acid treated wood cellulose (1-3)



The Langmuir sorption model is most commonly used in the literature for describing the experimental isotherms for heavy metal ions by cellulose sorbents.

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C}{(1 + K \cdot C)}, \quad (3)$$

A_{∞} is the limiting or maximum sorption capacity of the sorbent for a given metal, mol/kg; K is the concentration constant of sorption equilibrium, characterizing the intensity of the sorption process, l/mol.

Linearisation of sorption isotherms

$$\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K}, \quad (4)$$

allows identify the coefficients in the Langmuir equation graphically (Table 3).

In order to describe the sorption equilibrium in heterophase system "aqueous solution of metal salt - cellulose sorbent" we apply the model theory for volume filling of micropores (TVFM). By this theory, the fixation of solute occurs not only on the inner surface of pores but also in the volume of the interstitial space. TVFM establishes the relationship between the degree of filling of the adsorption space volume and the differential molar work of adsorption. The TVFM equation for adsorption from solutions in its general form is

$$\ln A = \ln A_{\infty} - (RT/E)^n (\ln C_s / C)^n, \quad (5)$$

in which E is the characteristic energy of adsorption, C_s is the solubility of the sorbate, C and A are the equilibrium concentrations of the distributed substance in the bulk and adsorption phases respectively, A_{∞} is the limiting concentration of the sorbate in the adsorption phase, n is an integer, mostly 1, 2, 3.

The experimental isotherms were processed in two sorption models: surface (Langmuir) and volume (TVFM). Figure 2 shows the sorption isotherms of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions by native wood cellulose from aqueous solutions of metal chlorides.

By literature review, the ultimate sorption (A_{∞}) on unmodified cellulose sorbents does not exceed 1 mol/kg [19]. This agrees with the data obtained from isotherms using the Langmuir adsorption model (see Table 3). Treated by these isotherms TVFM model gives overestimates of the ultimate sorption. This probably explains the predominant use of the Langmuir model to describe the sorption of heavy metal ions by swelling biosorbents from aqueous media.

Tables 3 and 4 show the results of the isotherms of heavy metal ion sorption by wood cellulose according to the Langmuir and TVFM models. The experimental data obtained are described by the Langmuir adsorption isotherm equation, the correlation coefficient is 0.98-0.99. When the TVFM model is used to treat isotherms, the A_{∞} values are several times higher than the experimental A_{∞} values but the correlation coefficient is lower (0.94-0.97).

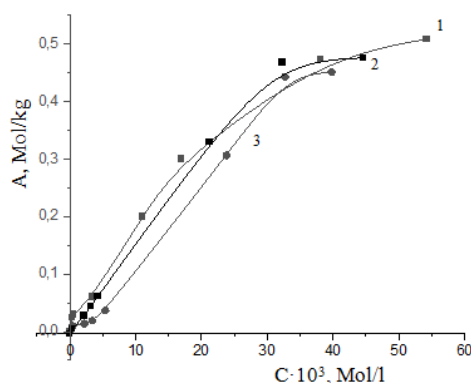


Fig. 2. Isotherms of the sorption of Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2) and Ni^{2+} (3) ions by native wood cellulose from aqueous metal chloride solutions

**Table 3.** Processing parameters for heavy metal ion sorption isotherms using the Langmuir model

Metal cation	$1/A_{\infty} \cdot K$	$1/A_{\infty}$	Correlation coefficient	A_{∞} , mol/kg
Cu(II)	0.0010	1.42	0.99	0.70
Co(II)	0.0015	1.83	0.98	0.55
Ni(II)	0.045	1.96	0.99	0.51

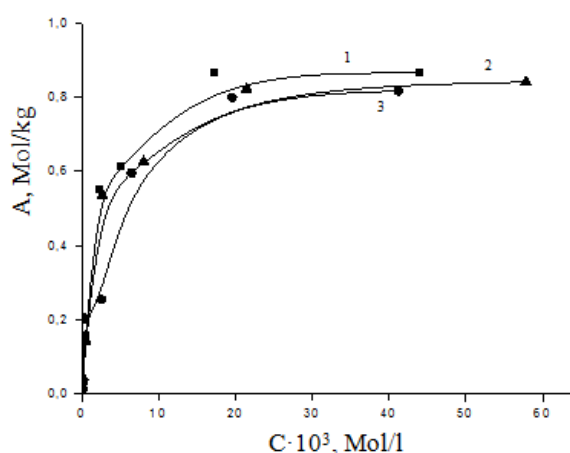
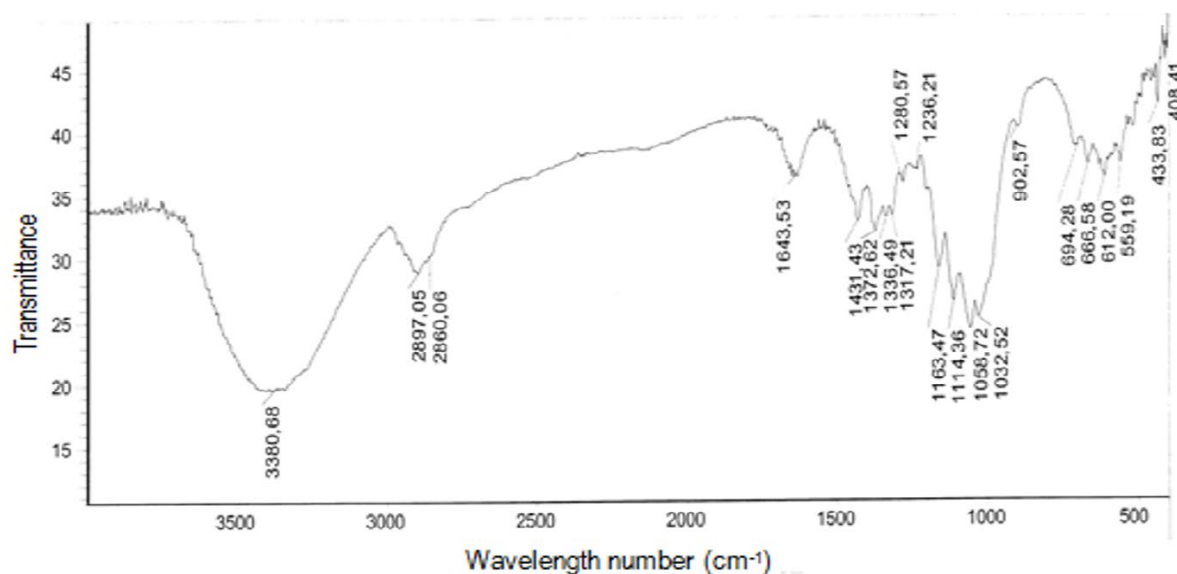
Table 4. Processing parameters for heavy metal ion sorption isotherms using the TVFM model

Metal cation	$\ln A_{\infty}$	RT/E	Correlation coefficient	A_{∞} , mol/kg
Cu(II)	$1,25 \pm 0,27$	$-0,31 \pm 0,04$	0.94	3.49
Co(II)	$1,11 \pm 0,18$	$-0,32 \pm 0,02$	0.97	3.03
Ni(II)	$1,30 \pm 0,31$	$-0,33 \pm 0,04$	0.95	3.67

Isotherms of the sorption of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions by citric acid-modified wood cellulose. We obtained the sorption isotherms of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions from aqueous chloride solutions in order to determine the ultimate sorption capacity of wood cellulose at 293 K (see Fig. 2).

According to the data obtained, the sorption properties of the modified wood cellulose increase by about one and a half times in compare with the original sample. The sorption efficiency of heavy metal ions decreases for sorbents under study in the following order: Cu(II) > Co(II) > Ni(II).

IR spectra. Fig. 4-6 show IR spectra of the original wood cellulose as well as of wood cellulose modified with citric acid and PVP.

**Fig. 3.** Isotherms of the sorption of Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2) and Ni^{2+} (3) ions by citric acid-treated wood cellulose**Fig. 4.** IR spectrum of native wood cellulose

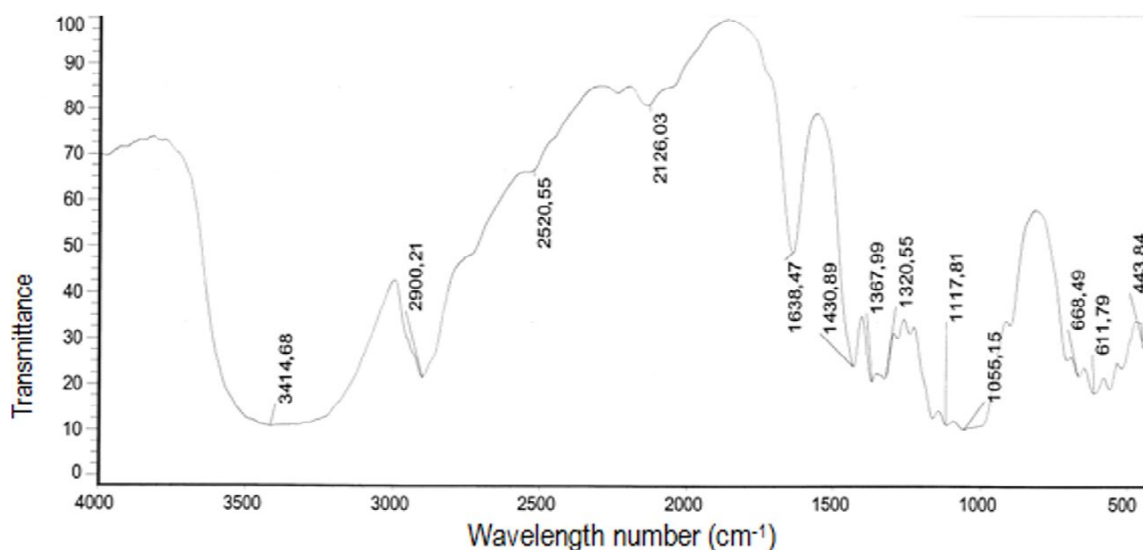


Fig. 5. IR spectrum of wood cellulose modified with citric acid

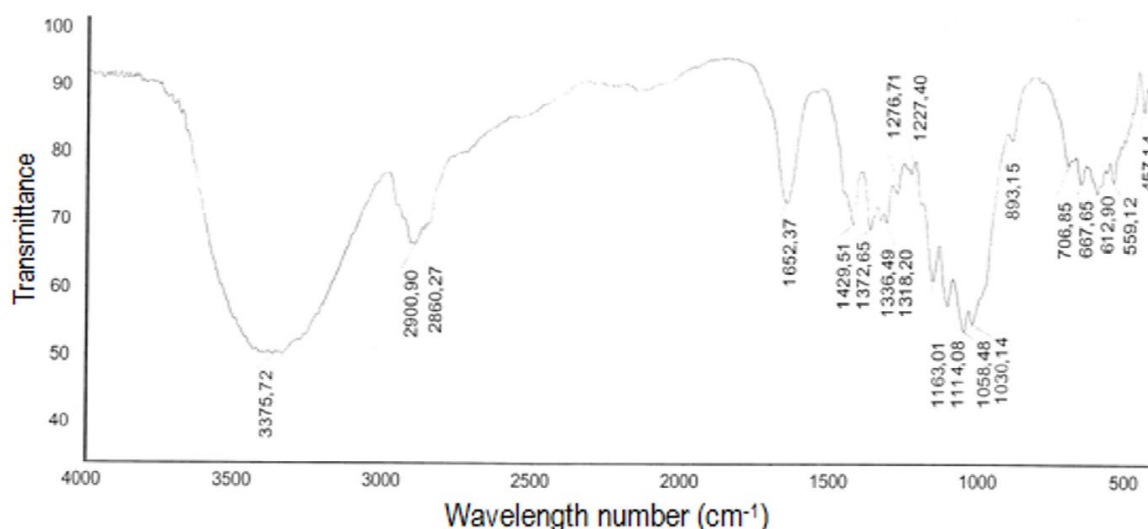


Fig. 6. IR spectrum of wood cellulose modified with PVP

The IR spectrum of the original sorbent has a characteristic set of absorption bands due to vibrations of the C=O, C-C C-O-C, C-H and O-H bonds in the cellulose structure (see Figure 4). The IR spectrum of citric acid-modified cellulose shows the significant changes in 1650-1600 cm^{-1} and 1430-1300 cm^{-1} , where valence asymmetric and symmetric vibrations of the C=O bond in the carboxylic groups appear, respectively. There is a rapid increase in the peak intensity at 1638 cm^{-1} and its shift with respect to the band in the spectrum of the original sorbent, as well as an increase in the peak intensity at 1430 cm^{-1} , indicating the appearance of additional carboxyl groups in the citric acid-modified cellulose.

Changes in the IR spectra of wood cellulose as a result of modification with polyvinylpyrrolidone are observed in 1650-1450 cm^{-1} , where deformation vibrations of N-H bond appear. In 1300-1000 cm^{-1} the valence vibrations of C-N bond appear. Therefore, the nitrogen-containing polymer becomes attached to its surface during the sorbent modifying.

Effect of pH on the sorption of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ions by wood cellulose. The acidity of the medium influenced on the value of the equilibrium exchange capacity. Therefore, we



studied the effect of solution pH on the sorption of heavy metal ions from aqueous solutions of CuCl_2 , CoCl_2 and NiCl_2 by wood cellulose.

By Fig. 7, the degree of extraction of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions by wood cellulose increases in the pH range 1-7 of the aqueous solution and reaches a maximum at pH values of 6.0-6.5. The pH limit of 6.5 related to the precipitation of heavy metal hydroxides. The low sorption of heavy metal ions in the pH range of 1-2 is explained by the competition for the sorption centres of wood cellulose between metal ions and hydrogen H^+ ions. In the pH 2.0-5.5 the medium acidity increases the number of free sorption centres on the sorbent, which leads to a significant increase of the sorption of metal ions. At pH 5.5-6.5, the increase of extraction rate (α) slows down as the pH of the equilibrium solution increases.

The pH of the solution increases when heavy metal ions are sorbed. The largest change are in the pH range of 3 to 5. The pH increases in the sorption process by 1-1.7 units compared to the pH of the stock solution, irrespective of the nature of the metals. Thus, the reason for the change in the acidity of the equilibrium solution in the systems under study is the competition of metal ions and hydrogen ions for the sorption centres of the sorbent and the sorption of hydrogen ions in the acidic pH. The maximum extraction of Cu(II) , Co(II) and Ni(II) cations by polysaccharide sorbent is observed at pH equilibrium solutions close to neutral.

Conclusions

We carry out the modification of wood cellulose with carboxylic acids and PVP. Also we studied the sorption properties of unmodified and modified wood cellulose in compare with heavy metal ions.

Kinetic studies show the time to reach sorption equilibrium in the heterophase system "aqueous metal chloride solution - sorbent" is reduced from 8 min for native cellulose to 5 min for the sorbent modified with citric acid. The extraction rate of heavy metal ions for the sorbent under study increases by an average of 30-40% compared to native cellulose.

The experimentally obtained isotherms of heavy metal ion sorption are processed within the framework of the Langmuir and TVFM sorption models. The Langmuir model describes the sorption of heavy metal ions by wood cellulose more correctly. The ultimate sorption value of the citric acid-modified sorbent is increased by a factor of approximately 1.5 compared to the original sorbent.

We identify the effect of solution pH on the sorption of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ions from aqueous solutions of their chlorides in the pH range 1-7. The maximum extraction of Cu(II) , Co(II) and Ni(II) cations by wood cellulose is observed at pH equilibrium solutions close to neutral.

Results of IR-spectroscopy confirm the different methods of modification a chemical interaction of modifying agents with wood cellulose occurs. It leads either to an increase (as in

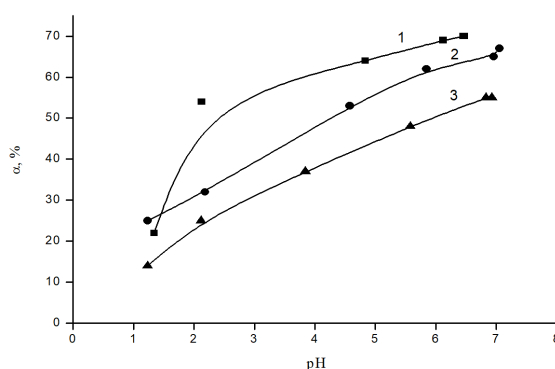


Fig. 7. Effect of aqueous solution pH on the sorption of Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2) and Ni^{2+} (3) ions by wood cellulose



the case of citric acid modification) or to the appearance of new (in the case of PVP treatment) sorption-active groups in the structure of sorbents.

By these results, it is possible to recommend the use of modified wood cellulose for the purification of aqueous solutions from heavy metal ions.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

This work was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. FZZW-2020-0010).

References

1. **Zhou, Q., Yang, N., Li Y., Ren, B., Ding, X., Bian, H. & Yao, X.** (2020) Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017, *Glob. Ecol. Conserv.*, 22, p. e00925. DOI: 10.1016/j.gecco.2020.e00925.
2. **Naushad, Mu. & Lichtfouse, E.** (Eds.). (2020) *Green Materials for Wastewater Treatment*. Springer International Publishing.
3. **Huang, Y., Chen, Q., Deng, M., Japenga, J., Li T., Yang, X. & He, Z.** (2017) Heavy metal pollution and health risk assessment of agricultural soils in a typical peri-urban area in southeast China, *Journal of Environmental Management*, (207), pp. 159–168. DOI: 10.1016/j.gexplo.2019.106403.
4. **Beni, A.A. & Esmaeili, A.** (2019) Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, (17), p. 100503. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100503
5. **Sankaran, R., Show, P.L., Ooi, C.W., Ling, T.C., Shu-Jen, C., Che, S.Y. & Chang, Y.K.** (2020) Feasibility assessment of removal of heavy metals and soluble microbial products from aqueous solutions using eggshell wastes, *Clean Technol. Environ. Policy*, (22), pp. 773-786. DOI: 10.1007/s10098-019-01792-z.
6. **Khan, T.A., Chaudhry, S.A. & Ali, I.** (2015) Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, (202), pp. 165–175. DOI:10.1016/j.molliq.2014.12.021.
7. **Crini, G. & Lichtfouse, E.** (2019) Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Environmental Chemistry Letters*, (17), pp. 145-155. DOI: 10.1007/s10311-018-0785-9i.
8. **Katheresan, V., Kansedo, J. & Lau, S.Y.** (2018) Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (6), pp. 4676–4697. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
9. **Shamsollahi, Z. & Partovinia, A.** (2019) Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: a critical review, *Journal of Environmental Management*, (246), pp. 314–323. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.05.145.
10. **Yadav, S., Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A.K. & Kumar, S.** (2021) Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater, *Journal of Water Process Engineering*, (42), pp. 102148. DOI:10.1016/j.jwpe.2021.102148.
11. **Ezeonuegbu, B.A., Machido, D.A., Whong, C.M.Z., Japhet, W.S., Alexiou, A., Elazab, S.T., Qusty, N., Yaro, C.A. & Batiha, G.El-S.** (2021) Agricultural waste of sugarcane bagasse as efficient adsorbent for lead and nickel removal from untreated wastewater: Biosorption, equilibrium isotherms, kinetics and desorption studies, *Biotechnology Reports*, (30), p. e00614. DOI: 10.1016/j.btre.2021.e00614.
12. **Nikiforova, T.E. & Kozlov, V.A.** (2016) Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent–water solution system, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(3), pp. 243–271. DOI: 10.7868/S0044185616030219 (in Russian).
13. **Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. & Odintsova, O.I.** (2015) Distribution patterns of copper (II) and nickel (II) ions in heterophase system of aqueous solution - modified flax fiber, *Russian Chemical Journal*, 59(4), pp. 76-84 (in Russian).



14. **Losev, N.V., Nikiforova, T.E., Makarova, L.I. & Lipatova, I.M.** (2017) The effect of mechanical activation on the structure and sorption activity of chitin, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(5), pp. 480-485. DOI: 10.1134 (in Russian).
15. **Meretin, R.N. & Nikiforova, T.E.** (2021) Investigation of the reactivity of the surface of a carbon-containing silicate sorbent of plant origin, *Izv. vuzov. Khim. i khim. tekhnol.*, 64(11), pp. 117-125. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.640 (in Russian).
16. **Kokotov, Yu.A. & Pasechnik, V.A.** (1970) *Equilibrium and kinetics of ion exchange*. L.: Chemistry (in Russian).
17. **Ahnazarova, S.L. & Kafarov, V.V.** (1985) *Methods of Optimizing Experiments in Chemical Technology*. M.: Vysshaya shkola (in Russian).
18. **Petrov, I.N.** (1996) *Organic Chemistry*. M.: Nauka (in Russian).
19. **Nikitin, N.I.** (1962) *Chemistry of Wood and Cellulose*. M.-L.: Izd-vo RAN (in Russian).

Received 16.12.2021

Approved after reviewing 06.12.2021

Accepted 21.03.2021



Scientific article

UDC 547.525.1

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_88

THE REACTION OF CYCLOHEXYLBENZENE OXIDATION IN THE PRESENCE OF SOLVENTS

E. A. Kurganova, A. S. Frolov, G. N. Koshel, V. S. Kabanova

Ekaterina A. Kurganova, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor. <http://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Alexandr S. Frolov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor. <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Georgy N. Koshel, Doctor of Chemical Sciences, Professor. <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

Viktoriya S. Kabanova, Student. <https://orcid.org/0000-0001-6635-6315>

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, kurganovaea@ystu.ru

Keywords:

cyclohexylbenzene, aerobic liquid phase oxidation, cyclohexylbenzene hydroperoxide, solvents for liquid phase oxidation processes, acetonitrile

Abstract. The paper concerns the process of aerobic liquid-phase oxidation of cyclohexylbenzene to hydroperoxide in the presence of different solvents. It has been found that it is preferable to carry out the reaction in an acetonitrile medium. We investigate the effect of different process parameters on the oxidation of cyclohexylbenzene in this solvent. Based on the results of the research, conditions were chosen that make it possible to achieve a hydrocarbon conversion rate of 11% in 2.5 hours with a hydroperoxide formation selectivity of about 93%. The average oxidation rate of cyclohexylbenzene increases about 1.3 times in compare with the process carried out in the absence of solvent.

For citation:

Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel G.N. & Kabanova V.S. (2022) The reaction of cyclohexylbenzene oxidation in the presence of solvents, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(1), pp. 88-94 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Introduction

Phenol and cyclohexanone are large-tonnage products of basic organic petrochemical synthesis. They are widely used in various branches of the chemical industry and related industries [1, 2]. For example, phenol is used in the production of plastics, alkylphenols, synthetic dyes, additives for fuels and oils, electrical insulation varnishes and plasticizers. It is also used in the production of pharmaceuticals, surfactants, antiseptics, toxic chemicals and perfumes [3-5].

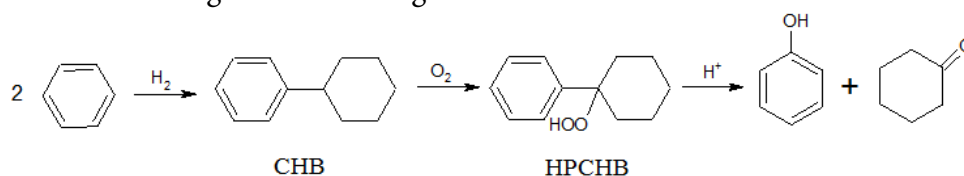
Cyclohexanone is the basic monomer for the polyamide polymer industry, plastics, insulating materials, etc. It is also used as a solvent for resins, fats, oils, waxes, acetates and nitrates [6].

The main quantities of phenol and cyclohexanone both in Russia and abroad are produced by the cumene method and the liquid-phase catalytic oxidation of cyclohexane (CH) respectively. Despite the well-established technology and considerable operating experience, these processes have a number of drawbacks. The acetone formed in the cumene process has no market equivalent for phenol. The oxidation of cyclohexane leads to an extremely low (4-5%) hydrocarbon conversion with a ketone formation selectivity of no more than 80-85%. In order



to eliminate the above drawbacks, the benzene-based co-production process for phenol and cyclohexanone is being developed which includes the following steps:

- hydrodimerization of benzene to form cyclohexylbenzene (CHB);
- selective liquid-phase oxidation of cyclohexylbenzene to *tert*-hydroperoxide (*tert*-HP-CHB);
- acid decomposition of *tert*-hydroperoxide of cyclohexylbenzene to phenol and cyclohexanone according to the following scheme:



This article presents the results of the liquid-phase aerobic oxidation of cyclohexylbenzene to hydroperoxide in different solvents.

Results and Discussion

Although catalytic oxidation of cyclohexylbenzene compared to initiate oxidation can increase the reaction rate by a factor of 1.2-1.4, nevertheless the selectivity of the process is significantly reduced and the practical implementation of this technique under industrial conditions is fraught with several difficulties [7].

In this connection the oxidation of cyclohexylbenzene in the presence of solvents, which are known to have a significant influence on the oxidation rate of hydrocarbons and the selectivity of hydroperoxide formation, is of practical interest. We used tertiary cyclohexylbenzene hydroperoxide as the initiator.

The oxidation reaction of cyclohexylbenzene is preferably carried out in acetonitrile medium. In this solvent the average oxidation rate is increased by a factor of 1.3 compared to oxidation without solvent and the hydroperoxide formation selectivity remains high (Table 1).

Table 1. Influence of the nature of the solvent on the oxidation of cyclohexylbenzene. Temperature is 125 °C; initiator concentration (HP CHB) is 0.75% wt.; solvent concentration is 25% wt.

Solvent	Time, hours	Concentration in oxidate, % wt.			Conversion, %	Selectivity, %
		hydroperoxide	ketons	acids		
*-	4.0	13.0	0.67	0.03	11.5	94.1
-	4.0	14.9	1.35	0.02	13.7	91.0
-	2.5	8.1	0.19	0.10	7.2	95.6
Acetonitrile	2.6	9.0	0.64	0.02	10.9	92.5
Benzonitrile	2.6	6.6	0.64	-	8.2	90.5
Chlorobenzene	2.6	5.2	0.14	-	5.7	95.0
Benzene	2.6	5.1	0.79	-	6.7	86.1
<i>tert</i> -butylalcohol	2.6	6.4	1.22	0.08	8.8	81.3

* - the experiment was carried out in a glass reactor.

The comparison of solvent-free oxidation data for cyclohexylbenzene in glass and metal reactors shows (see Table 1) the material of the reactor wall also has almost no influence on the quantitative reaction values. Finally, this made it possible to study the liquid-phase oxidation reaction of cyclohexylbenzene under conditions as close to industrial as possible. To keep the



acetonitrile in the liquid phase the oxidation of cyclohexylbenzene was carried out under pressure at an airflow rate of 15-18 l/h. The system pressure is maintained at 10 atm, as its variation in the range 10-30 atm had no effect on either conversion or process selectivity.

By Fig. 1, increasing of acetonitrile concentration the conversion of cyclohexylbenzene at the same reaction time does not increase in proportion to the solvent concentration. Up to an acetonitrile concentration of 5 mol/l, a straightforward relationship between hydrocarbon conversion and acetonitrile concentration is maintained, and then the rate reaches its limit. The oxidation selectivity decreases from 95 to 89%. The decrease of the reaction selectivity as a function of solvent concentration is greater at acetonitrile concentrations >7 mol/l.

Comparison of indices of cyclohexylbenzene oxidation process in acetonitrile medium and without solvent at the same cyclohexylbenzene conversion shows the 13% hydrocarbon conversion reaction selectivity in acetonitrile medium (10.5 mol/l concentration) is lower than without solvent and at 11% conversion (acetonitrile concentration 5.5 mol/l) selectivity in both systems is equal. By the dependence of hydrocarbon conversion on acetonitrile concentration the acetonitrile concentration of 5.5 mol/l (25% wt.) is recommended for oxidation of cyclohexylbenzene.

The increase of the oxidation rate of cyclohexylbenzene in the presence of acetonitrile can be explained by the formation of a hydroperoxide complex with this solvent. The enthalpy of formation of the hydroperoxide-acetonitrile complex is higher (11.7 kJ/mol) than that of the hydroperoxide-cyclohexylbenzene complex (≈ 4.2 kJ/mol), therefore the O-O bond in the hydroperoxide-acetonitrile complex is weaker. It is the reason for the increased rate of decomposition of the hydroperoxide molecules to free radicals in acetonitrile medium. The increase of the oxidation rate can also be related to the influence of the solvent on the ratio of chain propagation rate constant and chain termination rate constant $k_2/\sqrt{k_6}$ [8].

The nature of the conversion dependence of cyclohexylbenzene on acetonitrile concentration can be determined by two factors. Firstly, the oxidation rate of the hydrocarbon depends on its concentration, so if cyclohexylbenzene is diluted with acetonitrile the reaction rate should decrease. At low concentrations of acetonitrile there will be a lower speed reduction due to dilution of the hydrocarbon. The formation of a hydroperoxide-solvent complex and the conversion of cyclohexylbenzene will be proportional to the solvent concentration. At acetonitrile concentrations greater than 5 mol/l

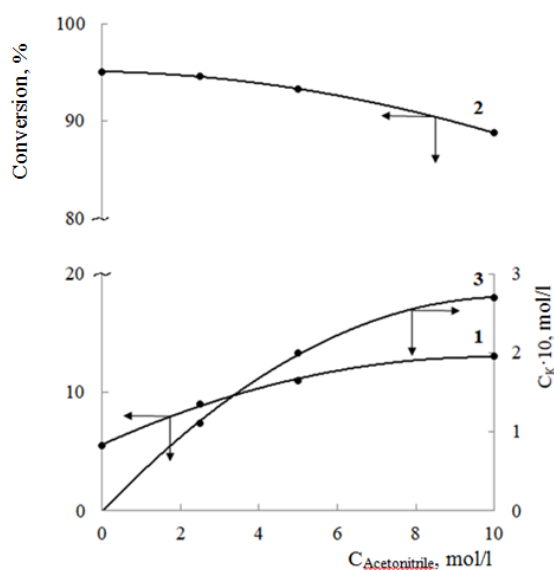


Fig. 1. Dependence of cyclohexylbenzene conversion (1), selectivity of its oxidation reaction (2) and concentration of the hydroperoxide-acetonitrile complex (3) on acetonitrile concentration. Temperature 125 °C, initiator concentration is 0.05 mol/l, reaction time is 2.5 h



the rate reduction will be very high. The conversion of cyclohexylbenzene will change less with further increases of solvent concentration. Secondly, as cyclohexylbenzene is diluted with acetonitrile, the fraction of hydroperoxide bound in the hydroperoxide-acetonitrile complex will increase, and at a certain concentration of acetonitrile all the hydroperoxide will be in the complex. If the oxidation rate depends on the concentration of the complex further increasing the concentration of acetonitrile will not increase the oxidation rate.

In order to find out which of these two factors is the determining one, the concentration of the hydroperoxide-acetonitrile complex (C_K) at different concentrations of acetonitrile (C_{AN}) was calculated:

$$C_K = KC_{HP}C_{AN},$$

in which C_K is the concentration of the complex; K is the equilibrium constant of complex formation ($K(125\text{ }^\circ\text{C}) = 0.09\text{ l/mol}$); C_{HP} is the concentration of hydroperoxide; C_{AN} is the concentration of acetonitrile.

When the acetonitrile concentration is 10 mol/l there is not the hydroperoxide bound to the complex yet. The nature of the dependences of the complex concentration and cyclohexylbenzene conversion on the acetonitrile concentration are identical (see figure 1). In addition, if the concentration of the complex is calculated without considering the dilution of the hydrocarbon with acetonitrile, the same dependence will be linear one. These suggests the opinion of approaching the oxidation rate of cyclohexylbenzene to the limit value at acetonitrile concentration more than 5 mol/l is associated with a significant decrease of hydrocarbon concentration due to its dilution with solvent.

Increasing the concentration of the initiator (cyclohexylbenzene hydroperoxide) leads to higher hydrocarbon conversion and lower reaction selectivity so as in solvent free oxidation (Table 2). The most preferred initiator concentration is 0.047 mol/l.

Table 2. Effect of initiator concentration on the oxidation of cyclohexylbenzene in acetonitrile medium. Temperature is 125 °C, acetonitrile concentration is 5.5 mol/l, reaction time is 2.5 h

Initiator concentration, mol/l	Cyclohexylbenzene conversion, %	Selectivity, %
0.023	9.5	94.2
0.047	10.9	93.5
0.141	12.0	88.1

The study of temperature effect and duration of oxidation on the accumulation of reaction products (Fig. 2) allowed the selection of optimum conditions for the oxidation of phenylcyclohexane in acetonitrile medium, which provide a sufficiently high rate and selectivity of the reaction. Under these conditions (temperature 125 °C, initiator concentration 0.047 mol/l, acetonitrile 5.5 mol/l) a hydrocarbon conversion of 11% is achieved in 2.5 h with a hydroperoxide formation selectivity of 93%. The average oxidation rate of cyclohexylbenzene increases about 1.3 times in compare with the process carried out in the absence of solvent.

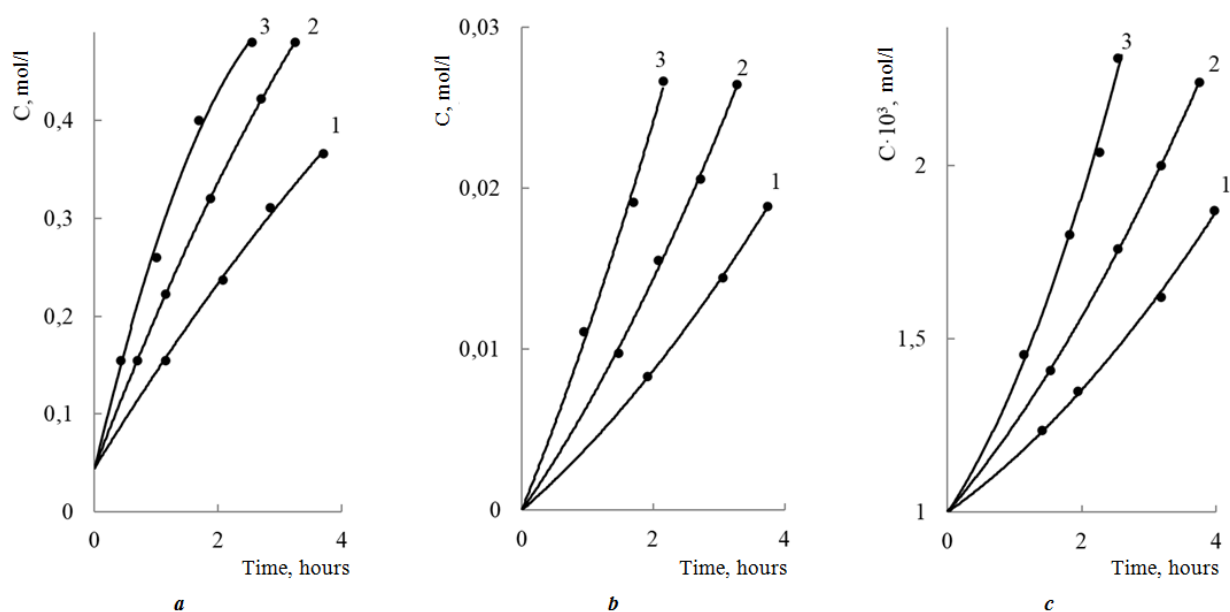


Fig. 2. Temperature effect and duration of oxidation of cyclohexylbenzene in acetonitrile medium on the accumulation of hydroperoxide (a), ketones (b) and acids (c). Temperature, °C: 1 - 120, 2 - 125, 3 - 130. Acetonitrile concentration is 5.5 mol/l

Table 3 shows the material balance of the oxidation of cyclohexylbenzene in acetonitrile medium.

Table 3. Material balance of the liquid phase oxidation reaction of cyclohexylbenzene in acetonitrile medium. Temperature is 125 °C; reaction time is 2.5 h; conversion is 11.3%; selectivity is 93.2%

Components	Taken			Obtained		
	g	g-mol	% wt.	g	g-mol	% wt.
Cyclohexylbenzene hydroperoxide	5.0	0.026	1.0	48.5	0.252	9.5
Ketons	-	-	-	3.2	0.0181	0.63
Acids (calculation for benzoic acid)	-	-	-	0.12	0.0009	0.023
Cyclohexylbenzene	370.0	2.310	74.0	330.0	2.060	65.0
Acetonitrile	125.0	3.050	25.0	125.0	3.050	24.6
Losses	-	-	-	1.0	0.005	0.247
Total	500	5.386	100.0	507.8	5.386	100.0

Experimental part

Aerobic liquid-phase oxidation of cyclohexylbenzene was carried out under pressure (Fig. 3). Hydrocarbon, solvent, initiator were loaded into the reactor (1), which was attached to the head. There was a gas operating pressure in the system, monitored with a manometer, and the plant was checked for leaks. The contents of the reactor were then heated to reaction temperature using an electric furnace (2). The temperature in the reaction zone was monitored by anchromel-copel thermocouple wire in the hydrocarbon to be oxidised. Once the set temperature was reached, the agitator (3) was switched on, driven by the magnetic coil and core (4). The air flow rate was controlled by a rheometer (6) installed at the reactor air outlet. After the experiment, the reactor was quickly cooled down and disconnected from the system.



The study of the oxidation patterns of CHB under atmospheric pressure was carried out on a flow-closed type apparatus [9]. It is characterized as a closed loop plant with the use of small quantities of hydrocarbon, the ability to measure absorbed oxygen and the ease of achieving a kinetic regime. Systems at atmospheric pressure used oxygen as the oxidizer, systems under pressure used common air.

The oxidation initiator, isopropylbenzene cyclohexylbenzene hydroperoxide, is obtained by oxidation of cyclohexylbenzene with more than 96% selectivity, washed with a 1% soda solution and concentrated to 94% wt.

The solvents for the oxidation process of cyclohexylbenzene of the "p.a." and "pur" grades were additionally purified on a distillation column with an efficiency of 20 theoretical plates.

We determined the hydroperoxide in the oxidation products using the iodometric method [10].

Conclusions

The regularities of the reaction of liquid-phase aerobic oxidation of cyclohexylbenzene in the medium of acetonitrile have been studied. Conditions have been found that make it possible to obtain cyclohexylbenzene hydroperoxide with a selectivity of about 93% at an initial hydrocarbon conversion of 11%. Thus, during the oxidation of cyclohexylbenzene, hydroperoxide can be synthesized with a selectivity and rate acceptable for the technological design of the process. All this creates real prerequisites for considering the oxidation of cyclohexylbenzene as one of the stages in the synthesis of phenol based on it together with cyclohexanone.

References

1. Harlampovich, G.D. & Churkin, Yu.V. (1974) *Phenols*. M.: Khimiya (in Russian).
2. Lebedev, N.N. (2013) *Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis*. M.: Al'yans (in Russian).
3. Budavari, S. (2001, pp. 1299-1367.) *The Merck Index*. 13th ed. Whitehouse station. NJ: Merck & Co. Inc.
4. Torlova, A.S., Vitkalova, I.A. & Pikalov, E.C. (2017) Production technologies, properties and applications of compositions based on phenol-formaldehyde resins, *Nauchnoe obozrenie. Tekhnicheskie nauki*, (2), pp. 96-114 (in Russian).
5. Shchurenko, N.N. & Nurtdinova Zh.V. (2017) Russia's place in the global phenol market, *Ekonomika i sovremennyy menedzhment: teoriya i praktika*, (5), pp. 18-25.
6. Furman, M.S., Badrian, A.S., Gol'dman, A.M. et al. (1967) *Production of cyclohexanone and adipic acid by oxidation of cyclohexane*. M.: Khimiya (in Russian).

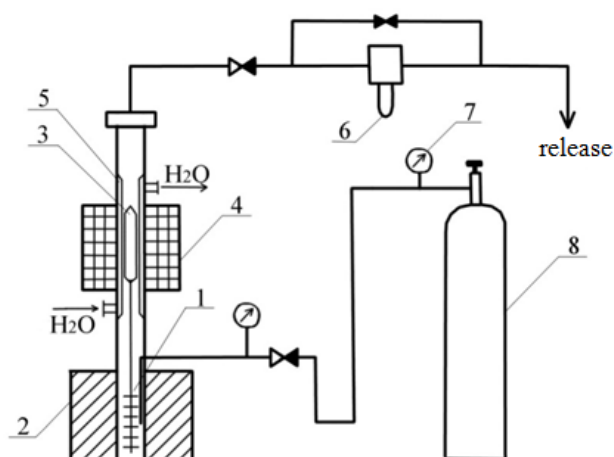


Fig. 3. Principle diagram of a pressurised hydrocarbon oxidation unit (PHOU): 1 - autoclave; 2 - electric furnace; 3 - magnetic stirrer; 4 - electromagnet; 5 - refrigerator; 6 - rheometer; 7 - reducer; 8 - compressed air cylinder; ► ◄ - control valve



7. Emanuel', N.M., Denisov, E.T. & Majzus, Z.K. (1965) *Chain reactions of hydrocarbon oxidation in the liquid phase*. M.: Nauka (in Russian).
8. Emanuel', N.M., Zajkov, G.E. & Majzus, Z.K. (1973) *The role of the medium in radical chain reactions of oxidation of organic compounds*. M.: Nauka (in Russian).
9. Kurganova, E.A., Frolov, A.S., Korshunova, A.I., Koshel', G.N. & YArkina, E.M. (2021) Hydroperoxide method of *p*-tert-butylphenol synthesis, *Izvestiya Akademii nauk. Seriya himicheskaya*, (10), pp. 1951-1956 (in Russian).
10. Antonovskij, V.L. & Buzlanova, M.M. (1978) *Analytical chemistry of organic peroxide compounds*. M.: Khimiya [online]. Available at: https://www.studmed.ru/antonovskiy-v-l-buzlanova-m-m-analiticheskaya-himiya-organicheskikh-peroksidnyh-soedineniy_86c672f148c.html (in Russian).

Received 16.02.2022

Approved 24.02.2022

Accepted 21.03.2022



Scientific article

UDC 661.862:665.334.83

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_95

APPLYING OF DOMESTIC ALUMINOSILICATE MATERIALS FOR PURIFICATION OF MUSTARD OIL BY SORPTION

P. B. Razvorov, A. A. Ignatiev

Pavel B. Razgovorov, Doctor of Technical Sciences, Professor; Alexey A. Ignatiev, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, razgovorovpb@ystu.ru, ignatyeva@ystu.ru

Keywords:

natural aluminosilicates, purification by sorption, mustard oil, free fatty acids, peroxides and wax compounds

Abstract. *On the basis of X-ray phase analysis data we identified the main structural elements of the solid phase of domestic aluminosilicates of different colours used for the purification of mustard oil by sorption. Also we defined these materials fractional and particle size distribution and realized 60-80% of their particles are 0.3-2.5 μm in size. The study reveals the important role of rock-forming fractions kaolinite and montmorillonite (up to 15%), high dispersion and moderately alkaline surface (pH of 1% aqueous dispersion \approx 8.40-8.43) of aluminosilicate materials by LLC "PolyServis-M" (Moscow) in oil neutralization and bleaching. By the experiment results introduction of these domestic materials into mustard oil prevents its oxidation.*

For citation:

Razvorov, P.B. & Ignatiev A.A. (2022) Applying of domestic aluminosilicate materials for purification of mustard oil by sorption, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(1), pp. 95-105 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Introduction

Natural aluminosilicates - kaolins, their analogs [1, 2], etc., having Lewis and Brønsted centres on the surface [3-5], are widely used for purification of vegetable oils from impurity ingredients [6] as well as separation of heavy metal cations from waste water.

Both natural [5, 7, 8] and modified [9-11] aluminosilicate materials exhibit enhanced adsorption properties towards compounds of inorganic and organic nature present in various media. The results related to the production of domestic materials based on pillared montmorillonite with a high specific surface area and an impressive total pore volume [12]. On the other hand, it must be considered that there is a strong tendency in the oil industry to use imported and generally expensive aluminosilicate materials, which leads to an increase in the cost of the final refining product (refined oil).

The study dwells on the following issues:

- consider the possibility of replacement of imported sorption materials used for vegetable oil purification (Tonsil, Engelhard etc., cost RUB 100-120 thousand-t⁻¹) with cheaper and more



effective domestic analogues (\leq RUB 20-30-t⁻¹) having similar mineralogical compositions to the foreign ones;

- analysis of quantitative indicators characterizing sorption efficiency using resource-saving technologies and non-deficient domestic aluminosilicate materials [13], the main impurity ingredients (free fatty acids, peroxides and waxy compounds) from vegetable oils produced in Russia and included in the category of vital goods for the population.

Experimental part

Kaolin clay by LLC Research and Production Enterprise "Promyshlennie materialy" (Samara region), as well as domestic sorbents - blue, green, pink and black clays (LLC "PolyServis-M", Moscow) were chosen as research objects for purification of oil-containing media including impurities (free fatty acids, peroxides, waxes).

For purification we used mustard oil produced by CJSC "MARGCOM", the Nizhny Novgorod region, Kstovo (GOST 8807-94).

Kaolin (natural aluminosilicate) is a white powder with various shades of colour. According to Certificate of Quality No. 40 dated 21.07.2004 of LCC Research and Production Enterprise "Promyshlennie materialy" (Samara region); meets the requirements of TU 5729-016-48174985-2003, namely

- mass fraction of Fe₂O₃ is not more than 0.02%;
- mass fraction of impurities dissolved in HCl is 0.2%;
- mass fraction of water-soluble salts is not more than 0.1%;
- weight loss on ignition is not more than 13.8%;
- mass fraction of moisture is not more than 3.8%;
- pH of the 1% aqueous extract is 8.3.

Blue clay, producer LCC "PolyServis-M" (Moscow), TU 9158-003-47308774-00 (natural aluminosilicate) is powder of grey-blue colour; pH of 1% aqueous dispersion is 9.9.

Black clay, producer LCC "PolyServis-M" (Moscow), TU 9158-003-47308774-00 (natural aluminosilicate) is black powder; pH of 1% aqueous dispersion is 8.4.

Pink clay, producer LCC "PolyServis-M" (Moscow), TU 9158-003-47308774-00 (natural aluminosilicate) is powder of pink colour; pH of 1% aqueous dispersion is 8.4.

Green clay, producer LCC "PolyServis-M" (Moscow), TU 9158-003-47308774-00 (natural aluminosilicate) is powder of grey-green colour; pH of 1% aqueous dispersion is 8.9.

Unrefined mustard oil (dark yellow colour); CJSC "MARGCOM", the Nizhny Novgorod region, (GOST 8807-94); is characterized by physico-chemical properties: acid number, mg KOH/g - 0.98 and 2.0 (separate sample for estimation of antioxidant activity); peroxide number, mmol $\frac{1}{2}$ O₂-kg⁻¹ - 0.15; colour number per 100 ml, mg J2 - 104; wax content, g-kg⁻¹ - 4.6;

Ethyl alcohol, GOST R 51652-2000.

Toluene, GOST 5789-51.

Trichloromethane stabilised, TU 2631-066-44493179-01.

0.1 N potassium hydroxide solution (aqueous).

0.01 N sodium thiosulphate solution obtained from crystalline sodium thiosulphate (GOST 244-76).



Ice-cold concentrated acetic acid, "c.p.", GOST 61-75.

Chloroform, GOST 20015-88.

Beeswax is a fat-like substance; it is characterized by physico-chemical properties: acid number, mg KOH - 195; saponification number, mg KOH - 97.8; ether number, mg KOH - 97.2; iodine number, % - 1.06; melting point, K - 351-353; solidification point, K - 349-350; density, g-cm⁻³ at 288 K - 0.94; index of refraction (at 353 K) - 1.4409.

X-ray phase analysis of aluminosilicates

The diffractograms were taken in the region of light scattering angles $2\Theta = 10-70^\circ$ and were compared with the one for kaolin sample. It was previously used for purification of oil-containing media [12, 17].

The complete diffraction profile and wavelength are the input data for X-ray diffraction analysis. At the first stage of analysis we identified the peaks position. The process was based on the maximum I_{\max} position. We calculated the interplanar distances by using the Wolf-Bregg equation. Also we measured the peak intensities and standardized the values obtained. The phases were identified by comparing them with catalogue data (in tables showing interplanar distances for phases, relative intensities as a percentage or fraction of one according to reflex and Miller indices). The experimental diffractogram showed reflexes of a certain interval laying within the specified imaging range (2Θ) at this radiation.

The identification is carried out by distinguishing the 3-5 most intense characteristic peaks of the compound. In such peaks absence we concluded the missing of the phase and tested other compounds.

Determination of grain size distribution and particle size of aluminosilicate materials

The particle size of the imported aluminosilicate materials was determined according to the Instructions for Use of the Fritsax Particle Sizer' analysette 22'; the fixed particle size percentages were estimated taking into account the automatic recording of the linear and integral particle size distribution curves of the fractions.

Treatment of mustard oil at different sorbent rates

We added different aluminosilicate materials of JCB PolyServis-M (Moscow) - pink, blue, green and black clays - in an amount of 0.1-2.0% of oil mass to mustard oil at 20 °C d; stirred the phases during 1 hour with the intensity 80-120 min⁻¹. After 1 hour samples of the treated oil were separated on a filter and the values of the acid, peroxide and colour numbers of the treated oil were measured.

Mustard oil acid number defining

An alcohol-ether mixture is prepared by mixing 2 parts diethyl ether and 1 part ethyl alcohol with 5 drops of phenolphthalein solution added per 50 ml mixture. The mixture is neutralised by 0.1 N KOH alcohol solution until pink colour appearing.

We placed 3-5 g mustard oil (to the second decimal place) into a conical flask, added 50 ml of neutralized solvent mixture, stirred the resulting solution and, while stirring



constantly, quickly titrated with 0.1 n alcohol KOH solution until of appearing the slightly pink colour stable for 30 seconds.

The acid number (a.n.) is defined as:

$$\text{a.n.} = 5,611 \text{ kv}/m, \quad (1)$$

where 5.611 is a coefficient equal to the calculated weight of KOH in 1 cm³ of 0.1 n. KOH solution. When using NaOH this coefficient is obtained by multiplying the calculated weight of KOH in 1 cm³ of 0.1 n. solution, (namely 0.4), by 1.4 (56/40, i.e. ratio of molecular weights of KOH and NaOH);

k is a correction to the titre of a 0.1N KOH solution;

v is the volume of 0.1 n KOH solution used for the titration;

m is the weight of the mustard oil sample for analysis, g.

Mustard oil peroxide number defining

The method involves the use of chloroform.

We placed a weighted amount of mustard oil (0.2-1.0 g) into a conical flask. If it is problematic to weigh the flask directly, a sample of oil is weighed in a sample vial and placed in the flask together with the sample.

A flask with the sample is filled with 10 ml of chloroform, the sample is dissolved quickly, 15 ml of glacial acetic acid and 1 ml of a 50-55% KI solution are added. The flask is closed, its content is stirred for 1 min and left for 5 min in the dark place at 288-298 K. Then 75 ml of water is added to the flask, stirred thoroughly and added the starch solution (5 drops) until the appearing of violet-blue colour. The released iodine is titrated with sodium thiosulphate solution (Na₂S₂O₃) until the appearing milky white colour stable for 5 seconds.

Control defining (without adding oil to the sample) - carried out in parallel with the main one.

The peroxide value (p.v.) is defined:

$$\text{p. n.} = 100 (V - V_0) \cdot c/m, \quad (2)$$

in which *V* is volume of Na₂S₂O₃ in the main sample, ml;

*V*₀ is volume of Na₂S₂O₃ in the control sample, ml;

c is the concentration of Na₂S₂O₃, mol/l⁻¹;

m is the weight of the mustard oil sample for analysis, g.

The resulting peroxide value (p.v.) is expressed in millimoles of active oxygen (mmol ½ O₂) per 1 kg of sample.

To obtain a sodium thiosulphate solution of the required concentrations (0.002 mol/dm³ and 0.01 mol/dm³), dilute 0.1 nl before the test. Na₂S₂O₃, 50 and 10 times, respectively.

Mustard oil colour value defining

0.26-0.27 g twice resublimed iodine and twiced amount of potassium iodide (0.52-0.54 g KI) are placed into a weighing bottle and dissolved in 10 ml distilled water. The resulting solution is placed into a 250 ml volumetric flask and shaken. The prepared standard solution of iodine has a colour value (c.v.) of 100 mg I₂ and after evaluation of its optical density (relative to



distilled water) at $\lambda = 490$ nm is used to construct a calibration graph "c.v. - optical density" passing through the zero point on the abscissa and ordinate axes.

The oil is placed in a 20 mm cuvette and the optical density is measured relative to distilled water at $\lambda = 490$ nm. The colour indicators corresponding to the measured optical density value are identified according to the graph. It is necessary to define the concentration of the prepared solution of iodine by titration of 0.01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution in presence of starch (iodometric indicator is 1% starch solution).

The starch is prepared as follows: 1 g of the substance is ground in a mortar with 5 ml of distilled water. The mixture is placed into 100 ml of boiling water, boiled for 2-3 minutes and then chilled. The starch solution should give a blue colour with 2 drops of 0.1 n I_2 ; if the colour turns reddish-brown the solution is unusable.

Defining waxes in mustard oil

The treated oil is poured into a 1 cm cuvette and the optical density is identified by FEC instrument at $\lambda = 490$ nm against a sample of oil of waxes were previously isolated by freezing in the refrigerator three times at 277 K. The concentration of waxes in the oil is determined by the calibration curve, which is a relationship of the form $D = f(C_B)$.

Assessment of the antioxidant activity of clays during storage of treated mustard oil

To unrefined mustard oil with a starting a.n. = 2.0 mg KOH/g at 293 K, pink and black clay were added at a material consumption of 10 g·kg⁻¹ of clay (PM = 1.0 wt. %) and the phases were stirred with an intensity of 1-2 s⁻¹ for 1 h. After 90 days (3 months storage in the container closure system) we separated the samples of the treated oil on a filter and measured a.n. and p.v. of the treated mustard oil.

Results and discussion

The main rock-forming mineral of the comparison sample - kaolin (LCC "Promishlenniy materialy", Samara region) is kaolinite $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ (mass content 90-95% wt.); impurity component of kaolin is low-temperature quartz SiO_2 ($\leq 5\%$ wt.) (Table 1). At the same time the analysis of diffractograms of samples of other domestic aluminosilicate materials with colour range (blue, pink and black clays, Fig. 1) showed the containing of montmorillonite as rock-forming material: blue clay - 35-40 wt %, black one - not more than 15 wt %, pink one - 5-10 wt % (content is minimum compared with other samples). The latter, however, is kaolinite abandoned (containing 10-15% wt%) among all domestic materials under study. The same native aluminosilicate material includes sufficient amount of saponite $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (up to 15% wt.) and maximum amount of β -quartz (65-75% wt.) as compared to other samples. The presence of magnesium and iron (III) cations provides the appropriate colour for this type of material.

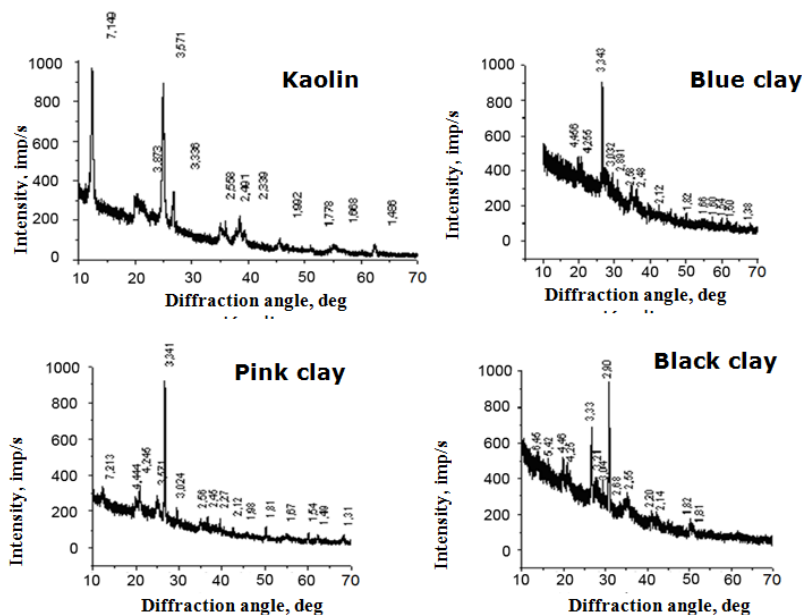


Fig. 1. Diffractograms of clay material samples. Conditions: CuK α radiation, 40 kV tube voltage, 20 mA current; scanning speed 1 deg/min

The black clay contains significant quantity of hydromica (hydromuscovite content of about 50% wt%) and is apparently abandoned in organic impurities (hydrocarbons). That explains its corresponding colouring.

The blue clay contains β -quartz, montmorillonite, impurities of saponite and hydromica, as well as cobalt and iron (II) cations, in approximately equal proportions (about 6% each).

Table 1. Mineral compositions of domestic aluminosilicate materials in various colours

Sample	Lines	Compliance
Kaolin by LCC Research and Production Enterprise "Promyshlennie materialy"(Samara region) TU 5729-016-48174985-2003	7.149; 3.873; 2.558; 2.491; 2.339; 1.992; 1.778; 1.446	Kaolinite $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (90-95%)
	3.338	β -quartz (SiO_2) (5-0%)
Blue clay by LCC "PolyServis-M" (Moscow)	4.456; 3.343; 1.82; 1.54	β -quartz (SiO_2) (up to 5%)
	4.456; 2.58; 2.48; 2.12; 1.66; 1.60; 1.50; 1.38	Montmorillonite (35-40%) $(Ca, Na)(Mg, Al, Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
	3.032	Sapovite $Mg_4(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ (6-8%)
	2.891	Hydromuscovite (up to 6%) $(K, H_2O)Al_2(OH)_2[(Si_4 Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
Pink clay by LCC "PolyServis-M" (Moscow)	4.245; 3.341; 1.81; 1.54	β -quartz (SiO_2) (65-75%)
	7.213; 3.024; 2.27; 1.31	Sapovite $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ (up to 15%)
	3.571; 2.56; 1.98	Kaolinite $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (10-15%)
	4.44; 2.12; 1.67; 1.49	Montmorillonite $(Ca, Na)(Mg, Al, Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
Black clay by LCC "PolyServis-M" (Moscow)	5.42; 3.21; 3.04; 2.90; 2.55; 2.14	Hydromuscovite $(K, H_2O)Al_2(OH)_2[(Si_4 Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
	4.25; 3.33; 2.68; 2.20; 1.82; 1.81	β -quartz (SiO_2) (up to 40%)
	6.45; 4.46	Montmorillonite $(Ca, Na)(Mg, Al, Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$



We determined the percentage distribution of blue and pink clay particles by using special sizers and the Fritischer Particle Sizer' analysette 22'. Analysis of particle size distribution shows the samples of native aluminosilicates the dominant number of particles has a size of 2.5-10.0 μm (Table 2). The black and blue clays are also distinguished by inclusions of fine particles of 0.3-2.5 μm (49.6 and 44.5%, respectively), which probably influences the specific surface area of these materials and affects their sorption properties

Table 2. Percentage distribution of particles by fraction in aluminosilicates

Sample	Dispersion, mkm						
	0,3-1,2	1,2-2,5	2,5-5,0	5-10	10-20	20-30	30-40
Kaolin (reference sample)	3,21	8,84	15,16	23,38	34,77	10,76	3,70
Blue clay	15,06	29,40	25,96	20,87	8,12	0,59	-
Pink clay	7,63	22,20	30,68	30,18	9,31	-	-
Black clay	18,48	31,09	28,21	20,27	1,95	-	-

We made an energy-saving mixing of the solid (pink, black, blue and green clay powders) and liquid phase (mustard oil with a.n. = 0.98 mg KOH) at 298 K and intensity of $\leq 2 \text{ s}^{-1}$ for 60 min, varying the low flow rate (PM) between 1-20 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ oil and then separating the liquid phase from the clay by filtration. The wax compound (WC) content in the untreated oil was fixed (0.5% wt., or 5000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oil): the WC was artificially added to the liquid phase, frozen three times at $t = 277 \text{ K}$.

A sample of pink clay (Fig. 2) containing sufficient kaolinite was found to have increased sorption properties against free fatty acids (FFAs) of mustard oil. At 3-5 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ the acid number can be reduced from 0.98 to 0.72 mg KOH (purity of 26.5%). The amount of removed FFAs is $\approx 2.5\cdot 10^{-4}$ mol. The other domestic aluminosilicate materials are characterized by the following maximum FFAs release rates:

- black clay - $2.0\cdot 10^{-4}$ mol FFAs; degree of separation 23.5% at $\text{PM} = 20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- blue clay - $1.5\cdot 10^{-4}$ mol FFAs; degree of separation 15.3% at $\text{PM} = 20 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$;
- green clay - $1.0\cdot 10^{-4}$ mol FFAs; degree of separation 13% at $\text{PM} = 5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$;

Domestic clay powder materials are ranked by the degree of mustard oil FFAs release as:

$$\frac{\text{green clay} < \text{blue clay} < \text{black clay} < \text{pink clay}}{\text{increasing of FFAs releasing} \rightarrow} \quad (3)$$

For peroxide compounds (PCs) contained in unrefined mustard oil, the dependence of the sorption capacity of these materials as sorbent consumption increases remains similar. The tested domestic materials are ranged in terms of atomic oxygen uptake activity ($\text{mol}\cdot 10^{-3}$):

$$\frac{\text{blue clay} < \text{black clay} < \text{pink clay.}}{\text{the increasing of active oxygen extraction degree.} \rightarrow} \quad (4)$$

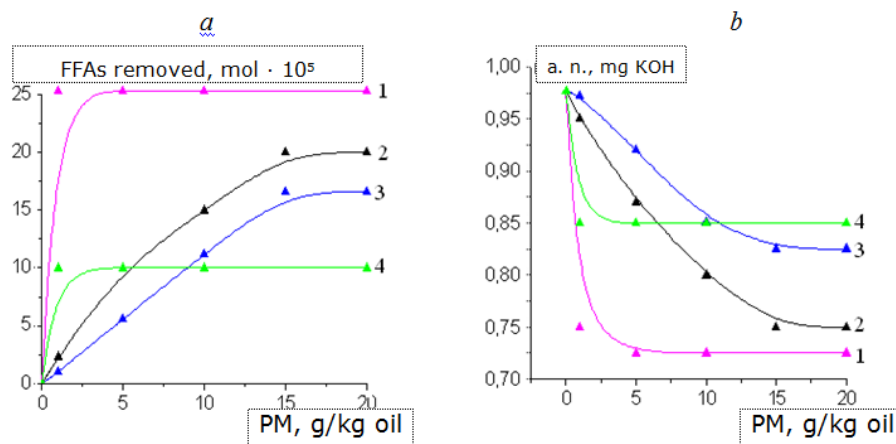


Fig. 2. The native aluminosilicates sorption capacity against free fatty acids of mustard oil (a) and change in the acid number of the liquid phase as a function of material consumption (b). Conditions: treatment temperature 20 °C, treatment duration 1 hour. Type of domestic aluminosilicate (clay): 1 - pink; 2 - black; 3 - blue; 4 - green

By Fig. 3, the pink clay enables $\approx 36\%$ peroxides to be extracted from unrefined mustard oil; the p.v. decreases from 0.15 to 0.11 mmol $\frac{1}{2}$ O₂·kg⁻¹ already at a low material consumption (1 g·kg⁻¹ oil). In this case only green clay cannot compete with other domestic sorbents. No matter of green clay consumption, no more than 10% of the PS can be separated.

But by using a sample of green clay, we obtained the data suggesting a certain degree of affinity of these materials to impurities of a neutral nature - in particular waxes and components of the pigment complex of mustard oil. Thus, while the degree of clarification of domestic green clay in unrefined mustard oil is 9%, for a sample of pink clay it does not exceed 4% (the colour number can be reduced by only 5 units, on the iodometric scale). We have to consider it in terms of the surface condition of the sorbent and the pH value of 1% aqueous dispersions of these materials.

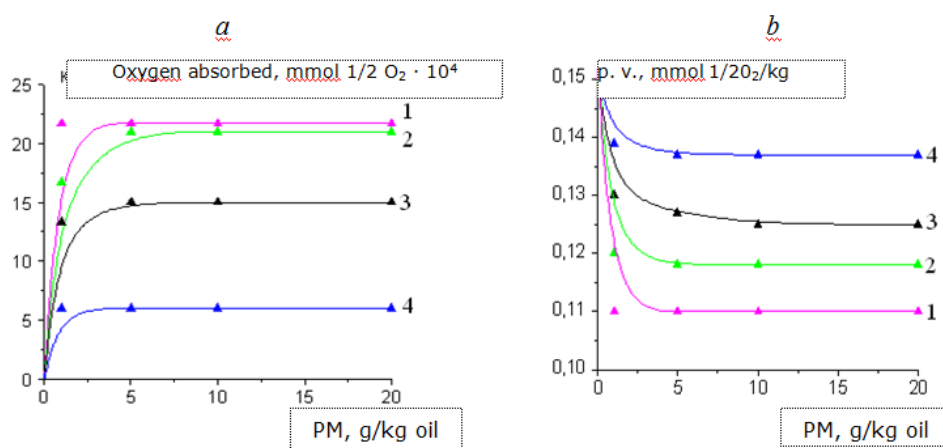


Fig. 3. The native aluminosilicates sorption capacity against peroxide compounds of mustard oil (a) and change in the peroxide number of the liquid phase as a function of material consumption (b). Conditions: treatment temperature is 293 K, treatment duration is 1 hour. Type of domestic aluminosilicate (clay): 1 - pink; 2 - green; 3 - black 4 - blue

As for the extraction of wax compounds (WC) from mustard oil, all the tested domestic materials have high sorption properties, irrespective of their colour. For example, from 50 g of oil on pink clay, 250 mg WC (i.e. 0.5% impurity of unrefined mustard oil) can be extracted. In samples of black and green clay, these values are 5-8% lower.

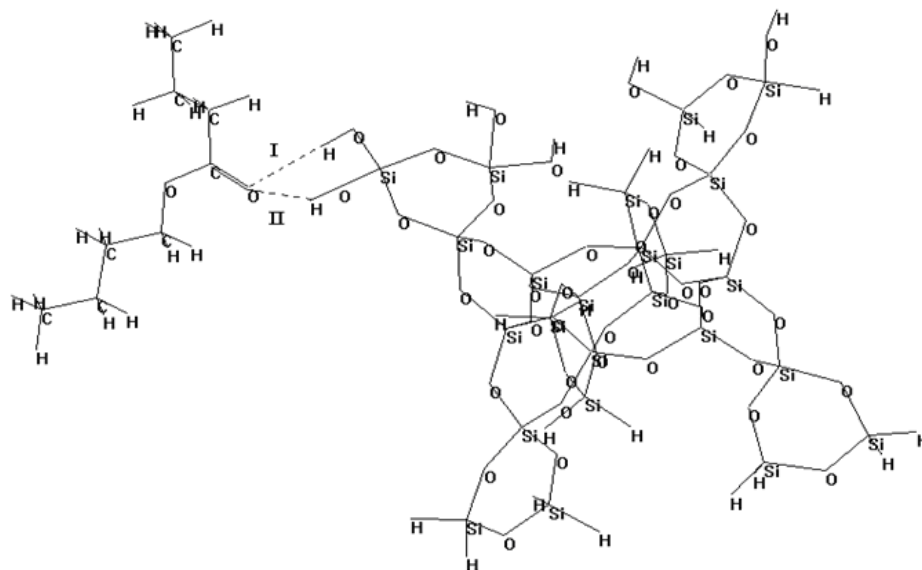


Fig. 4. Scheme of interaction between domestic aluminosilicate and ester waxes component

A positive effect of WC sorption is already achieved at a material consumption of 5 g·kg⁻¹, which is 0.5% of the liquid phase weight.

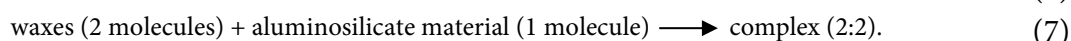
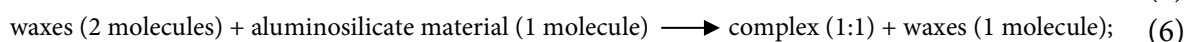
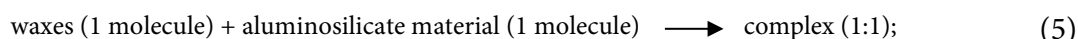
The data obtained are in agreement with the model of interaction between a typical domestic aluminosilicate material and the ester component of the wax compounds (Fig. 4). On the example of the Volzhskaya silica clay, which has active OH-groups on the surface, it is clearly seen that the interaction involves the end hydrogen atoms of this group and the oxygen atom of the carbonyl of the ester complex component of the WC.

In [14] by semiempirical method PM3 were calculated the lengths of formed hydrogen bonds O...H¹ and O...H² (Table 3), which, depending on the empirical number of carbon atoms in the chain, are 2.92-3.09 Å. The presented work is valuable by the discovery of the fact that blue clay has enhanced sorption properties in relation to WC of unrefined mustard oil: its activity level is approximately 20% higher than that of other tested domestic aluminosilicates.

Table 3. Hydrogen bonding parameters for WC-aluminosilicate structure

Number of carbon atoms in the chain	Bond length, Å		Bond valence angle, deg			
	O...H ¹	O...H ²	H ¹ ...O=C	H ² ...O=C	O...H ¹ -O ¹	O...H ² -O ²
4	3,00	3,04	111,8	127,0	153,0	152,6
9	3,01	3,05	110,9	125,2	153,4	152,5
11	3,01	2,92	105,8	113,6	151,7	155,9
15	3,00	2,90	105,5	112,6	151,4	156,0
18	3,01	2,91	105,4	112,2	151,5	156,3
19	3,03	2,90	104,9	110,9	151,2	159,9
20	3,09	2,92	103,6	107,6	151,1	158,7

The specifics of the interaction between wax molecules and domestic aluminosilicate materials can be simplified by schemes:





The extraction of wax compounds from unrefined mustard oil increases the absorption of biologically active ingredients with the ingestion of the oil. This is primarily due to the oil's beneficial impurities - in particular oleic and erucic fatty acids and phytoncides, which have bactericidal, antiviral and immune-stimulating effects. The waxes themselves do not have a pronounced negative effect on the organisms.

Conclusions

The possibility of mustard oil energy-intensive refining through the introduction of domestic powder aluminosilicates - pink and black clay containing β -quartz and hydromuscovite fractions with kaolinite, saponite, montmorillonite impurities in the amount of 5-10 g·kg⁻¹ oil at mixing the phases for 1 h with the intensity of 1-2 s⁻¹ and following phase separation on the filter; characteristic that the process is allowed to perform at room temperature.

The pink clay containing up to 15% kaolinite (exchangeable cation - aluminium) increased sorption properties with respect to free fatty acids and peroxide compounds of mustard oil. With regard to the components of the pigment complex of the oil, green clay has the best brightening capacity (up to 10%). As far as extraction of impurity waxes from the mentioned oil is concerned, all domestic materials of PolyServis-M LCC (Moscow) proved to be excellent regardless of their colour; a high positive effect ($\geq 90\%$) is reached even at a small sorbent consumption rate (5 g·kg⁻¹).

References

1. Prokofev, V.Yu., Razgovorov, P.B. & Gordina, N.E. (2014) The adsorption of undesirable impurities from sunflower oil the granulated sorbents based on caolin clay, *Int. J. Food Eng.*, 10(4), pp. 713-720. DOI: 10.1515/ijfe-2014-0103.
2. Shapkin, N.P., Razov, V.I., Khal'chenko, I.G., Shkuratov, A.L., Korochentsev, V.V. & Mayorov, V.I. (2016) Studies of natural kaolinite and its modified forms, *J. Inorg. Chem.*, 61(11), pp. 1463-1471. DOI: 10.1134/S003602361611019X.
3. Tarasevich, U.I. (1988) *Structure and Chemistry of Layered Silicates Surface*. Kiyev: Nauk. Dumka (in Russian).
4. Bel'chinskaya, L.I., Khodosova, N.A., Novikova, L.A., Strel'nikova, O.Yu., Roessner, F., Petukhova, G.A. & Zhabin, A.V. (2016). Regulation of sorption processes in natural nanoporous aluminosilicates. 2. Determination of the ratio between active sites, *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.*, 52(4), pp. 599-606. DOI: 10.1134/S207020511604005.
5. Grevtsev, V.A. & Lygina, T.Z. (2010) Morphological and structural features of natural, activated and synthesized substances, *Vestn. Kazan. technol. univ.*, 8, pp. 236-249 (in Russian).
6. Razgovorov, P.B., Ignatyev, A.A., Abramov, M.A. & Nagornov, R.S. (2020) Processing of raw aluminosilicates and subway construction dumps into composite sorbents for purification of water and oil-containing media, *Smart Composites in Construction*, 1(1), pp. 10-26. Available at: http://comincon.ru/index.php/tor/V1N1_2020. DOI: 10.52957/27821919_2020_1_10 (in Russian)
7. Efendiyev, A.A. (1994) On crystallisation of waxes in refined sunflower oil, *Maslozhir. prom-st*, 5-6, pp. 22-25 (in Russian).
8. Mikhailov, G.G., Lonzinger, T.M., Morozova, A.G., Skotnikov, V.A., Lonzinger, A.V. & Kutuev, A.A. (2015) Effect of composition and structure of natural aluminosilicate materials of Chelyabinsk region on sorption properties, *Vestn. Yuzhno-Ural. gos. un-ta. Ser. Metallurgiya*, 15(4), pp. 42-50. DOI: 10.14529/met150405 (in Russian).
9. Lygina, T.Z., Mikhailova, O.A., Khatsrinov, A.I. & Konyukhova, T.P. (2009) *Technologies of chemical activation of inorganic natural mineral sorbents*. Kazan: Kazan. gos. tekhnol. un-t (in Russian).



10. **Sharafiev, D.R., Khatsrinov, A.I., Usmanov, N.V. & Kasymova, G.I.** (2017) Modified natural adsorbents for refining vegetable oils, *Vestn. Tekhnol. un-ta*, 20(18), pp. 88-92 (in Russian).
11. **Arfaoui, S., Frini-Srasra, N. & Srasra, E.** (2009) Synthesis and characterization of hydroxy-chromium pillared bentonite, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 45(3), pp. 239-245. DOI:10.3103/S1068375509030119.
12. **Butman, M.F., Ovchinnikov, N.L., Arbuznikov, V.V. & Agafonov, A.V.** (2012) Synthesis and properties of Al-pillarized montmorillonite of natural origin, *Izv. Vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 55(8), pp. 73-77 (in Russian).
13. **Ignatyev, A.A., Razgovorov, P.B., Nagornov, R.S., Politaeva, N.A., Mukhametova, L.R. & Ilyashenko, S.B.** (2022) Composite Aluminosilicate Materials for Sorption Extraction of Impurity Substances of Vegetable Oils, *Resources*, 11(9), pp. 1-13.
14. **Razgovov, P.B., Sitanov, S.V. & Kozlov, V.A.** (2002) Study of interaction between some priming materials and the ester component of wax-like substances, *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 45(1), pp. 34-37 (in Russian).

Received 11.03.2022

Approved 17.03.2022

Accepted 22.03.2022



Scientific article

UDC 581.524.15

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_106

THE EFFECTS OF DE-ICING AGENTS ON AUTOMOBILE PARTS

P. E. Kalaev, N. L. Markelova, M. E. Solovyov, S. Z. Kalaeva, V. E. Kopylova

Ramil E. Kalaev, Master Student; Nadezhda L. Markelova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Mikhail E. Soloviev, Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor; Sahiba Z. Kalaeva, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Veronika E. Kopylova, Master Student
Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, ram0299@yandex.ru; gurylevanl@ystu.ru; m.e.solvov@gmail.com; kalaevasz@ystu.ru; kopilovave.17@edu.ystu.ru

Keywords:

De-icing agents, technical salt, urea, sodium phormiate, electrochemical corrosion, underlying chemistry

Abstract: The paper examines the classification of de-icing agents and identifies the most commonly used additives in road maintenance. The article describes the mechanism for producing a combined acetate de-icing agent from sealant production wastes. Experiments shows total removing of ice by combined acetate reagent in 30 minutes. Also the study investigates the effect of de-icing agents on galvanised automobile parts. The interaction between the de-icing agent and the metal automobile parts proceeds through the anodic and cathodic oxidation-reduction reactions. The paper dwells on electrochemical corrosion underlying chemistry. In order to evaluate the effect of antifreeze additives on the electrochemical corrosion of zinc coating the authors present the results of the quantum-chemical calculations of zinc ions intermolecular complexes energies formations with water molecules and antifreeze additives. We made the conclusions by the results of the scientific work. According to the results, sodium phormiate can be classified as a gentle de-icing agent, characterising by low corrosive effect in a humid environment. The better result was shown by the combined de-icing agent in a dry environment. The maximum corrosion rate of the zinc coating in a wet environment is higher than in a dry one.

For citation:

Kalaev, R.E., Markelova, N.L., Solovyov, M.E., Kalaeva, S.Z. & Kopylova, V.E. The effect of de-icing agent on automobile parts, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(1), pp. 106-112 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Introduction

In winter traffic conditions are unfavourable due to snow and ice crusts. Slippery roads reduce the traffic speed and increase the cost of transportation and the number of car accidents. The main objective of winter road maintenance is to carry out a range of measures to ensure continuous and safe traffic on the roads, including snow clearance and de-icing. The situation on the roads is particularly acute in winter with short periods of heavy snowfall, as in the winter periods of the last three years.



Falls are the second leading cause of accidents. The World Health Organisation (WHO) estimated there are 424,000 deaths from falls worldwide each year. The majority of falls occur in winter. The main reason is that the streets are not cleared of snow and ice. Winter injuries account for up to 18% of total temporary disability and cause 15-20% of disabilities. Falls in the street result in the following injuries: fractures and dislocations (65-72%), bruises and sprains (22-25%) and minor injuries (4-6%). Arms and legs are the most prone to injury - 83-85% of all cases.

In addition to injury, de-icing materials contain substances that are harmful to the environment. The current trend is to develop de-icing agents that meet all the requirements of the standard, including those with a minimal environmental impact [1-6].

The most popular method of de-icing in Russia is the treatment of road surfaces with chemical de-icing agents. De-icing materials include solid or liquid road maintenance materials used for de-icing of roads and streets [3, 7-9].

Fig. 1. The classification of de-icing agents.

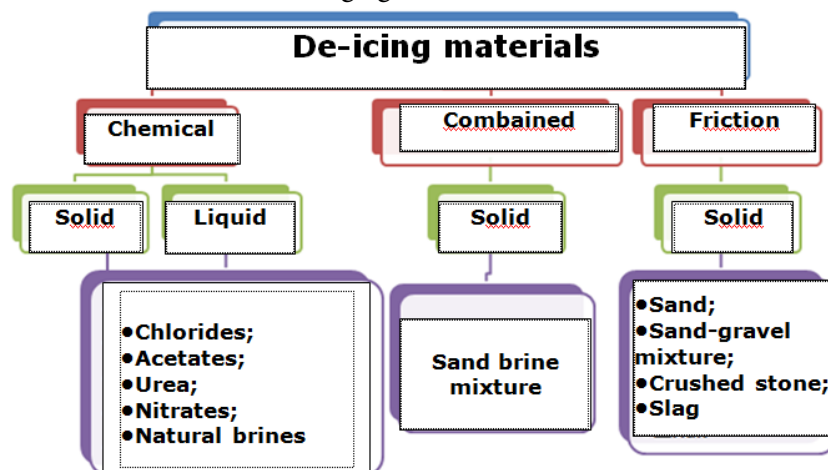


Fig. 1. The classification of de-icing agents

Urea and sodium phormiate based reagents (Bionord, Bionord-Avia, Biodor etc.) have recently become widespread for icing prevention. In addition, industrial salt is still used because of its low cost.

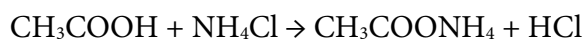
Results and Discussion

The purpose of this work is to determine the effect of de-icing agents on galvanized automobile body parts.

The objects of the study are de-icing agents currently used in Russia: technical salt, urea, sodium phormiate and combined de-icing agent (CDA).

The combined reagent was produced at the Department of Labour and Nature Protection at Yaroslavl State Technical University (YSTU) from sealant production waste. About 24 tonnes of these waste is accumulated in Ratmirovo village, the Moscow region, Russia. The waste consists of 25% ammonium chloride and 45% acetic acid. The rest is water.

When acetic acid reacts with ammonium chloride, ammonium acetate is produced:





The reaction is reversible. Ammonium acetate is a preservative and widely used as a food additive known as E264. In addition, the substance is also used in the production of de-icing agents used to treat motorways.

Acetates have the ability to stay on the road even after it has been mechanically cleaned. In favourable weather conditions, such reagents can retain their protective properties for more than four days without the need for re-treatment. Acetate-based de-icing agents have a high environmental safety rating of Hazard Class IV. Acetate reagents are safe for humans, the groundwater system, animals and plants. Acetates undergo complete biodegradation in aquatic systems for a limited period of time without creating an oxygen deficiency problem for aquatic organisms. In addition, acetate de-icing agents do not undergo degradation with the formation of ammonium and are therefore not toxic to fish.

They have good biodegradation properties with less oxygen demand than any other de-icing agent. By replacing the chlorides, urea and glycols used in other de-icing chemicals, all the problems associated with chloride and nitrate contamination of wastewater are eliminated. Using acetates eliminates the need to collect and treat wastewater from the effects of the reagent.

However, acetate-based de-icing agents are only used in well ventilated areas (bridges, overpasses, or airfields). They should not be used in cities, as there is a distinctive vinegar odour during the use.

Fig. 2. A flowchart of the production of an anti-icing agent from sealant waste.

To obtain de-icing agent (CDA), the waste was evaporated to dryness, then ground to a mineral particle dispersion of no more than 1 mm. After grinding, the powder samples were tested as an anti-icing agent on a 1m² ice surface. The results of the experiment showed that the de-icing agent, obtained from sealant production waste, started working after just a couple of minutes, and after 30 minutes the ice was completely gone.

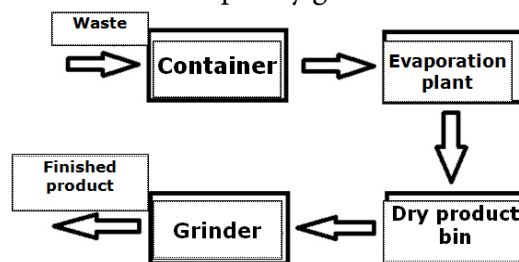


Fig. 2. Scheme for producing a combined de-icing agent

A working group determined the phytotoxicity parameters of de-icing agents [10-12].

In this work we studied the effect of de-icing agents (sodium phormiate, urea, sodium chloride, combined de-icing agent) on the automobile parts.

The experiment was conducted in a dry air in a humid media. Water was used as a control. To obtain data in a humid media, the sample was placed in solution and in a dry media, the sample was suspended over the solution.

The mass loss per unit surface area Δm , kg/m², is calculated according to the formula

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S},$$

where m_0 is the mass of the sample before the testing, kg,

m_1 - mass of the sample after testing and removal of corrosion products, kg,

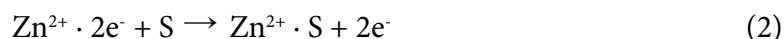
S - the surface area of the sample, m².



If solid corrosion products are difficult to remove, or if their removal is impractical, solid corrosion is quantified by the mass increasing. The mass increasing per unit of surface area is calculated by the difference in mass of the sample before and after the test referred to the unit surface area of the sample. In order to calculate the metal mass loss by the increase in sample mass, it is necessary to know the composition of the corrosion products.

During [13, 14] the electrochemical corrosion zinc coatings protect steel both mechanically and electrochemically in places, where the coatings are damaged and in pores, where zinc forms a galvanic pair with steel by shielding it from the media. At the same time, short-circuited micro-galvanic elements appear in the system located in the electrolyte, due to the separation of the surface into cathode and anode sections as a result of mechanical damage. The anode for these elements is zinc, and the cathode is iron. The process of electrochemical corrosion is a combination of two reactions occurring on the surface of metals: anodic, in which zinc atoms oxidise to form ions which pass into solution, and cathodic, which is accompanied by the reduction of the oxidant (depolariser).

The oxidation of zinc at the anode end produces zinc ions which form intermolecular complexes with water molecules and the de-icing agent and pass into the solution. This process can be represented as



As S may be water molecules as well as de-icing additives. The released electrons pass from the anode to the cathode surface, where they combine with the hydrogen ions in the solution, releasing hydrogen:



This process is called hydrogen depolarisation. In presence of oxygen in air the reaction of the oxygen depolarisation can also take place to form hydroxyl ions:



For theoretical estimation of the antifreeze additives effect on electrochemical corrosion of zinc coating we provide the quantum-chemical calculations of energies of formation of intermolecular complexes [15] of zinc ions with water molecules and antifreeze additives on reaction (2), as well as complexes with hydroxyl ions:



The calculations were performed by the DFT B3LYP/6-311G** density functional method using the ORCA quantum chemical package [16, 17]. The total electron energies of the components of the reactions in aqueous medium were calculated within the CPCM solvation model. The energies of intermolecular E_{imi} complexes formation were calculated similarly [15, 18-20] as the difference of the total electronic energies of the reaction products and the starting substances in the solvating medium. The values obtained are shown in Table 1.

**Table 1.** E_{imi} formation energies (kJ/mol) of intermolecular complexes of water and de-icing molecules with zinc ions and hydroxyl ions

Substrate	Ion	
	Zn ²⁺	OH
Water	-71.04	15.74
Urea	-82.65	-412.34
Sodium phormiate	-501.08	-412.34
Sodium chloride	-138.50	-134.50
Ammonium acetate	-309.69	-233.55

The molecules of all presented types of anti-icing coatings form complexes with zinc ions and hydroxyl ions exceeding the energy of formation of the corresponding complexes with water molecules, which confirms their potential corrosive activity. However, it is not possible to compare the corrosion activity of different types of coatings on the basis of these data, because it depends on many factors, such as the degree of dissociation of the electrolyte in solution, concentration, interaction with zinc oxide, solubility of the resulting salts, etc. In this regard, experimental studies have been carried out on the corrosion activity of different de-icing agents.

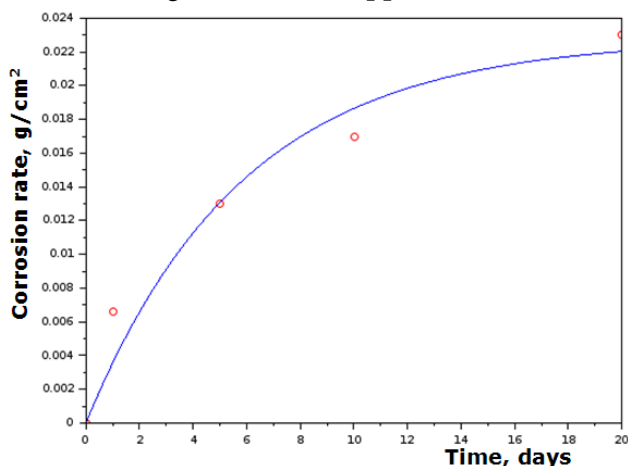
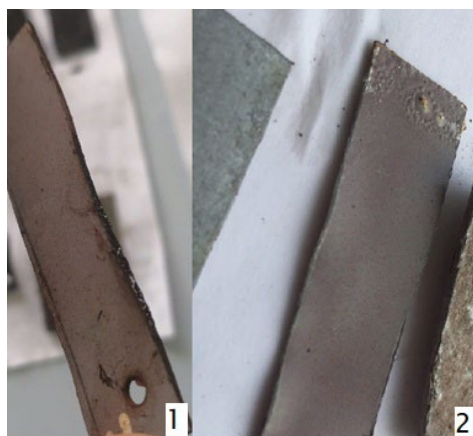
By the experiments, the corrosion rate (C) versus time (t) is a curve with saturation, which is approximated by a regression equation of the form

$$C = C_{\text{max}}(1 - e^{-kt}), \quad (6)$$

where C_{max} is the maximum achievable corrosion rate under experimental conditions,

k is the process rate constant.

The parameters C_{max} and k of the experimental data were calculated by the least-squares method using a non-linear estimation procedure [21]. Fig. 3 is an example of a kinetic corrosion curve in a humid media in the presence of urea. The experimental dots of the approximation were made. Fig. 4 shows the appearance of the corroded samples.

**Fig. 3.** Corrosion rate versus time in a humid environment in the presence of urea: dots - experiment, curve - calculation using function (6)**Fig. 4.** Galvanisation sample appearance after the experiment: 1 - urea sample, 2 - technical salt vapour sample

By Table 2 the kinetic parameters of the test samples corrosion in different media calculated by the experimental data.

**Table 2.** Calculated kinetic parameters of the test samples corrosion in different media

Substrate	C, g/cm ²	k, days ⁻¹	Adequacy dispersion
Corrosion in the humid			
Water	0.00023	0.6762	1,15·10 ⁻⁹
Sodium phormiate	0.00049	0.1960	1,77·10 ⁻⁹
Sodium chloride	0.00427	1.9173	1,16·10 ⁻⁸
Combined CDA	0.00807	0.0654	2,5·10 ⁻⁸
Urea	0.02279	0.1707	3,2·10 ⁻⁶
Corrosion in the air			
Combined CDA	0.00001	2.4946	1,01·10 ⁻¹²
Water	0.00020	0.0791	7,79·10 ⁻¹¹
Sodium phormiate	0.00046	0.1230	8,39·10 ⁻¹¹
Urea	0.00049	0.2270	2,87·10 ⁻⁹
Sodium chloride	0.00419	0.0632	6,73·10 ⁻¹⁰

By the results, the rate constant is in approximately an antibactic relationship to the maximum corrosion rate. When corroding in a humid environment, urea has the maximum corrosion rate, while in a dry environment, sodium chloride has the maximum corrosion rate. However, sodium phormiate is a relatively mild corrosive agent in both dry and humid media. The combined de-icing agent exhibits almost no corrosive properties in a dry environment, but is a relatively active corrosive agent in a humid one.

Conclusions

This paper investigates the corrosion protection properties of the most common de-icing agents in relation to galvanised iron, which is widely used in the automotive industry. According to the results, sodium phormiate can be classified as a gentle de-icing agent, characterising by low corrosive effect in a humid media. The better result was shown by the combined de-icing agent in a dry media. The maximum corrosion rate of the zinc coating in a wet media is higher than in a dry one. There is no correlation between the formation energy of the intermolecular complex with zinc ions and hydroxyl ion and the maximum corrosion rate of the respective substrate. This seems to be due to the fact that the corrosion rate of zinc is mainly determined by the ability of the substrate to interact with the zinc oxide.

References

1. Podolsky, V.P., Samodurova, T.V. & Fedorova, Y.V. (2000) *Ecological aspects of winter road maintenance*. Voronezh: Izd-vo Voronezh. gos. arkhitektur.-stroit. akad. (in Russian).
2. Azovtseva, N.A. & Smagin, A.V. (2018) Dynamics of physical and physicochemical properties of urban soils under the effect of ice-melting salts, *Eurasian Soil Science*, 51(1), pp. 120-129. DOI: 10.1134/S1064229318010027.
3. Bespamyatnov, G.P. & Krotov, Y.A. (2007) *Maximum permissible concentrations of chemical substances in the environment*. L.: Khimia (in Russian).
4. Privalova, N.M., Protsai, A.A., Litvinenko, Y.F., Marchenko, L.A. & Pankov, V.A. (2006) Determination of phytotoxicity of soils on rekultivirovanny sites, *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 10, pp. 45-45 (in Russian).



5. **Chesnokova, S.M. & Chugay, N.V.** (2008) *Biological methods for assessing the quality of environmental objects. In 2 parts. Part 2: Methods of biotesting: textbook.* Vladimir: Izd-vo Vladim. gos. un-t (in Russian).
6. Guidelines for winter slippery conditions on roads. Approved by Ministry of Transport Order No. OS-548-r of 16 June 2003.
7. **Kalaev, R.E., Nikitinskaya, M.A. & Markelova, N.L.** (2018) Fight against ice in Russia and abroad, *Seventy-first All-Russian Scientific and Technical Conference of Undergraduate, Graduate and Postgraduate Students of Higher Education Institutions with International Participation. 18 April 2018. Yaroslavl: collection of materials. conf. in 3 parts. Part 1.* Yaroslavl: Izdat. dom YaGTU, pp. 747-750 (in Russian).
8. **Kalaev, R.E., Nikitinskaya, M.A. & Kalaeva, S.Z.** (2018) The impact of anti-icing reagents on the environment, *Innovative ways of solving urgent problems of nature management and environmental protection. Collection of reports of International Scientific and Technical Conference Alushta.* June 4-8. Belgorod: Izd-vo Belgor. gos. tekhnol. un-t, pp. 230-234 (in Russian).
9. **Kalaev, R.E., Nikitinskaya, M.A., Kalaeva, S.Z. & Markelova, N.L.** (2018) Impact of urea and sodium formate on biosphere components, *Ecology of Russia and Adjacent Territories: Proceedings of 23rd International Environmental Student Conference.* Novosibirskiy gosudarstvennyy universitet: Izd-vo IPTs NGU, pp. 14 (in Russian).
10. **Frolova, E.A., Kondakov, D.F., Orlova, V.T., Danilov, V.P., Avdyushkina, L.I. & Bykov, A.V.** (2013) Design of deicing reagents based on alkali and alkaline-earth metals and ammonium formates, acetates, and nitrates, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 47(4), pp. 422-427. DOI: 10.1134/S0040579513040076.
11. **Szklarek, S., Górecka, A. & Wojtal-Frankiewicz, A.** (2022). The effects of road salt on freshwater ecosystems and solutions for mitigating chloride pollution - a review, *The Science of the Total Environment*, 805, pp. 150289. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150289.
12. **Gomatin, N.A.** (2019) Physical and chemical bases of corrosion of zinc coatings, *International Journal of Humanities and Natural Sciences*, 4-2, pp. 32-35. DOI: 10.24411/2500-1000-2019-10746.
13. **Petrova, L.G., Timofeeva, G.Yu., Demin, P.E. & Kosachev, A.V.** (2016) *Fundamentals of electrochemical corrosion of metals and alloys: textbook.* M.: MADI, p. 148 (in Russian).
14. **Soloviev, M.E. & Dmitriev, K.E.** (2021) *Computer modelling in chemistry.* Yaroslavl: Izd-vo YaGTU, p. 256 (in Russian).
15. **Neese, F.** (2012) *The ORCA program system.* *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2(1), pp. 73-78.
16. **Neese, F.** (2017) *Software update: the ORCA program system, version 4.0,* *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 8(1), pp. 1327.
17. **Korolev, G.V., Il'in, A.A., Solov'ev, M.E. & Evplonova, E.S.** (2001) Computer simulation of alkyl(meth)acrylate associates, *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A*, 43(10), pp. 1822-1827 (in Russian).
18. **Korolev, G.V., Ilyin, A.A., Soloviev, M.E., Srybnyi, A.V., Mogilevich, M.M. & Evplonova, E.S.** (2002) Computer simulation of the structure and thermal of polymer-monomer associates of some higher alkyl(meth)acrylates, *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A*, 44(11), pp. 1947-1954 (in Russian).
19. **Korolev, G.V., Ilyin, A.A., Soloviev, M.E., Srybnyi, A.V., Mogilevich, M.M. & Evplonova, E.S.** (2005) Computer simulation of the structure and thermal of polymer-monomer associates of some higher n-alkyl(meth)acrylates, *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A*, 47(1), pp. 94-98 (in Russian).
20. **Solov'ev, M.E.** (2012) *Experimental and statistical methods in chemical engineering research using Open Source software: tutorial.* Yaroslavl: Izd-vo YaGTU, p. 263 (in Russian).

Received 12.01.2022

Approved 18.01.2022

Accepted 21.03.2022



Scientific article

UDC 547.979.733:544.164:544.42

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_113

THE ROLE OF THE ENTROPY FACTOR IN THE KINETICS OF COMPLEX FORMATION OF NON-PLANAR PORPHYRINS WITH LOCALIZED AND DELOCALIZED NH BONDS

D. B. Berezin

Dmitry B. Berezin Doctor of Chemical Sciences, Professor
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, berezin@isuct.ru

Keywords:
tetrapyrrole macroheterocyclic compounds; porphyrins; complexing reaction; chemical activity of NH bonds; activation entropy

Abstract. The paper concerns NH-bonds chemical activity exhibiting in porphyrin molecules typical of macrocycles with planar or non-planar polarized structures. It is not limited by the increasing rate of their metal complexing indicator reaction in proton-donating media in comparison with proton-donating ones. The work dwells on the entropy of the process towards more positive values as the electron-donating properties of the solvent increase. It is due to the formation of molecular complexes "porphyrin - electron-donor" increasing the solvation of the initial state of the complexing reaction. The deformation of the planar structure of the H₂P macrocycle expressed by the example of N- and dodeca-substituted porphyrin accompanying by an appreciable polarization of the molecule does not lead to the appearance of NH-bonds chemical activity.

For citation:

Berezin, D.B. (2022) The role of the entropy factor in the kinetics of complex formation of non-planar porphyrins with localized and delocalized NH bonds, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(1), pp. 113-122 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Introduction

Most of the physico-chemical properties of porphyrins (H₂P) and their porphyrinoid analogues (H_nP_n), especially those related to the reactivity of the coordination cavity of the molecules, are controlled by the macrocyclic effect (MCE) [1, 2]. MCE is exhibited in solvation processes of macroheterocycles [3, 4], their complexing reaction [5-7], dissociation processes of metal complexes [8, 9] as well as in changes of NH-acidity compounds in processes of total proton transfer [10-13] and unfinished [14-18] acid-base interaction.

The macrocyclic effect of aromatic macroheterocycles (MHC) is not only the effect of spatial screening of the reaction centres of molecules, lowering their reactivity. It has also [1] the effect of π -electron influence, which can counteract with the steric effect in changing the reactivity of molecules in some cases [2]. The dependence of some, in particular the acidic and complexing properties of MHCs, on the molecular structure proved to be unusual (non-linear) by this reason. For example, the change of NH-acidity occurs in accordance with various structural



factors leading to its polarisation. For example, the increase of H₂P NH-acidity took place both with the increase of aromaticity of molecules, in particular, at the transition from porphyrins to their *meso*-aza analogues [2], and, on the contrary, with the increase of their non-planarity but only in case of nonplanar macrocycle was in polarized "saddle" conformation having dipole moment at least 1.5 D [19, 20]. The nature of the polarization of the "saddle-non-flat" MHC is shown in Fig. 1.

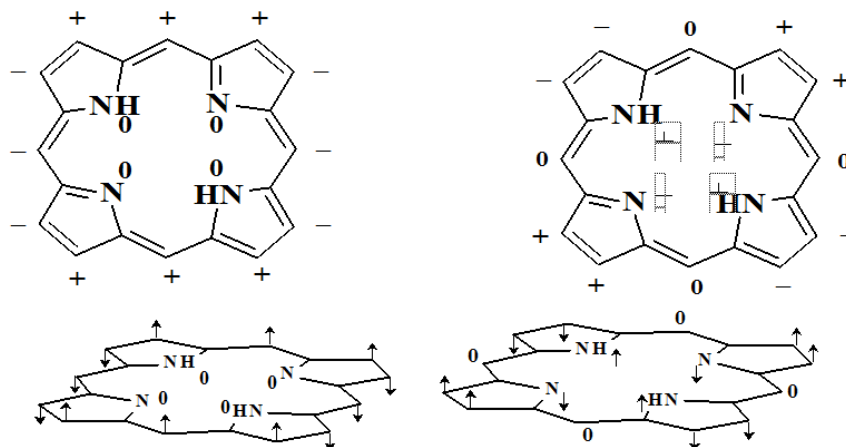


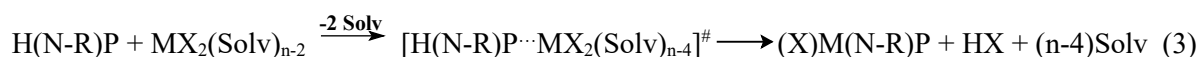
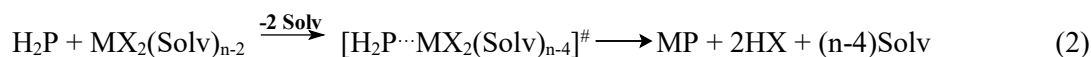
Fig. 1. The basic - fluted (*left*, $\mu=0$) and saddle (*right*, $\mu\neq 0$) are non-planar conformations of porphyrins ("+", "-" and "0" symbolise the position of atoms above, below and in the plane of the macrocycle respectively)

Such structural changes of planar structure led not only to the increase of NH-acidity of MHC molecules in general, but also to the increase of so called chemical activity of NH-bonds [2, 16], which is revealed in ability of molecules to interact with weak organic bases (DMF, DMSO, etc.) with formation of H-bonded molecular complexes (1) [14, 15, 17, 18].



The formation of such complexes was proved experimentally by electron, fluorescence and NMR spectroscopy, thermogravimetry, calorimetry [17, 18, 21, 22] and by quantum chemical methods of analysis (DFT, NBO) [18, 23].

The polarization of NH-bonds in H₂P molecule leading to their delocalization is one of the most important factors lowering its activation barrier and increasing the speed of the process by to the mechanism of the MHCs complexing reaction (2) [5, 24]. The monoanionic ligands of N-substituted porphyrin analogues (compounds 1, 2) transform the equation (2) into (3):



Often the increase of the chemical activity of NH-bonds in reaction (2) exhibits in the violation of the kinetic compensation effect (KCE) characteristic of reactions involving H₂P, i.e. linear dependence of the process activation parameters - activation energy (E_a , kJ·mol⁻¹ or ΔH^\ddagger) and entropy change (ΔS^\ddagger , J·mol⁻¹·K⁻¹) in the transition state formation of reaction (1) [24-26]. Supposedly, the polarisation of NH-bonds within the macrocyclic ligand leads to an increase in ΔS^\ddagger during reaction (2), which indicates an increase in the transition state solvation efficiency with polarised NH-bonds [24]. The nature of KCE was interpreted by different authors (2, 5, 24). A typical example of the deviation of the dependence $\Delta S^\ddagger = f(E_a)$ was found in [27].



It was observed an individual type of direct KCE in each group of NH-active MHCs, in particular non-planar and, conversely, high-aromatic ones (Fig. 2). Moreover, the increase of ΔS^\ddagger of reaction (2) occurs in the transition from classical porphyrins proper both as the flat structure of the molecule distorts and as its rigidity increases, because both factors cause an increase in the chemical activity of NH-bonds.

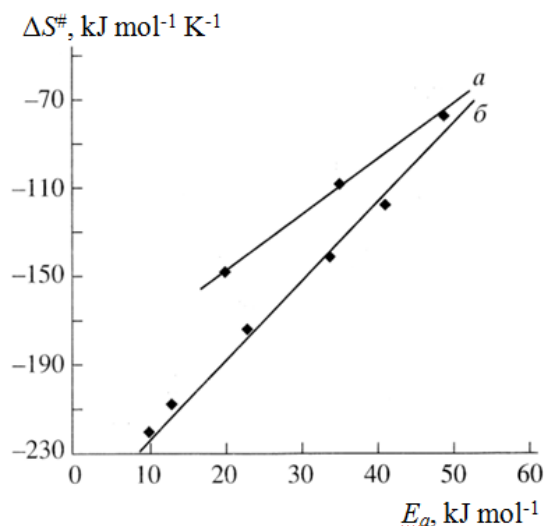


Fig. 2. Kinetic compensation effect of the complexing reaction of (2, Zn(OAc)₂, CH₃CN) spatially distorted (a) and rigid (b) porphyrins with chemically active NH-bonds [27]

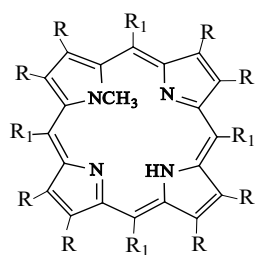
The macrocyclic effect extends not only to porphyrins proper but also to all cyclic porphyrin-like compounds, in particular aromatic derivatives of vitamin B₁₂ corrollys [28]. Thus, by the analysis of experimental data, basic criteria for the detection of the chemical activity of NH-bonds in porphyrin molecules [2, 15] and later their analogues [18] were formulated. The chemical activity of NH-bonds in aromatic MHC molecules can be achieved if several conditions are satisfied by:

- change of the macrocycle structure to a rigid aromatic or to a strongly flattened ones if the molecule is polarized;
- presence of electron-accepting groups or groups of different electronic nature in the molecule, leading to polarisation of the π -chromophore through a "push-pull" effect;
- change of the medium the properties promoting polarisation of the NH-bonds of the H₂P molecule through solvation, e.g. by molecules of electron-donating solvents.

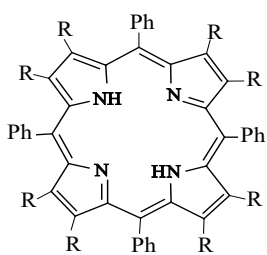
This work dwells on the analysis of kinetic parameters of the indicator reaction of metal complex formation (2) by the example of non-flat N-substituted porphyrin analogues (compounds 1-2) as well as H₂P (compounds 3-6) with zinc (II) and cobalt (II) salts in benzene and DMF medium to discover new facts of the chemical activation of NH-bonds influenced by electron donor solvent molecules in the entropic characteristics of reaction (2).

Experimental part

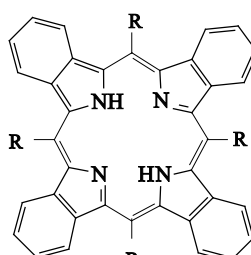
Porphyrins 1-6 were synthesised and spectrally identified according to existing methods [29, 30].



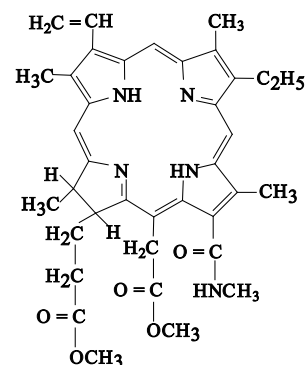
1 R = Et; R₁ = H
2 R = H; R₁ = Ph



3 R = H
4 R = Et
5 R = Ph
6 R = Br



7 R = H
8 R = Ph



9

The solvents acetone (Me_2CO , *pure*), benzene (C_6H_6 , *analytic grade*), dimethylformamide (DMF, *analytic grade*), dimethylsulfoxide (DMSO, *pure*), pyridine (Py, *pure*) 1-propanol (*n*-PrOH, *analytic grade*) were further purified as recommended [31]. The water content of the solvents was monitored by the Fischer method. Acetates and acetylacetonates of zinc(II) and cobalt(II) "*chemically pure*" were dried in the desiccator over P_2O_5 and used without further purification.

Kinetic measurements of the complexation reaction (2, 3) were performed in the temperature range of 298-318 K in DMF and C_6H_6 medium. The concentration of the macrocyclic ligand in all cases was $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l and the reaction was carried out in 100 times excess molar quantity of salt. The H_2P and salt solutions were thermostatted before the experiment, combined and quickly placed in the thermostatted spectrophotometer chamber. During the reaction (2), the optical density of the pigment depending on the type of ligand was recorded at the operating wavelength of 620-720 nm at regular intervals. A detailed description of the experimental procedure and the calculation of the kinetic parameters of reaction (2) are in [32].

Results and Discussion

An effective mean to control the reactivity of the coordination cavity (N_4H_2) of porphyrins and their analogues is the regulation of the chemical activity (degree of delocalization) of intracyclic NH-bonds [2]. As for their π -electronic and geometrical structure, the azaporphyrins are better correspond under the definition of NH-active H_2P , possessing rigid macrocycle [2, 6, 10, 14], and nonplanar due to their overloading with bulk substituents at molecule periphery *dodeca*-substituted porphyrins [2, 7, 13, 15], and also some their derivatives, porphyrinoids with asymmetrically polarized molecular structure [18, 28].

The nature of the reaction (2) of the complexing of porphyrins with metal salts strongly depends on the nature of the solvent and, in particular, its donor-acceptor properties and polarity [2, 5, 7, 16]. At the same time chemical activation of NH-bonds of porphyrins with the help of electron-donating solvent molecules influences more significantly on the reaction (2), than structure and strength of coordination sphere of the salt, involved in the process of complexing [16].



Porphyrins with high NH-bond activity can be easily distinguished by comparing their ESP in any inert or low-solvent (benzene) and electron-donor (DMF) solvents, since in the medium of the latter they form spectrally distinct molecular complexes with partial transfer of the MHC NH-proton to the molecule of the electron-donating component of the solution (1) (Fig. 3). Dodecamerated H₂P (compounds 5 and 6, Fig. 3) can interact not only with such strong electron donors as Ry and DMF, but also with acetone and 1-propanol.

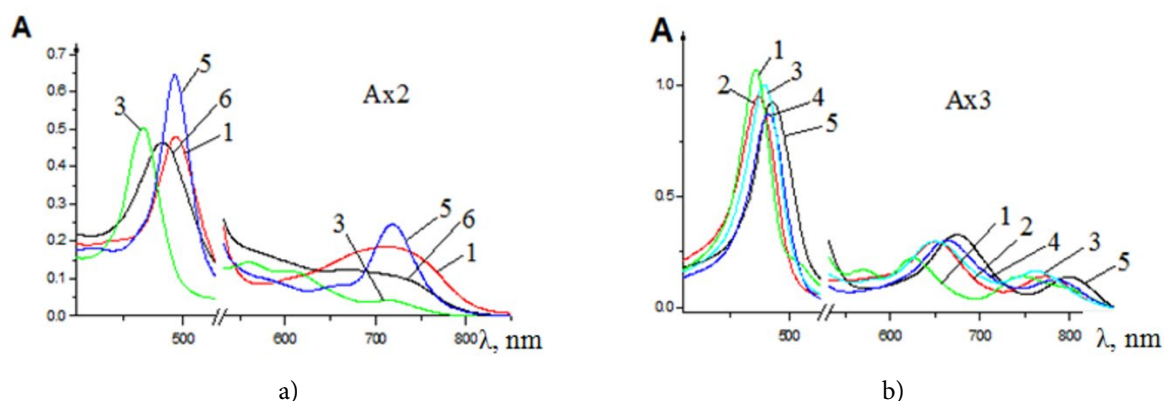


Fig. 3. Electronic absorption spectra H₂(β -Ph)₈TPP (compound 5) (a) and H₂(β -Br)₈TPP (compound 6) (b) in organic solvents: 1 – DMSO; 2 – Me₂CO; 3 – C₆H₆; 4 – DMF; 5 – Py; 6 – *n*-PrOH

The kinetic criterion of NH-activity can be applied for more detailed evaluation of the ability of H₂P to delocalise NH-bonds [15]. According to it porphyrin is chemically NH-active if its coordination rate in an electron-donating solvent (DMF, DMSO, Ry) in comparable conditions is higher than the reaction rate in proton-donating solvent (NOAs) or it increases with increasing electron-donating capacity and/or dielectric constant of ϵ . The both non-flat (e.g. pre-dodecamined) and rigid (e.g. porphyrazines) "non-classical" porphyrins are agree with this data.

Regular changes of the reaction rate (2) of porphyrins with classical and non-classical properties at replacement of solvent were observed earlier in many works, devoted to investigations of complexation kinetics of porphyrazines [6, 10], benzoporphyrins [2, 33, 34] or dodec substituted H₂P [7, 16]. Thus, the addition of proton donors (NOAs) inhibited the NH-activity and reduced the reaction rate (2) (33). In contrast, the transition from pure pyridine to the Py - 1M Et₂NH system increased the rate of reaction (2) with zinc acetate at 298 K by a factor of 120 and 40, respectively [34]. We found the linear dependence of the value of the rate constant k_v on the concentration of diethylamine (Fig. 4). In contrast, the reaction rate of H₂P with localized type of NH-bonds (compound 3) decreased approximately 5-fold in the presence of 1M Et₂NH [34].

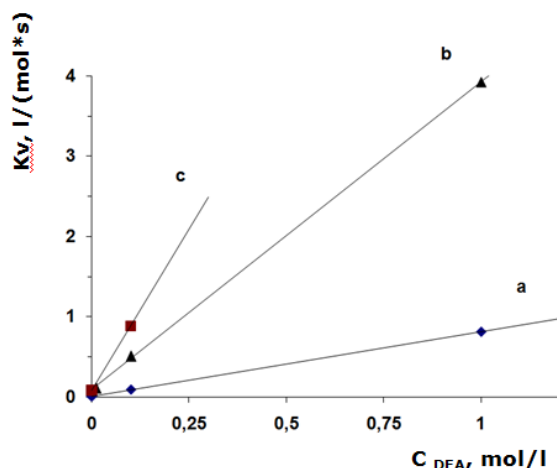


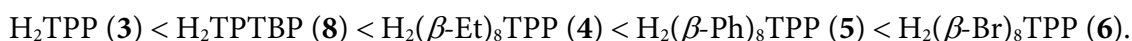
Fig. 4. Dependence of the true reaction rate constant (2) (k_v^{298} , $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) in concentration Et_2NH (DEA, with C_{DEA} , $mol \cdot l^{-1}$) for H_2TBP (compound **7**) in the system “Py ÷ Et_2NH ” (a), $H_2TBP(Ph)_4$ (compound **8**) in the system “Py ÷ Et_2NH ” (b) and $H_2TBP(Ph)_4$ in the system “DMSO ÷ Et_2NH ” (c)

Similarly, the addition of diethylamine to dimethylformamide solution of natural, chemically modified chlorine **9** influenced the rate of its reaction with copper(II) acetate [35], which increased 1.5 times in the presence of 0.1M Et_2NH , while the corresponding phorbine derivative of chlorophyll *a*, in contrast, decreased twice.

Although none of the above mentioned MHCs (compounds **7-9**) change their electronic spectrum in electron-donating media the kinetic measurements of the complexing reaction (2) in the presence of an electron donor allow revealing even a weakly expressed NH-activity.

It can be assumed that N-substituted porphyrinoids (e.g. compounds **1, 2**) are not typical NH-active H_2Ps as they do not change their ESP in electron-donating media. A kinetic study of reaction (3) offers an opportunity to confirm or disprove this statement for the N-substituted ligands. By experimental data [2], the complexing rates of N-substituted compounds **1** and **2** with zinc salts decrease with increasing electron-donating solvent: $n\text{-PrOH} > DMF > DMSO > Py$, which corresponds to the behavior of classical porphyrins with localized NH-bond. But the small additions of a proton donor (1 vol% NOAs) to a solution of porphyrin and zinc acetate in DMF or DMSO completely block the coordination reaction, or to shift it to an equilibrium state. The reasons are the high basicity of the N-substituted porphyrin ligands (the dication formed in an acidic environment is inactive in reaction (3)) as well as the low stability of the corresponding zinc complexes [2]. Thus, the complexing reaction behavior of N-substituted porphyrins is typical for classical, non-chemically active H_2P bonds such as *meso*-tetraphenylporphine (H_2TPP , compound **3**).

Most of the dodecadec substituted porphyrins, e.g. octabromtetraphenylporphine ($H_2(\beta\text{-Br})_8TPP$, **6**), octabromtetraphenylporphine ($H_2(\beta\text{-Et})_8TPP$, **4**), dodecaphenylporphine ($H_2(\beta\text{-Ph})_8TPP$, **5**), tetraphenyltetrabenzoporphine (H_2TPTBP , **8**) exhibit typical "non-classical behaviour" in reaction (2), satisfying the NH-activity kinetic criterion of H_2P [15]. These compounds can be ranked in order of increasing chemical activity of NH-bonds as follows:





The I band in the ESP of these compounds registered in DMF is shifted in a similar series:

$$647 \text{ nm (3)} < 697 \text{ nm (8)} < 717 \text{ nm (4)} < 718 \text{ nm (5)} < 784 \text{ nm (6)}.$$

The degree of the chemical activity of NH-bonds in non-planar porphyrin molecules is influenced not only by strong saddle in the symmetrical molecule leading to the appearance of a dipole moment [2], but also by the presence of electron-donating and (or) electron-accepting substituents in the molecule polarizing the chromophore. For example, the molecule of octabromotetraphenylporphyrin **6** having approximately the same degree of nonplanarity as other dodeca-substituted H₂P (compounds **4**, **5**) in crystal and solution [15], shows greater chemical NH-activity as presence of eight bromine atoms in β -positions causes the appearance of its "push-pull" effect.

We consider the arrangement of non-planar dodeca- and N-substituted porphyrins in a series of rates of complexation in DMF medium (Table 1). By Table 1 we can conclude that with the majority of investigated salts under identical concentration conditions NH-active pre-deconverted H₂P (compounds **4**, **5**) react slower than non-planar, but having a localized NH-bond of N-substituted porphyrins (compounds **1**, **2**). The flatter H(N-Me) β (-Et)₈P (**1**) tends to react slower in DMF than the deformed H(N-Me)TPP (**2**) [36]. In [10, 14] NH-delocalized structures of azaporphyrins in basic media were investigated and it was shown that activation of NH-bond in the macrocycle favors the reaction (2) only up to a certain limit. If stable structures with a stable axial screening of the H₂P reaction centre arise in the molecular H-bonded complex with the transfer of the porphyrin NH-proton to the electron-donating solvent molecule, reaction (2) can also slow down considerably.

Table 1. Reaction rate changes (2, 3) of non-planar porphyrins (**1**, **2**, **4**, **5**) in DMF - MX₂ system

3d metal salt	Series of reaction rates (2, 3)
Cu(OAc) ₂	1 < 5 < 4 < 2
Cu(Acac) ₂	1 < 5 < 4 < 2
Cd(OAc) ₂	4, 5 << 1 < 2
Cd(Acac) ₂	5, 4 << 1 < 2
Zn(OAc) ₂	4, 5 << 1 < 2
Zn(Acac) ₂	5 \approx 4 < 2 < 1
Co(OAc) ₂	4 < 5
Co(Acac) ₂	5 < 4

We found significant differences in the kinetic parameters of the complexing reaction (2, 3) of N- (compounds **1**, **2**) and dodeca- (compounds **4**, **5**) substituted porphyrin molecules taking in solution nonplanar, mostly saddle, but differing in symmetry and degree of conformation deformation. In accordance with Table 2 the entropy change ΔS^\ddagger during the activation of the reaction reagents (2, 3) is always more positive for the undeconverted than for the N-substituted porphyrins, but only in the electron-donating solvent (DMF).

**Table 2.** Influence of the porphyrin nature (compounds **1**, **2**, **4**, **5**) on the change of activation parameters of reaction (2, 3) with Zn(II) and Co(II) salts in C₆H₆ and DMF

Porphyrin	Salt	Solvent	k_v^{298} , l/mol*s	E_a , kJ/mol	ΔS^\ddagger , J/mol*K
H(N-Me)(β -Et) ₈ P (1)	Co(OAc) ₂	DMF	30.94±1.39	53.6±1.3	-63±2
	Co(Acac) ₂		18.13±0.69	59.7±1.8	-29±1
	Co(Acac) ₂	C ₆ H ₆	Very slowly		
H(N-Me)TPP (2)	Zn(OAc) ₂	DMF	6.14±0.41	34.1±0.9	-124±6
	Zn(Acac) ₂		12.51±0.50	40.2±1.2	-97±3
	Zn(Acac) ₂	C ₆ H ₆	Very slowly		
H ₂ (β -Et) ₈ TPP (4)	Zn(OAc) ₂	DMF	9.66±0.11	62.6±0.7	-24±1
	Zn(Acac) ₂		4.01±0.21	88.9±4.0	56±2
	Co(OAc) ₂		17.55±0.47	60.0±2.2	-26±1
H ₂ P(β -Ph) ₈ TPP (5)	Zn(OAc) ₂	DMF	1.81±0.05	93.2±2.3	64±1
	Zn(Acac) ₂	DMF	5.29±0.21	68.5±2.1	-9±1
	Zn(Acac) ₂	C ₆ H ₆	83.79±2.18	32.5±1.3	-108±4
	Co(OAc) ₂	DMF	5.39±0.30	77.8±1.8	22±1
	Co(Acac) ₂	DMF		77.1±3.6	13±1
	Co(Acac) ₂	C ₆ H ₆	10.48±0.56	79.3±3.1	-32±1

The change of the reaction entropy takes place in solution without a change in the mole number of the substance is related to the change in the solvation of the particles during the formation of the transition state [5, 24]. In terms of the increase of ΔS^\ddagger in reactions (2, 3) can be explained either by desolvation of the transition state, which is unlikely, or by additional (under certain conditions) solvation of the starting reagents. We possess the increase of ΔS^\ddagger of the complexing reaction of NH-active undeconverted porphyrins in the electron-donating solvent is directly related to their ability to form H-bonded molecular complexes with electron-donors. In case of non-polar media or NH-inactive compounds there is no increase of ΔS^\ddagger in reaction (2).

The formation of the molecular complex leads to an increase of the initial H₂P solvation in reaction (2) and an acceleration of this reaction due to its activation of NH-bonds compared to the NH- inactive porphyrins. By [2, 5, 24], the most energy-intensive contributions to the total energy of reaction (2) is the dissociation of the NH bonds of the H₂P ligand. The activation of NH-bonds and the formation of the complex with the electron donor are characteristic for the H₂P (compounds **4-6, 8**) and are not characteristic for N-substituted porphyrin analogues (compounds **1, 2**) which is reflected in their metal complexing reaction activation parameters (Table 2).

Thus, this work shows the exhibition of the chemical activity of NH-bonds of porphyrin molecules, characteristic for MHC with flat or flat polarized structure, is not limited to the increase in the rate of the indicator reaction of their metal complex formation (2) in the electron-donor compared with proton-donor media. But it also exhibits a change of ΔS^\ddagger towards more positive values as the electron-donating properties of the solvent intensify, which is caused by the formation of "H₂P-electron-donor" molecular complexes increasing the solvation of the reaction initial state (2). Using the example of N- and dodec substituted porphyrins, it is



demonstrated that deformation of the plane structure of the H₂P macrocycle, not accompanied by noticeable polarization of the molecule, does not lead to the appearance of chemical activity of NH bonds.

Acknowledgements

The assistance provided by Semeykin A.S., Doctor of Chemistry, Professor was greatly appreciated. This work was supported by Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia Centre for the Collective Use of Scientific Equipment (the Russian Ministry of Education and Science, Agreement No. 075-15-2021-671)

References

1. **Yatsimirskiy, K.B. & Lampeka, Ya.D.** (1985) *Physico-chemistry of metal complexes with macrocyclic ligands*. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
2. **Berezin, D.B.** (2010) *Macrocyclic effect and structural chemistry of porphyrins*. M.: IGHTU:Krasand (in Russian).
3. **Smirnov, V.I., Vyugin, A.I. & Krestov, G.A.** (1989) Macrocyclic effect of solvation of porphyrins, *Zhurn. Fizich. Khimii*, 63(8), pp. 2245-2247 (in Russian).
4. **Berezin, D.B., Semeikin, A.S. & Berezin, M.B.** (2009) Influence of macrocycle structure on solvation of non-planar porphyrins in organic solvents, *Zhurn. Fizich. Khimii*, 83(8), pp. 1480-1486 (in Russian).
5. **Berezin, B.D.** (1987) *Porphyrins: spectroscopy, electrochemistry, application*. M.: Nauka (in Russian).
6. **Helevina, O.G., Chizhova, N.V. & Berezin, B.D.** (1991) Peculiarities of complex formation of salts of 3d-metals with a bromo derivative of tetraazaporphin, *Koord. Khimiya*, 17(3), pp. 400-404 (in Russian).
7. **Golubchikov, O.A., Pukhovskaya, S.G. & Kuvshinova, E.M.** (2004) *Advances in the Chemistry of Porphyrins*. SPb.: NII khimii SPbGU (in Russian).
8. **Klyueva, M.E., Lomova, T.N. & Berezin, B.D.** (2002) Direct quantitative assessment of the macrocyclic effect in the process of dissociation of protoporphyrin complexes, *Koord. Khimiya*, 28(11), pp. 845-850 (in Russian).
9. **Lomova, T.N.** (2018) *Axially coordinated metalloporphyrins in science and technology*. M.: URSS (in Russian).
10. **Stuzhin, P.A. & Khelevina, O.G.** (1996) Azaporphyrins: structure of the reaction centre and reactions of complexformation, *Coord. Chem. Rev.*, 147, pp. 41-86. DOI:10.1016/0010-8545(94)01126-5.
11. **Stuzhin, P.A., Malyasova, A.S., Kokareva, E., Tarakanov, P.A., Koifman, O.I. & Sheinin, V.B.** (2017) Acid-base properties of tetrapyrrolineporphyrins. Deprotonation of octaethyltetrapyrrolineporphyrin in CH₂Cl₂, THF, DMSO and pyridine. The crucial role of water, *Dyes Pigm.*, 139, pp. 509-516. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.12.047.
12. **Pukhovskaya, S.G., Semeikin, A.S., Syrbu, S.A., Ivanova, Y.B. & Kruk, N.N.** (2019) Investigation of acidic and coordination properties of octabromo-substituted porphyrins in the system of 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene-acetonitrile, *Russ. J. Gen. Chem.*, 89 (6), pp. 1286-1296. DOI: 10.1134/S1070363219060252.
13. **Pukhovskaya, S.G., Nam, D.T., Semeikin, A.S., Syrbu, S.A., Ivanova, Y.B., Liulkovich, L.S. & Kruk, M.M.** (2017) Porphyrin acidity and metal ion coordination revisited: electronic substitution effects, *J. Incl. Phenomena and Macrocyclic Chem.*, 89(3-4), pp. 325-332. DOI: 10.1007/s10847-017-0758-9.
14. **Petrov, O.A.** (2021) Kinetic regularities of slow proton transfer from β -substituted porphyrins to organic bases, *Zhurn. Fizich. Khimii*, 95 (4), pp. 549-557 (in Russian).
15. **Berezin, D.B.** (2007) Criteria to estimate of the state of NH bonds in porphyrin molecules, *Koord. Khimiya*, 33(6), pp. 476-480 (in Russian).
16. **Berezin, D.B. & Berezin, B.D.** (2008) *Chemical processes with participation of biological and related compounds*. Leiden: Brill.
17. **Berezin, D.B. & Karimov, D.R.** (2009) Porphyrins and porphyrin analogs interactions with coordinating organic solvents, *Macroheterocycles*, 2(1), pp. 42-51.



18. Likhonina, A.E., Berezin, M.B., Krestyaninov, M.A. & Berezin, D.B. (2021) H-bonded molecular complexes of phenyl-substituted porphyrinoids with electron donors, *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologii*, 64(10), pp. 29-39. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6464 (in Russian).
19. Chirvony, V.S., Sazanovich, I.V., Galievsky, V.A., van Hoek, A., Schaafsma, T.J., Malinovskii, V.L. & Holten, D. (2001) Photophysical and structural properties of saddle-shaped free base porphyrins: evidence for an "orthogonal" dipole moment, *J. Phys. Chem.*, 105(32), pp. 7818-7829. DOI: 10.1021/JP010274O.
20. Senge, M.O. (2006) Exercises in molecular gymnastics – bending, stretching and twisting porphyrins, *Chem. Commun.*, pp. 243-256. DOI: 10.1039/b511389j.
21. Berezin, D.B., Karimov, D.R., Barannikov, V.P. & Semeikin, A.S. (2011) Investigation of the thermal stability of porphyrins with a chemically active NH bond and their associates with electron donor solvents, *Zhurn. Fizich. Khimii*, 85(12), pp. 2325-2330 (in Russian).
22. Berezin, D.B., Berezin, M.B. & Karimov, D.R. (2013) Peculiarities of solvation of meso-triphenylcorrole in organic solvents according to calorimetry data, *Zhurn. Fizich. Khimii*, 87(4), pp. 615-620 (in Russian).
23. Berezin, D.B. & Krest'yaninov, M.A. (2014) Structure of H-associates of porphyrins, inverted porphyrinoids and corroles with N,N-dimethylformamide, *Zhurn. Strukturn. Khimii*, 55(5), pp. 822-830 (in Russian).
24. Berezin, B.D. (1981) *Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines*. J. Wiley Publ.: New York-Toronto.
25. Ivanova, Y.B., Mamardashvili, N.Z., Koifman, O.I., Pukhovskaya, S.G. & Kruk, M.M. (2019) Rate-acidity hysteresis and enthalpy-entropy compensation upon metalloporphyrin formation: implication for the metal ion coordination mechanism, *J. Mol. Liq.*, 275, pp. 491-498. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2018.11.107.
26. Kruk, N.N., Pukhovskaya, S.G., Ivanova, Yu.B. & Koifman, O.I. (2020) Enthalpy-entropy compensation in metal ion coordination by porphyrins: generalization for free bases and doubly deprotonated macrocycles, *Izv. Akad. nauk. Seriya Khimich.*, 6, pp. 1072-1075 (in Russian).
27. Berezin, D.B., Bazlova, I.Yu., Malkova, O.V. & Andrianov, V.G. (2000) Effect of distortion and aromatization factors on the kinetics of complexation of tetrapyrrole macrocycles in acetonitrile, *Koord. Khimiya*, 26(4), pp. 315-319 (in Russian).
28. Karimov, D.R., Berezin, D.B. & Tomilova, I.K. (2020) Corroles as aromatic analogues of corrinoids and vitamin B12: synthesis, structural features and properties of macroheterocycles, prospects for the chemistry of corrole based materials, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 1(1), pp. 9-55. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_9 Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1> (in Russian).
29. Lavalley, D.K. (1987) *The chemistry and biochemistry of N-substituted porphyrins*. New York, N.Y.: VCH Publishers.
30. Berezin, D.B., Andrianov, V.G. & Semeikin, A.S. (1996) Manifestation of structural features of porphyrin molecules in their electronic absorption spectra, *Optika i Spektrosk.*, 80(4), pp. 618-626 (in Russian).
31. Burger, K. (1984) *Solvation, ionic reactions and complexation in non-aqueous media*. M.: Mir (in Russian).
32. Berezin, D.B., Zharnikova, N.V., Andrianov, V.G., Shatunov, P.A. & Semeikin, A.S. (2002) Processes of coordination of N-substituted porphyrins by simple and chelated zinc salts in DMSO, *Koord. Khimiya*, 28(5), pp. 348-355 (in Russian).
33. Berezin, D.B. & Toldina, O.V. (2002) Influence of a proton-donor solvent on the course of the reaction of complex formation of classical and non-classical porphyrins in a pyridine medium, *Zhurn. Neorganich. Khimii*, 47(12), pp. 2075-2081 (in Russian).
34. Berezin, D.B., Toldina, O.V. & Kumeev, R.S. (2004) Activation of NH bonds in tetrabenzoporphyrin molecules by electron donor solvents, *Zhurn. Fizich. Khimii*, 78(8), pp. 1427-1432 (in Russian).
35. Berezin, D.B., Makarov, V.V., Plotnikova, T.A., Kruchin, S.O., Kumeev, R.S., Romanenko, Yu.V., Khudyaeva, I.S. & Belykh, D.V. (2016) Spectral characteristics of methylpheophorbide a, chlorin e6 derivatives and their complexation with Cu(II): influence of structural fragments of molecules and the nature of the solvent, *Zhurn. Obshchey Khimii*, 86(7), pp. 1195-1202 (in Russian).
36. Sazanovich, I.V., van Hoek, A., Panarin, A.Yu., Bolotin, V.L., Semeikin, A.S., Berezin, D.B. & Chirvony, V.S. (2005) The photophysical and metal coordination properties of the N-CH₃ substituted porphyrins: H(NCH₃)TPP VS H(NCH₃)OEP, *J. Porph. Phthaloc*, 9(1), pp. 59-67.

Received 14.03.2022

Approved after reviewing 21.03.2022

Accepted 22.03.2022



Scientific article

UDC 677.027:677.047.6

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_123

PROMISING PREPARATIONS FOR ACARICIDE-REPELLENT FINISHING OF TEXTILE MATERIALS

O. I. Odintsova, A. A. Lipina

Olga I. Odintsova, Doctor of Technical Sciences, Professor, <https://orcid.org/0000-0001-5002-2601>

Anna A. Lipina, Candidate of Technical Sciences, <https://orcid.org/0000-0002-1259-9351> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, odolga@yandex.ru

Keywords: repellents, alpha-cypermethrin, microcapsules, polyelectrolytes, nanoemulsion

Abstract. The article considers the current state of the market for acaricidal repellents and the methods of human protection by these compounds. The authors give the description of acaricidal repellents of natural and synthetic origin. The work proposes the domestic pyrethroid as method for human protection against insects by encapsulating it in microcapsules and then applying to textile material. Also the work reviews domestic and foreign technologies for treating textile materials with acaricidal repellents.

For citation: Odintsova, O.I., & Anna A. Lipina (2022) Promising preparations for acaricide-repellent finishing of textile materials, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(1), pp. 123-130 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Introduction

An important task of modern textile production is to produce high-tech technical fabrics with innovative styles of finishes. These finishes are virulicide, antibacterial, acaricidal repellent and masking finishes with infra-red effect.

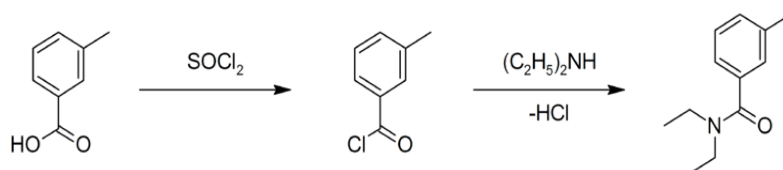
Clothing with an acaricidal repellent finish is important for professions such as geologists, oil workers and military personnel operating in forest areas. Protecting humans from mosquitoes and ixodid ticks (*Ixodidae*), carrying the tick-borne encephalitis virus, is urgent during the spring and summer. There are several ways to solve this problem. The first is to vaccinate the population, which can be complicated by allergic reactions; the second is to pollinate forests and parks with acaricides, which are quite toxic to the environment; the third way is to use special suits for mechanical and chemical protection of humans against insects. Both natural and synthetic repellents can be used for acaricide-repellent finishing of textiles.

Synthetic chemicals applying on human skin, clothing or other surfaces are called synthetic repellents. They prevent insects from entering the treated surface. The potential for contact with human skin is reduced by synthetic repellents feature to make the surface of the clothing unpleasant and unattractive to insects. Repellents also help prevent and control outbreaks of diseases transmitted by insects: malaria, *amarillic typhus amarillosis*, *Japanese encephalitis*, *Dengue Haemorrhagic Fever* (DHF), etc. The structure of repellents contains active groups, such



as the cyanogroup, which can repel insects by blocking their olfactory senses, which are responsible for detecting carbon dioxide and lactic acid produced by sweating [1].

One of the best known and most commonly used repellents is diethyltoluamide (DETA), which is a light oil-like liquid with a slight aromatic odour. It was developed for the US Army in 1946 to protect soldiers in regions with a high insect presence. In the USA it was registered for civilian use in 1957. Since 1965 it is on the market as part of repellents for individual use. The repellent effect when applied to the skin against mosquitoes lasts 10-12 hours and against blackfly up to 6 hours. When sprayed on clothing, the protective effect against mosquitoes can last up to 2-3 days, while application of 20-35% emulsion provides protection for 30 days. The synthesis of DETA follows a pattern:



Methatoluic acid is converted to chloranhydride by thionyl chloride/ After the chloranhydride treats with diethylamine produce the diethylamide of m-toluic acid – diethyltoluamide (Fig. 1) [2].

The toxicity of DETA to the environment and living organisms is limited, but it is known about its effects on the brain. Little information is available on the toxicity of DETA to aquatic invertebrates. The substance is unique in its ability to mask the sensory perception of lactic acid on the skin, making it unattractive to insects such as mosquitoes and ticks. The disadvantages of this compound are sharp odour, subchronic toxicity, mutagenicity, reproductive and neurological toxicity [3, 4].

N,N-diethylphenylacetamide (DEPA) is repellent for widespread use, too (Fig. 2). According to toxicological studies, DEPA does not cause skin irritation or photochemical reactions after short-term exposure to UV light, being a safer alternative to DETA [5].

One well-known synthetic insect repellent is picaridin (Fig. 3). Its protection time is identical to that of DETA at similar concentrations. Picaridin is recommended to be applied to human skin and/or clothing. It protects against mosquitoes, flies, ticks and fleas. The advantage of picaridin is absence of damage to plastics and synthetic fabrics.

The exact mechanism of action of picaridin is unknown. No dermal, organ-specific or reproductive toxicity at doses up to 200 mg/kg body weight was detected in animal studies, nor were any teratological, developmental or neoplastic abnormalities detected. The concentration of this substance determines the time of protection against insects. The concentrations of picaridin 7, 5, 10 and 15% are at the market. When

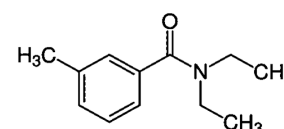


Fig. 1. Structural formula of DETA

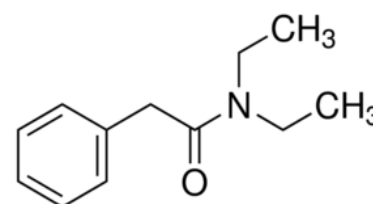


Fig. 2. Structural formula of N,N-diethylphenylacetamide

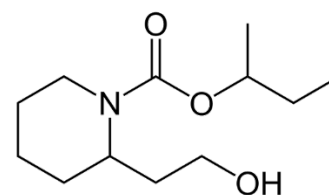


Fig. 3. Structural formula of picaridin



its concentration is increased from 7.5 to 15%, the protective time varies from 2 to 4 hours [6]. The disadvantage of this substance is its short protection time against insects.

Metoflutrín ("SumiVan") (2,3,5,6-tetrafluoro-4-(methoxymethyl)benzyl 2,2-dimethyl-3-(prop-1-en-1-yl)cyclopropane carboxylate (Fig. 4) can also be used as a repellent.

This substance is a volatile insecticide produced by Sumitomo Chemical LTD (Japan). It is characterized by high paralyzing activity for mosquitoes. It is available in forms of spirals, liquid fumigators, pepelators and dispensers [7, 8].

Methoflutrín has high repellent properties against the *Aedes albopictus* and the *Aedes taeniorhynchus* [9].

The disadvantage is high aqueous toxicity.

The major metabolites of methoflutrín were investigated using three different aquatic species - fish and algae: *Pimephales promelas*, *Daphnia magna* and *Pseudokirchneriella subcapitata*. The high toxicity has been detected for all metabolites [10], suggesting the substance is unsafe for the environment and humans.

The substance having the acute action against blood-sucking insects is Transfluthrin, 2,3,5,6-tetrafluorobenzyl (1R,3S)-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorovinyl)-cyclopropane carboxylate (Fig. 5) (Bayer, Germany). It causes paralysis of the insect in case of contact and fumigation. Also it has rapid action during contact and inhalation activity against mosquitoes, flies, cockroaches and whiteflies. It is an effector of presynaptic voltage-dependent sodium channels of nerve membranes, by mechanism of action, causing insects' knockdown effects.

Transfluthrin is used both alone and together with different pyrethroids in electrofumigators and products in aerosol packages to control flying insects. This substance, due to its increased volatility, can be used in antimoth plates [11, 12].

D-Empentrine ("Vaportrine") (Fig. 6) is a pesticide, an insecticide used to control flies and mosquitoes indoors. The Vaportrin is produced in the form of plates designed to protect fur, wool and wares from damage by keratophagous insects.

The substance is highly active, exceeding the effectiveness of pyrethroids such as, for example, allethrin by a factor of 2.5. The mechanism of this drug action is based on disruption of sodium ion metabolism, leading to the release of large quantities of acetylcholine as the nerve impulse passes through the synaptic cleft. In the Russian Federation such substances are on the market since 2004 in the form of plates and liquids for electrofumigators [13]. The disadvantage of this substance is the occurrence of allergic reactions in humans and animals.

The repellents described are used quite effectively abroad and in our country. However, the disadvantages of these substances, such as their short duration of action, high volatility, ability to cause adverse and allergic reactions in humans and animals, made scientists to look

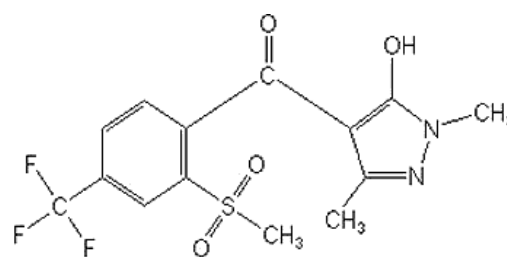


Fig. 4. Structural formula of metoflutrín

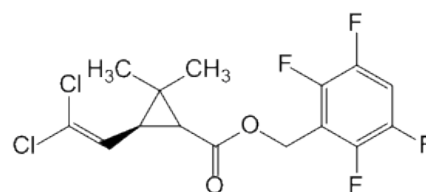


Fig. 5. Structural formula of transfluthrin

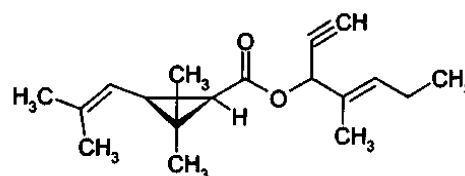


Fig. 6 Structural formula of D-Empentrine



for ways of replacement. In this respect, synthetic pyrethroids, which are analogues of natural fast evaporating pyrethrins, are significant.

Pyrethroids are synthetic insecticides analogous to natural ones, in particular *Pirethrum cinerariifolium* or *Tanacetum cinerariifolium* from Kenya, Rwanda, Ecuador and Tanzania [14]. Pyrethroids are optically active high boiling liquids, soluble in the most organic solvents, practically insoluble in water; easily oxidised in air and light. They are esters in their chemical nature.

First-generation pyrethroids include chrysanthemic acid esters (Fig. 7) [15].

These pyrethroids have high insecticidal activity. The disadvantages are their easy oxidation on natural light [16]. These substances are used in mosquito repellents and plates (Raptor, Fumitox, etc.) and in the form of sprays. The use of such pyrethroids by spraying may cause allergic reactions.

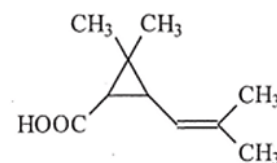


Fig. 7. Chrysanthemic acid formula

The second generation of pyrethroids developed in the 1960s and 1970s. They were already more stable to photo-oxidation (3-(2,2-dihalogenvinyl)-2,2-dimethylcyclopropane-carboxylic acid esters - permethrin, alpha-cypermethrin, deltamethrin (decamethrin, "decis") and fenvalerate, a pyrethroid that contains no cyclopropane ring [17]. These pyrethroids have a wide spectrum of action and are effective at very low consumption rates. These substances have a more powerful insecticidal effect and are used for the control of domestic insects and for the treatment of fabrics and packaging materials.

Third-generation pyrethroids are cyhalothrin, flucitrinate, fluvalinate, tralmethrin, cyfluthrin, fenprothrin, bifenthrin, cycloprothrin, and etofenprox. The most common is cyhalothrin (it is 2.5 times more active than deltamethrin). They are known to be highly effective against mites, while at the same time being toxic to bees, birds and fish [18, 19].

Nowadays, a second-generation pyrethroid - permethrin (antiparasitic agent: insecticidal, acaricidal, antipediculosis) is used as mosquito and tick repellents and for fabric repellent technology (Fig. 8) [20]. It has high protective efficacy against mosquitoes and flies [21].

The insects' knockdown effect requires direct contact of the substance and the insect. As a result there is a blockage of sodium channels, inhibition of acetylcholinesterase activity and paralysis of the insect. There were no teratogenic effects in animal studies [22].

Permethrin is actively used for repellent finishing of textiles abroad due to its multiple effects on insects (repellent, disorienting and lethal) [23]. The disadvantage is it can cause hyperactivity, aggressive behaviour and tremors of animals (24). There is a risk of an insect stinging a person before it dies. Fabric finishing technologies and permethrin-based products are expensive and imported

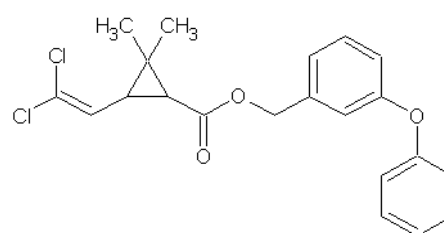


Fig. 8. Structural formula of permethrin

The most effective of the permethrins is alpha-cypermethrin [mixture of cypermethrin isomers (1:1): (S)- α -cyano-3-phenoxybenzyl ether of (1R)-cis-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylic acid and (R)- α -cyano-3-phenoxybenzyl ether of (1S)-cis-3-(2,2-



dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylic acid], which is used in agriculture and in private households medical and sanitary practice for disinsection.

Alpha-cypermethrin (ACP) is a white crystalline powder with a melting point of 78-81 °C, with density $d = 1.86 \text{ g/cm}^3$, a low-volatile substance (Fig. 9).

Alpha-cypermethrin (technical) was registered as an insecticidal substance for the production of insecticidal agents in 2002 (Protocol No 135 of 19-20 July 2002). It possesses high acaricidal activity. It is 28 times more active than permethrin, 2-5 times faster than cypermethrin, and causes ticks' knockdown effect [25].

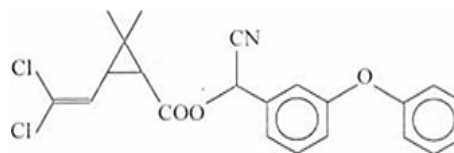


Fig. 9. Alpha-cypermethrin formula

The use of lotions, spirals, sprays containing chemicals such as DETA, permethrin, cypermethrin and alpha-cypermethrin leads to unavoidable contact of volatile organic substances and repellents with human respiratory tract, causing allergic reactions.

This problem can be solved by using textile materials treated with natural and synthetic repellents.

In order to obtain a stable acaricidal-repellent finish with prolonged release of alpha-cypermethrin it is necessary to use it in the form of microcapsule. The microencapsulation method allows keep the stability in contact with other substances, as well as light fastness and absence of side effects on the body [26-30].

Protective clothing should be comfortable and safe, with certificates of conformity and health and safety approvals [31, 32].

In order to achieve the maximum effect of human protection against blood-sucking insects, a specific model of anti-encephalitis clothing with a high degree of acaricidal protection by giving it an acaricidal-repellent finish is necessary.

Existing technologies for treatment of fabrics include spraying the preparation onto the fabric surface, the use of two-step technology developed by G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS) using diethyltoluamide as a repellent [33] and technology based on Sanitized AM 23-24 (by Clariant, Switzerland) [34]. Permethrin is also used in textiles at different stages of production: during fibre preparation, yarn preparation or at the final product stage [35].

These technologies are successful, but have disadvantages: the possible ingress of the substance into the human respiratory tract during spraying, the use of drugs that can cause side effects in humans (DETA), the need for complex sealed hardware design and volatile organic substances as solvents for repellents, the use of an expensive imported product based on permethrin (Sanitized AM 23-24).

We consider the process of combining the treatment of textile material with permethrin and MCT- β -CD cyclodextrins. The method is ecofriendly. Cotton fabric is treated separately with cyclodextrin and then a permethrin-based insect repellent. The treated fabric is stored in a hermetically sealed container [35]. This method of processing is effective, but costly and complex in terms of hardware.

In some cases, a method of applying the mosquito repellent N-N-diethylbenzamide to textile material by textile printing is used [36]. This method is promising, but there is insufficient evidence to support its effectiveness in production. Also we should take into account the



use of thermosetting resin precondensate for fixation of this substance on the textile material. The challenge of creating a sustainable acaricidal repellent finish is both in the rational choice of the least toxic to humans and the environment product, which terminates insects and fixes effective on the textile. The repellent release from the surface of the textile material must be prolonged over time and the effect of the finish must be washable.

Alpha-cypermethrin is suggested as the most effective acaricide with high insecticidal properties. Also it is relatively harmless for humans and animals and inexpensive. The encapsulation of alpha-cypermethrin provides stability in possible contact with other chemicals, light fastness and safety for humans [37].

Department of Chemical Technology of Fibre Materials of Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo, Russia) in cooperation with the company SPECIAL TEXTIL Association (Shuya, Russia) developed a technology for the acaricidal and repellent treatment of textile materials with a preparation based on alpha-cypermethrin. The product is a dispersion containing microcapsules composed of a core with alpha-cypermethrin dissolved in a non-toxic oil solvent (oxyethylated rapeseed oil) and a shell formed from oppositely charged cationic and anionic polyelectrolytes and surfactants. The textile material is treated with the obtained microcapsule dispersion, followed by convection drying and layer-by-layer immobilisation of the capsules on the textile material using differentially charged cationic and anionic polyelectrolytes or the fixative "Texoklen BZU-M", followed by contact drying.

The fabric samples are used to make "Barrier-Insecto" protective clothing with additional mechanical protection in the form of tick traps. The technology developed was successfully tested by production. The clothing provides high protection against ticks (98.2%, with a regulatory value of at least 98%), and 97.5% against blackfly with a regulatory value of at least 95%) [32, 38-40].

Conclusions

The paper reviewed a wide range of acaricidal repellents and methods of protecting humans from insects. It also analysed the methods of imparting acaricidal-repellent properties to textile materials and considered the advantages and disadvantages of existing fabric finishing technologies. The authors proposed the technology of acaricide-repellent finishing of textile materials based on microencapsulated alpha-cypermethrin. This technology is successfully implemented in the production of the "SPECIAL TEXTILE Association" (Shuya, Russia).

References

1. **Singh, D. & Singh, A.K.** (1991) Repellent and insecticidal properties of essential oils against housefly, *Musca domestica* L., *Int. J. of Tropical Insect Science*, 12(4), pp. 487-491. DOI: 10.1017/S1742758400011401
2. **Seo, J., Lee, Y.G., Kim S.D. et al.** (2005) Biodegradation of the Insecticide N,N-Diethyl-m-Toluamide by Fungi: Identification and Toxicity of Metabolites, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48(3), pp. 323-328. DOI: 10.1007/s00244-004-0029-9
3. **Benelli, G., Caselli, A. & Canale, A.** (2017) Nanoparticles for mosquito control: Challenges and constraints, *Journal of King Saud University-Science*, 29(4), pp. 424-435. DOI: 10.1016/j.jksus.2016.08.006
4. **Bonizzoni, M., Gasperi, G., Chen, X. & James A.** (2013) The invasive mosquito species *Aedes albopictus*: current knowledge and future perspectives, *Trends Parasitol*, 29(9), pp. 460-468. DOI: 10.1016/j.pt.2013.07.003



5. **Brown, M. & Hebert, A.** (1997) Insect repellents: an overview, *J. Am Acad. Dermatol.*, 36, pp. 243-249. DOI: 10.1016/s0190-9622(97)70289
6. Picaridine - a new insect repellent (2005) *Med. Lett.*, 47, pp. 46-47.
7. **Eremina, O.Y., Ibragimkhalilova, I.V. & Bendrysheva, S.N.** (2012) Study of contact and fumigation action of volatile pyrethroids on houseflies, *Pest-menedzhment*, 84(4), pp. 27-33 (in Russian).
8. **Bakanova, E.I.** (2010) Insecticides against keratophage moths: analysis of assortment by preparative forms, active substances, manufacturers for the period from 2003 to 2009, *Pest-menedzhment*. (4), pp. 34-40 (in Russian).
9. **Xue, R.D., Qualls, W.A., Smith, M.L., Gaines, M.K., Weaver, J.H. & Debboun, M.** (2012) Field evaluation of the off clip-on mosquito repellent (m etofluthrin) against *Aedes albopictus* and *Aedes taeniorhynchus* (Diptera: Culicidae) in northeastern Florida, *Med. Entomol. Journal*, 49(3), pp. 652-655. DOI: 10.1603/me10227
10. **Sugano, M. & Ishiwatari, T.** (2012) The biological activity of a novel pyrethroid: metofluthrin, *Top. Curr. Chem.*, 314, pp. 203-220. DOI: 10.1007/128_2011_259
11. **Nazimek, T., Wasak, M., Zgrajka, W. & Turski, W. A.** (2011) Content of transfluthrin in indoor air during the use of electro-vaporizers, *Ann. Agr. and Environ. Med.: AAEM*, 18(1), pp. 85-88.
12. **Yokohira, M., Arnold, L.L., Lautraite, S., Sheets, L., Wason, S., Stahl, B., Eigenberg, D., Pennington, K.L., Kakiuchi-Kiyota, S. & Cohen, S.M.** (2011) The effects of oral treatment with transfluthrin on the urothelium of rats and its metabolite, tetrafluorobenzoic acid on urothelial cells in vitro, *Food and Chem. Toxicol.*, 49(6), pp. 1215-1223. DOI: 10.1016/j.fct.2011.02.022
13. **Kostina, M.N., Maltseva, M.M., Novikova, E.A., Rysina, T.Z. & Luboshnikova, V.M.** (2007) Electrofumigating agents against flies based on vaportrin, *RET-info*, (1), pp. 38-42 (in Russian).
14. **Melnikov, N.N. & Shvetsova-Shilovskaya, K.D.** (1955) Synthesis of pyrethrin-type insecticides, *Khimicheskaya promyshlennost'*, (3), pp. 50-61 (in Russian).
15. **Tkachev, A.V.** (2004) Pyrethroid insecticides - analogues of natural plant protective substances, *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurn.*, 8(2), pp. 56-57 (in Russian).
16. **Naumann, K.** (1990) Synthetic Pyrethroid Insecticides: Chemistry and Patents. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. DOI: 10.1007/978-3-642-74852-3
17. **Kokshareva, N.V., Vekovshina, S.V., Shushurina, N.A. & Krivenchuk, V.E.** (2000) Synthetic pyrethroids: mechanism of neurotoxic action, search of means of treatment of acute poisonings, *Sovremennye problemy toksikologii*, (3), pp. 21-25 (in Russian).
18. **Popova, L.M.** (2009) Chemical means of plant protection: textbook. SPb.: SPbGTURP (in Russian).
19. **Belov, D.A.** (2003) Chemical methods and means of plant protection in forestry and landscaping: textbook. M.: MGU (in Russian).
20. **Katz, T.M., Miller, J.H. & Hebert, A.A.** (2008) Insect repellents: historical perspectives and new developments, *J. Am. Acad. Dermatol.*, 58(5), pp. 865-871. DOI: 10.1016/j.jaad.2007.10.005
21. **Goodyer, L.I., Croft, A.M., Frances, S.P., Hill, N., Moore, S., Sangoro, O. & Debboun, M.** (2010) Expert review of the evidence base for arthropod bite avoidance, *J. Travel Med.*, 17(3), pp. 182-192. DOI:10.1111/j.1708-8305.2010.00402.x
22. **Zinchenko, V.A.** (2005) Chemical protection of plants: means, technology and ecological safety. M.: KolosS (in Russian).
23. **Razuvaev, A.V.** Mosquitoes? No, thank you! (2012) *Khimiya i zhizn'*, (5). URL: <https://hij.ru/read/issues/2012/may/1023/> (in Russian).
24. **Ivanov, A.V., Boev, Y.G., Egorov, V.I. & Galyautdinova, G.G.** (2004) Synthetic pyrethroids: danger, prevention and treatment of animal poisoning, *Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. «Sostoyanie i problemy veterinarnoj sanitarii, gigieny i ekologii v zhivotnovodstve»*. *Cheboksary, 1 yanvarya – 31 dekabrya 2004 g.* Cheboksary: Chuvash State Agrarian Academy (in Russian).
25. **Kasparov, V.A. & Promonenkov, V.K.** (1990) Application of pesticides abroad. M.: Agropromizdat (in Russian).
26. **Mayya, S., Schoeler, B. & Caruso, F.** (2003) Preparation and organisation of nanoscale polyelectrolyte-coated gold nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.*, 13(3), pp. 183-188. DOI: 10.1002/adfm.200390028



27. Möhwald, H., Lichtenfeld, H., Moya, S. et al. (2001) From polymeric films to nanocapsules, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 132, pp. 485-490. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)82136-4
28. Sukhorukov, G.B., Donath, E., Moya, S., Susha, A.S., Voigt, A., Hartmann, J. & Möhwald, H. (2000) Microencapsulation by means of step-wise adsorption of polyelectrolytes, *Journal of Microencapsulation*, 17(2), pp. 177-185. <https://doi.org/10.1080/026520400288418>
29. Odintsova, O.I., Prokhorova, A.A. (Lipina, A.A.), Vladimirtseva, E.L. & Petrova, L.S. (2017) Using the method of microemulsion encapsulation to impart acaricide properties to textile materials, *Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti*, 367(1), pp. 332-336 (in Russian).
30. Lipina, A.A., Odintsova, O.I., Antonova, A.S. & Noskova, Yu.V. (2019) Assessment of nanodisperse state and aggregative stability of experimental samples of encapsulated acaricide-repellent substances, *Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti*, 383(5), pp. 130-135 (in Russian).
31. Demchenko, I.V. (2015) Special types of finishes and their influence on properties of textile materials for special clothing, *Innovacionnye tekhnologii v sfere servisa i dizajna: sb. st. II Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. Samarskij gos. arhitekturno-stroitel. un-t.* Samara: Samara State University of Architecture and Civil Engineering, pp. 41-44 (in Russian).
32. Korolev, S.V., Odintsova, O.I., Lipina, A.A., Chernova, E.N. & Korolev, D.S. (2019) Development of technology of acaricide-repellent finishing of textile materials and its successful implementation in production of innovative enterprise "Association "SPECIAL TEXTILE", *Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti*, 384(6), pp. 55-61 (in Russian).
33. Moryganov, A.P., Kolomeitseva, E.A. & Koksharov, S.A. (2004) Resource-saving technologies for polyfunctional finishing of technical textiles, *Tekstil'naya khimiya*, (1), pp. 23-33 (in Russian).
34. Razuvaev, A.V. (2010) Repellent preparation Sanitized AM 23-24 against blood-sucking insects for finishing of textile materials and its supplier KorkhimKolor CJSC, *Tekstil'naya promyshlennost'*, (5), pp. 42-43. URL: <https://rucont.ru/efd/146213> (accessed: 23.03.2022) (in Russian).
35. Shahba, A.F., Halawa, O., Ragaie, M. & Hashem, M. (2011) Development of Longer-Lasting Insect Repellence Cellulosic Based Curtain Fabrics, *Materials Sciences and Applications*, 2(3), pp. 200-208. DOI: 10.4236/msa.2011.23025
36. Tseghai, G.B. (2016) Mosquito Repellent Finish of Cotton Fabric by Extracting Castor Oil, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 7(5), pp. 873-878.
37. Odintsova, O.I. & Prokhorova, A.A. (Lipina, A.A.) (2017) The development of textile materials repellent finishing technology, *Fizika voloknistykh materialov: struktura, svojstva, naukoemkie tekhnologii i materialy (SMARTEX)*, (1), pp. 18-23 (in Russian).
38. Lipina, A.A., Odintsova, O.I. & Avakova, E.O. (2018) Development of a new way of repellent finishing of textile materials, *Sbornik materialov konf. "Innovacionnoe razvitie legkoj promyshlennosti"*, Kazan', KNITU. Kazan: KNITU, pp. 31-34 (in Russian).
39. Lipina, A.A., Esina, O.A., Smirnova, A.S. & Odintsova, O.I. (2019) Optimization of microcapsule immobilization conditions on textile materials, *Fizika voloknistykh materialov: struktura, svojstva, naukoemkie tekhnologii i materialy (SMARTEX)*, (1-2), pp. 110-113 (in Russian).
40. Lipina, A.A., Odintsova, O.I., Esina, O.A. & Antonova, A.S. (2019) Application of method of microencapsulation of acaricide-repellent substances for creation of protective overalls, *Sbornik materialov III Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Sovremennye pozharobezopasnye materialy i tekhnologii"*, posvyashchennoj 370-j godovshchine pozharnoj ohrany Rossii. Ivanovo: FGBOU VPO "IFRA GFS MES of Russia", pp. 107-110 (in Russian).

Received 02.03.2022

Approved 16.03.2022

Accepted 21.03.2022



Scientific article

UDC 547.859+547.814.1

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_131

DIASTEREOMERIC COMPOSITION OF THE REACTION OF THE FORMATION OF HEXAHYDRO-5H-CHROMENO[4,3-D]PYRIMIDIN-5-ONES

S.I. Filimonov, E.S. Makarova, J.V. Chirkova, M.V. Kabanova

Sergey I. Filimonov, Doctor of Chemical Sciences, Professor; Elena S. Makarova, Assistant, Postgraduate; Zhanna V. Chirkova, Doctor of Chemistry, Professor; Maria V. Kabanova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, filimonov@ystu.ru, makarovaes@ystu.ru, chirko-vazhv@ystu.ru, mariya_vk02@mail.ru

Keywords:

2-thio-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidine-ones, acid-catalyzed condensation, monitoring

Abstract. The paper dwells on the formation and accumulation patterns of diastereomeric 2-thio-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-ones resulting from the acid-catalyzed condensation of dihydropyrimidin-2-thions with resorcinols.

For citation:

Filimonov, S.I., Makarova, E.S., Chirkova, J.V. & Kabanova, M.V. (2022) Diastereomeric composition of the reaction of the formation of hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-ones, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(1), pp. 131-138 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Introduction

Chemists are interested in nitrogen-containing heterocyclic systems of various structures [1-3]. Pyrimidine-2-ones(thions) are the important heterocyclic system, through the modification of which new biologically active substances are developed [4-6]. Chromanes are also the important classes of oxygen-containing heterocyclic systems and play a major role in the metabolism of various plants, microorganisms, animals and humans [7-9].

The obtaining of dihydro-1H-chromeno[4,3-d] pyrimidine derivatives is in the focus because heterocycles based on the combination of dihydropyrimidine and chromane moieties exhibit diverse biological activities such as antifungal, antibacterial and anticancer as well as being anticoagulant, vasodilator and antianaphylactic agents [10-13].

Earlier for synthesis of substituted 2-thio-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidine-5-ones we developed condensation of dihydropyrimidine-2-thions with 1,3-benzotriazoles [14]. As a result of this reaction we obtained two diastereomers which have not been examined in previous publications.

The aim of the work is the optimization of the (4R*, 4aS*, 10bR*)/(4R*, 4aS*, 10bS*) of diastereomers replaced by 2-thio-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidine-5-



ones synthesis method based on monitoring of the reaction proceeding by NMR ^1H spectroscopy.

The difficulty in determining the best reaction conditions, as shown earlier, lies in the fact that the formation of the target diastereomers is accompanied by a degradation process [14]. Therefore, the reaction is not always carried out until the complete exhaustion of the starting components, which results with a satisfactory yield of the target products. There is often a significant change in the diastereomeric composition of the products. Thus, it was experimentally proved that when the reaction is carried out for 6-8 hours, the $(4R^*, 4aS^*, 10bR^*)$ -diastereomer dominates, while when the reaction is continued for more than 10-12 hours, on the contrary, the $(4R^*, 4aS^*, 10bS^*)$ -diastereomer dominates.

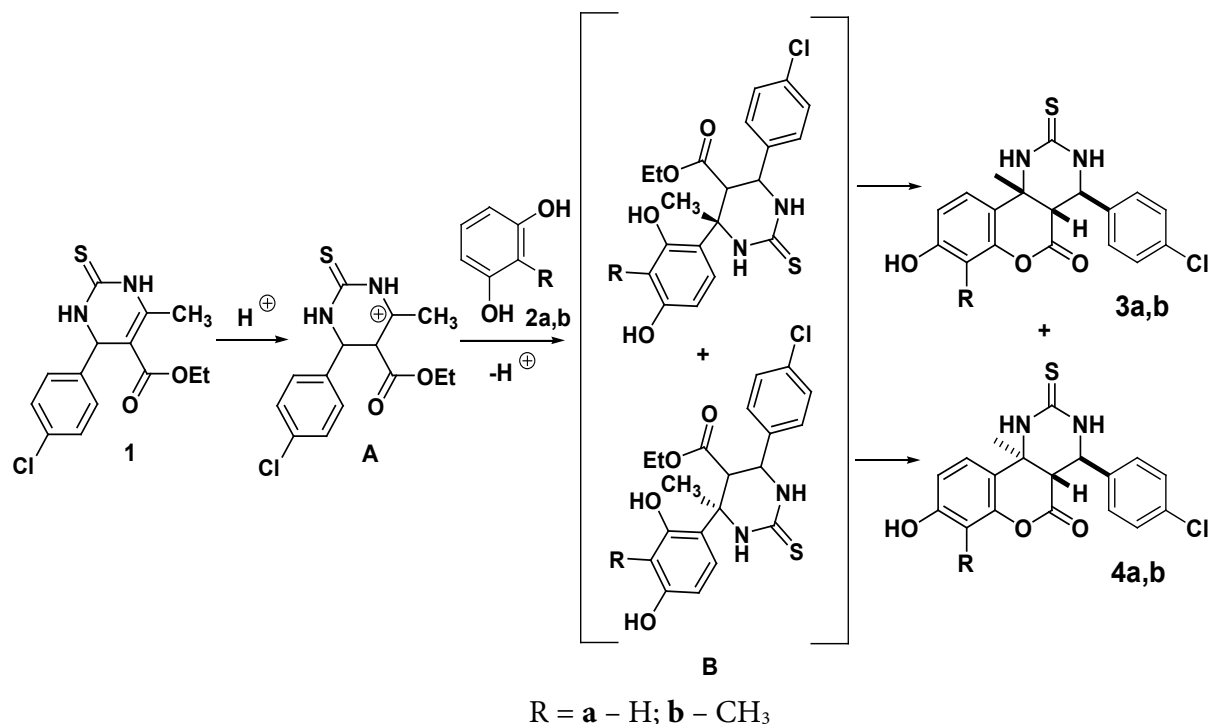


Fig.1

The formation of two diastereomers is determined by a possible reaction mechanism (Fig. 1) by protonation at the double bond occurring to form the most stable pyrimidine **A** ion. Electrophilic addition of **A** to resorcinol produces two intermediate isomers **B**, in which the methyl substituent takes an axial or equatorial position. Intramolecular esterification occurs under reaction conditions, leading to the corresponding chromane cycles. The formation of two diastereomers upon addition of dihydropyrimidines to resorcinol was shown previously [14].

To understand the dynamics of diastereomer formation and accumulation, the reaction was monitored using dihydropyrimidine **1** condensation with resorcinol **2a,b** as a model synthesis one (see Fig. 1). The choice of chlorinated derivative was made in accordance with those compounds were almost always separated as one $(4R^*, 4a S^*, 10b R)$ -diastereomer. But the diastereomer $(4R^*, 4aS^*, 10bS^*)$ - was only detected in trace amounts.

After dissolution of the starting compounds, samples of the reaction mixture were taken after 0.5-1 hours and treated with water only, without further cleaning of the resulting sludge. The analysis of the reaction products using ^1H NMR spectroscopy showed the prevalence of the signals of the starting pyrimidination **1** and the corresponding diastereomers **3a** and **4a** (Fig. 2, 3).

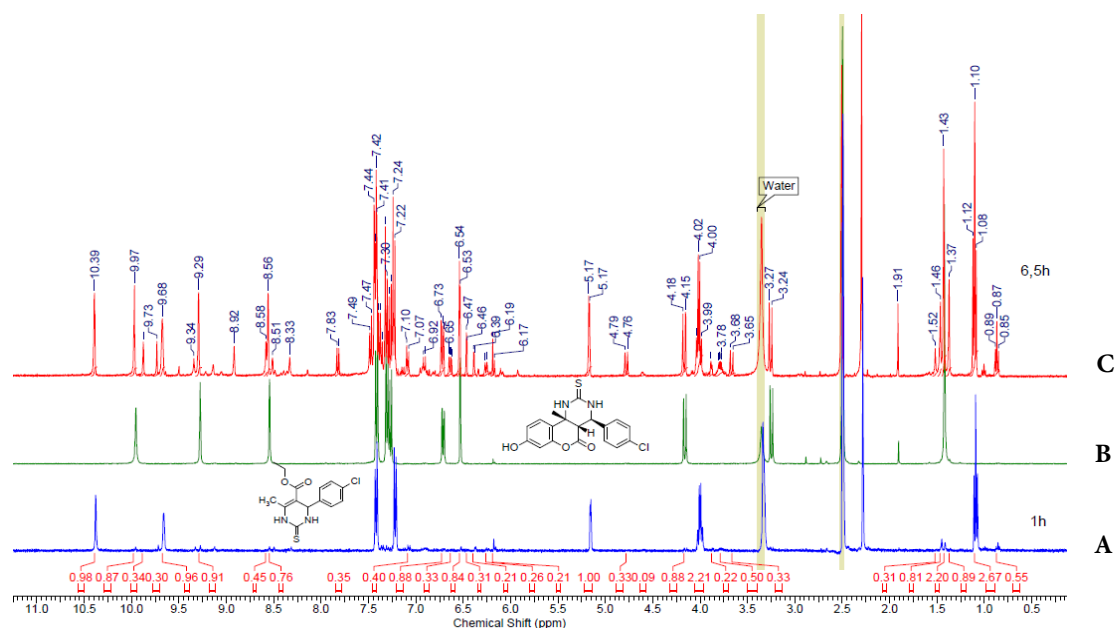


Fig. 2. Comparison of the ^1H NMR spectra of the preparation of 3,4a: **A** - almost pure initial ethyl 4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-2-thiopyrimidine-5-carboxylate **1** (after 1 hour); **B**, pure $(4R^*,4aS^*,10bR^*)$ -8-hydroxy-10b-methyl-2-thio-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-one **3a**; **C**, reaction mixture after 6.5 hours

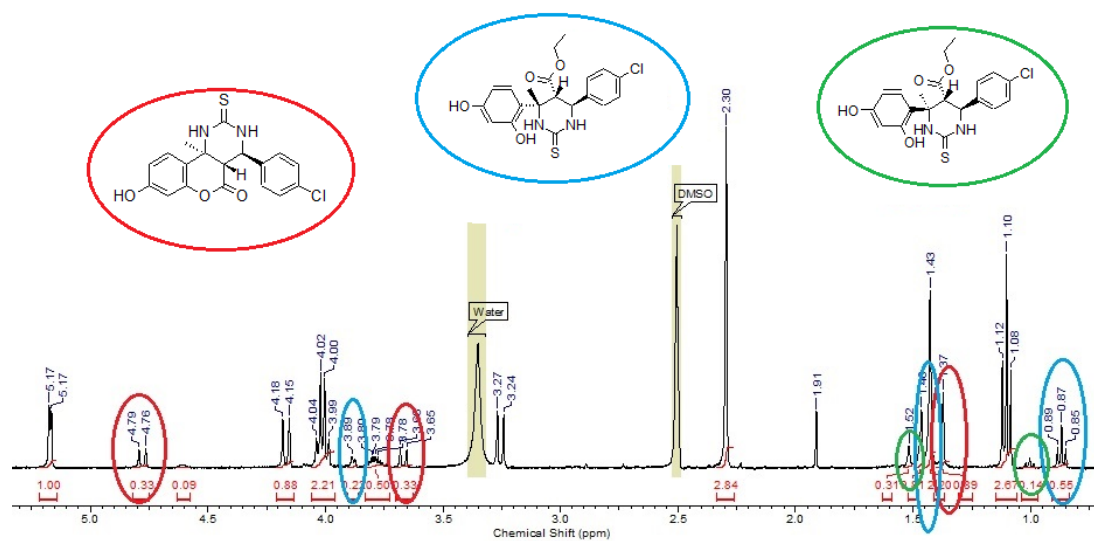


Fig. 3. Fragment of the spectrum of the reaction mixture after 6.5 h when 3,4a was obtained: **red** colored signals $(4R^*,4aS^*,10bS^*)$ -8-hydroxy-10b-methyl-2-thio-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-one **3a**; **blue** - ethyl $(4R^*,5S^*,6R^*)$ -6-(4-chlorophenyl)-hexahydro-4-(2,4-dihydroxyphenyl)-4-methyl-2-thiopyrimidine-5-carboxylate; **green** - ethyl $(4S^*,5S^*,6R^*)$ -6-(4-chlorophenyl)-hexahydro-4-(2,4-dihydroxyphenyl)-4-methyl-2-thiopyrimidine-5-carboxylate.

There is probably a general relationship of **3a/4a** ($4R^*, 4aS^*, 10bR^*$)/($4R^*, 4aS^*, 10bS^*$) diastereomer formation with the resorcinol fragment in the ratio 3:1. In addition, a detailed analysis of the reaction mixture after 6.5 h reveals the presence of intermediates fixed at about 15 and 5% respectively, making it impossible to determine their spectral characteristics accurately. Nevertheless, by the chemical shifts of the 4-methyl groups as well as the ester group could be suggested the determination of the ratio of the target products by the dominant formation of the intermediate ethyl $(4R^*, 5S^*, 6R^*)$ -6-(4-chlorophenyl)-hexahydro-4-(2,4-



dihydroxyphenyl)-4-methyl-2-thiopyrimidine-5-carboxylate as compared to the (4*S*^{*}, 5*S*^{*}, 6*R*^{*})-diastereomer, at the same ratio of 3:1. The accumulation of (4*R*^{*}, 4*aS*^{*}, 10*bS*^{*})-chromanes in large quantities is due to the intermediate separation of the dominant isomer, which is less soluble in acetic acid and an artificial ratio shift of the (4*R*^{*}, 4*aS*^{*}, 10*bS*^{*})-diastereomer. Also there may be a different resistance of the diastereomers to degradation under reaction conditions, which will also affect the diastereomer ratio, especially during prolonged heating.

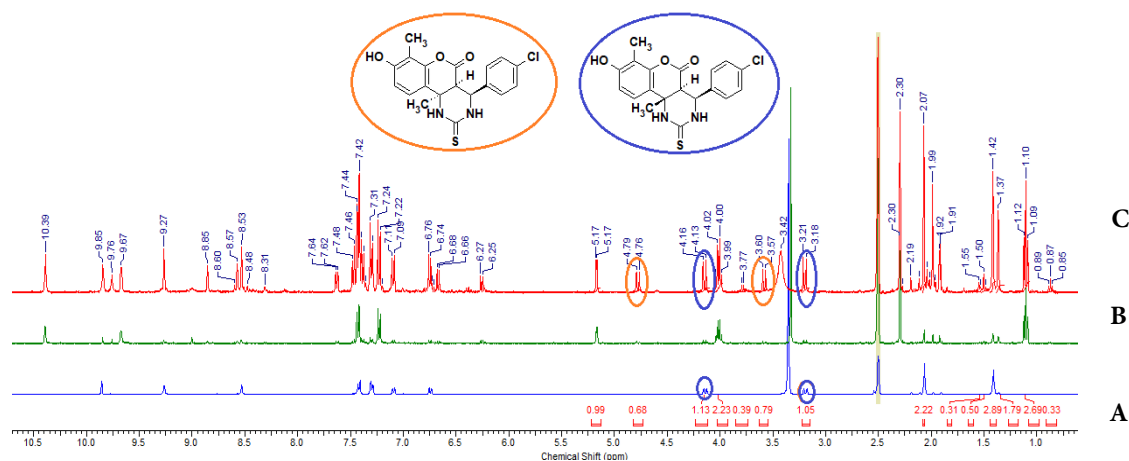


Fig. 4. Comparison of ¹H NMR spectra of 3,4b: **A** – pure (4*R*^{*},4*aS*^{*},10*bR*^{*})-8-hydroxy-7, 10b-dimethyl-2-thio-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5*H*-chromeno[4,3-*d*]pyrimidin-5-one **3b**; **B** - practically pure starting ethyl 4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-2-thiopyrimidine-5-carboxylate **1** (after 1 hour); **C** - reaction mixture after 8 hours

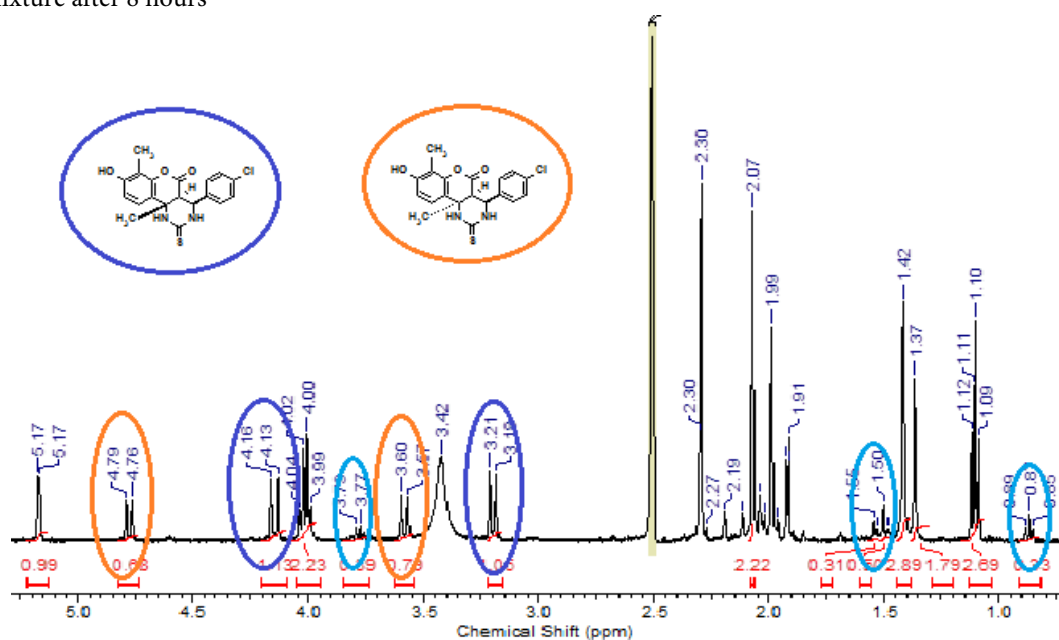


Fig. 5. Fragment of NMR spectra of the reaction mixture after 8 hours when 3,4b was obtained: **blue** colored signals (4*R*^{*},4*aS*^{*},10*bR*^{*})-8-hydroxy-7,10b-dimethyl-2-thio-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5*H*-chromeno[4,3-*d*]pyrimidin-5-one **3b** ; **orange** (4*R*^{*},4*aS*^{*},10*bSR*^{*})-8-hydroxy-7,10b-dimethyl-2-thio-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5*H*-chromeno[4,3-*d*]pyrimidin-5-one **4b**; **blue** - intermediate products

A similar dependence of product accumulation is observed in the case of 2-methylresorcinol. However, target products **3b** and **4b** are accumulated at a ratio of 2:1, while intermediates **B** are only recorded in trace amounts, and it is difficult to clearly determine their ratio (Fig. 4, 5).



To determine the graphical dependence of the diastereomer accumulation, the hydrogen atom signal (doublet at 5.17 ppm) at the aromatic substituent of the starting dihydropyrimidinedione **1** was chosen as a marker signal; its integral was equalled to 1 and the diastereomers **3** and **4** were determined by it. The ratio of diastereomers **3a/4a** was found as 3:1 and that of diastereomers **3b/4b** as 2:1. This relationship remained for a long time without significant changings (Table 1, Fig. 6).

Table 1. Values of product proton peaks integrals in ^1H NMR spectra

Time, hours	Signal intensity			
	3a	4a	3b	4b
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,00	0,02	0,00	0,01	0,00
2,00	0,05	0,01	0,03	0,01
3,00	0,12	0,04	0,06	0,03
3,50	0,18	0,06	0,08	0,05
4,50	0,35	0,14	0,14	0,07
5,00	0,41	0,15	0,17	0,08
5,50	0,45	0,18	0,18	0,10
6,00	0,69	0,25	0,28	0,14
6,50	0,87	0,31	0,30	0,17
7,00	1,62	0,58	0,51	0,27
7,50	2,41	0,91	0,68	0,40
8,00	7,00	2,30	1,13	0,65

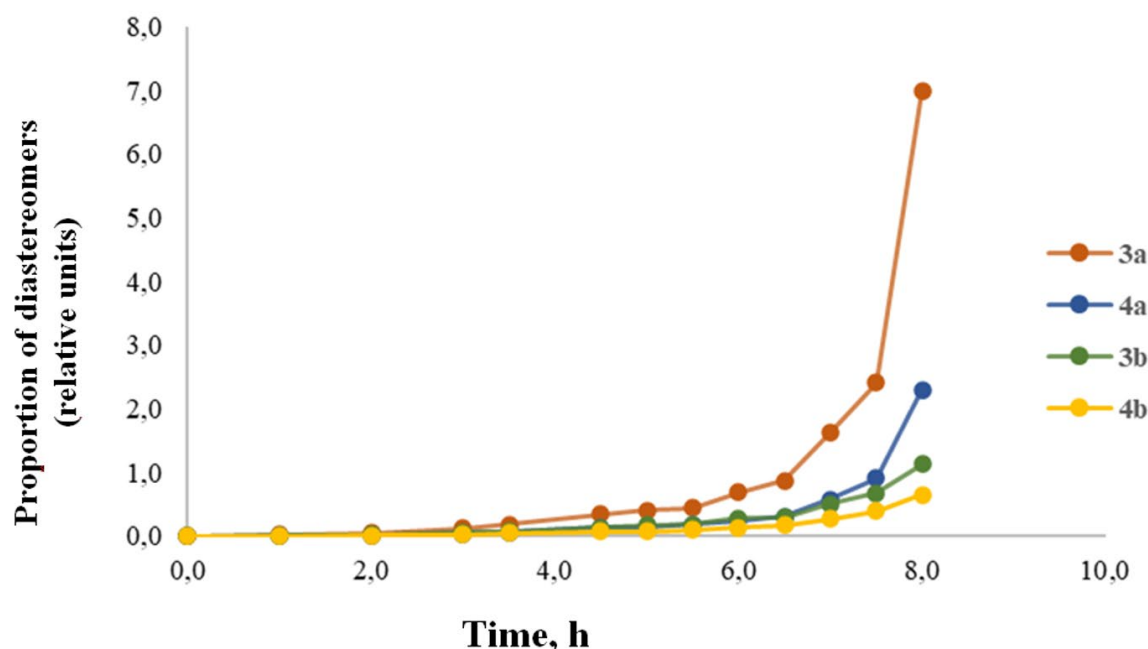


Fig. 6. Graph of the accumulation of diastereomers 3 and 4

Despite the different dynamics of the product accumulation, it was not possible to isolate pure diastereomer **4a** due to its good solubility in the most solvents. However, when the reaction was carried out with 2-methylresorcinol (a less soluble compound), with increasing of synthesis time it was possible to fix the second diastereomer **4b** as an impurity up to 20-40 %.



Experimental part

We recorded IR spectra in reflected light on a Fourier Transform Infrared Spectrum Two PerkinElmer spectrometer at 700-4000 cm^{-1} . NMR spectra were registered on the apparatus Bruker DRX-400 for solutions in DMSO- d_6 at 30 °C. Solvent residual proton signals in ^1H NMR ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ ppm) or in ^{13}C ($\delta_{\text{C}} 39.5$ ppm) were the reference for the chemical shift readout, tetramethylsilane signal was used as the marker (N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow). Mass spectra were recorded on a FINNIGAN MAT.IN-COS 50 chromat-mass spectrometer at an ionisation voltage of 70 eV and an ionisation chamber temperature of 100-220 °C (N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow). Elemental analysis was carried out in the analytical laboratory of INEOS RAS (A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow) on a PerkinElmer 2400. The melting point was determined by Büchi M-560 melting point and boiling point apparatus.

A mixture of pyrimidintione **1** (1 mmol), 1,3-benzenediol **2a,b** (1.1 mmol), AcOH (2 ml) and MeSO_3H 0.040 ml ($6.16 \cdot 10^{-4}$ M) was stirred at 100 °C for 4-12 h. The precipitate was filtered from the hot solution and recrystallised from EtOH. A mixture of diastereomers **3a,b** and **4a,b** was obtained and air-dried.

To obtain pure compounds **3a,b** we added 0.020 mL MeSO_3H ($3.08 \cdot 10^{-4}$ M) to 1 mL AcOH (0.001 mol) of mixture of diastereomers **3a,b** and **4a,b** and stirred at 100 °C for 20-40 min. The resulting substance was filtered from the hot solution, washed with EtOH and air-dried.

(4R*,4aS*,10bR*)-8-hydroxy-7,10b-dimethyl-2-thio-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-one (3a) Yield 270 mg (72%), m.p. 292–294 °C. NMR ^1H (400 MHz, δ , ppm, J/Hz): 1.42 (s, 3H, Me), 3.18 (d, $^3J = 10.8$, 1H, H-4a), 4.07 (d, $^3J = 10.8$, 1H, H-4), 6.52 (d, $^4J = 2.5$, 1H, H-7), 6.71 (dd, $^3J = 8.3$, $^4J = 2.5$, 1H, H-9), 6.89 (d, $^3J = 8.8$, 2H, H-3',5'), 7.17 (d, $^3J = 8.8$, 2H, H-2',6'), 7.27 (d, $J = 8.3$, 1H, H-10), 8.37 (s, 1H, 3-NH), 9.21 (s, 1H, 1-NH), 9.94 (s, 1H, OH). NMR ^{13}C (100 MHz, δ , ppm): 27.50, 50.65, 53.44, 53.72, 103.56, 112.53, 119.22, 126.56, 128.32 (2 C), 129.51 (2 C), 132.96, 136.94, 148.16, 158.40, 165.22, 175.84. IR spectrum (ν/cm^{-1} , vaseline oil): 3367, 3192, 1773, 1620, 1216, 1146. Mass spectrum (EI, 70 eV), m/z (I_{ratio} , (%)): 376 (6), 374 (17), 237 (12), 177 (88), 148 (49), 139 (100), 102 (24), 77 (32).

(4R*,4aS*,10bS*)-8-hydroxy-7,10b-dimethyl-2-thio-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-one (4a). NMR ^1H (400 MHz, δ , ppm, J/Hz): 1.37 (s, 3H, Me), 3.67 (d, $^3J = 10.8$, 1H, H-4a), 4.78 (d, $^3J = 10.8$, 1H, H-4), 6.46 (d, $^4J = 2.5$, 1H, H-7), 6.64 (dd, $^3J = 8.3$, $^4J = 2.5$, 1H, H-9), 7.38 d, $^3J = 8.8$, 2H, H-3',5'), 7.48 (d, $^3J = 8.8$, 2H, H-2',6'), 7.82 (d, $J = 8.3$, 1H, H-10), 8.92 (s, 1H, 3-NH), 9.73 (s, 1H, 1-NH), 9.87 (s, 1H, OH). Found (%): C, 57.46; H, 4.01; N, 7.45. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$. Calculated (%): C, 57.68; H, 4.03; N, 7.47.

(4R*,4aS*,10bR*)-8-hydroxy-7,10b-dimethyl-2-thio-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-one (3b) Yield 245 mg (62 %), m.p. 320–322 °C, NMR ^1H (400 MHz, δ , ppm, J/Hz): 1.41 (s, 3H, 10b-Me), 2.06 (s, 3H, 7-Me), 3.19 (d, $J = 10.8$, 1H, H-4a), 4.14 (d, $J = 10.8$, 1H, H-4), 6.74 (d, $J = 8.5$, 1H, H-9), 7.09 (d, $J = 8.5$,



1H, H-10), 7.30 (d, $J = 8.1$, 2H, H-3',5'), 7.42 (d, $J = 8.1$, 2H, H-2',6'), 8.53 (s, 1H, 3-NH), 9.26 (s, 1H, 1-NH), 9.85 (s, 1H, OH). NMR ^{13}C (100 MHz, δ , ppm): 8.47, 27.41, 50.57, 53.63, 53.67, 111.33, 112.26, 119.29, 122.74, 128.35 (2 C), 129.47 (2 C), 132.93, 137.13, 146.38, 156.17, 165.28, 175.85. IR spectrum (ν/cm^{-1} , vaseline oil): 3366, 3184, 1773, 1615, 1601, 1216, 1075. Mass spectrum (EI, 70 eV), m/z (I_{ratio} , (%)): 390 (8), 388 (25), 237 (19), 199 (17), 191 (67), 165 (25), 162 (49), 140 (96), 138 (100), 11 (20), 102 (39), 77 (70). Found (%): C, 58.73; H, 4.39; N, 7.17. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$. Calculated (%): C, 58.68; H, 4.41; N, 7.20.

(4R*,4aS*,10bS*)-8-hydroxy-7,10b-dimethyl-2-thio-4-(4-chlorophenyl)-1,2,3,4,4a,10b-hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-one (4b) NMR ^1H (400 MHz, δ , ppm, J/Hz): 1.36 (s, 3H, 10b-Me), 1.98 (s, 3H, 7-Me), 3.57 (d, $J = 11.0$, 1H, H-4a), 4.77 (d, $J = 11.0$, 1H, H-4), 6.66 (d, $J = 8.5$, 1H, H-9), 7.38 (d, $J = 8.1$, 2H, H-3',5'), 7.47 (d, $J = 8.1$, 2H, H-2',6'), 7.62 (d, $J = 8.5$, 1H, H-10), 8.57 (s, 1H, 3-NH), 8.85 (s, 1H, 1-NH), 9.78 (s, 1H, OH). NMR spectrum ^{13}C (100 MHz, δ , ppm): 8.49, 25.17, 47.05, 52.44, 53.22, 110.38, 112.01, 119.46, 121.11, 127.86 (2 C), 130.67 (2 C), 132.39, 138.63, 147.24, 155.88, 165.80, 176.05.

References

1. **Kabanova, M.V., Makarova, E.S., Chirkova, Z.V. & Filimonov, S.I.** (2021) Simplified method for obtaining 3-bromindol-5,6-dicarbonitrils from 1-hydroxindol-5,6-dicarbonitriles, *From Chemistry Towards Technology Step-By-step*, 2(1), pp. 111-115. DOI: 10.52957/27821900_2021_01_111. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021tom2no1>.
2. **Abramov, I.G. & Karpov, R.Z.** (2020) Synthesis of 4-heterylamino-5-nitrophthalonitriles based on 4-bromo-5-nitrophthalonitrile, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 1(1), pp. 62-67. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_62. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1>.
3. **Kotov, A.D., Kunichkina, A.S. & Proskurina, I.K.** (2021) Transformation of 5-halogen-3-aril-2,1-benzisoxazoles into quinazolines, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(4), pp. 81-84. DOI: 10.52957/27821900_2021_04_81. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>.
4. **Marinescu, M.** (2021) Biginelli Reaction Mediated Synthesis of Antimicrobial Pyrimidine Derivatives and Their Therapeutic Properties, *Molecules*, 26(19), p. 6022. DOI: 10.3390/molecules26196022. Available at: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/19/6022>.
5. **Bosica, G., Cachia, F., De Nittis, R. & Mariotti, N.** (2021) Efficient One-Pot Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones via a Three-Component Biginelli Reaction, *Molecules*, 26(12), p. 3753. DOI: 10.3390/molecules26123753. Available at: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/12/3753>.
6. **Santosh, R.** (2019) One-Pot Synthesis of Pyrimido[4,5-d]pyrimidine Derivatives and Investigation of Their Antibacterial, Antioxidant, DNA-Binding and Voltammetric Characteristics, *Chemistry Select*, 4(3), pp. 990-996. DOI: 10.1002/slct.201803416. Available at: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.201803416>.
7. **Metsämuuronen S. & Sirén, H.** (2019) Bioactive phenolic compounds, metabolism and properties: A review on valuable chemical compounds in Scots pine and Norway spruce, *Phytochem. Rev.* 18(3), pp. 623-664. DOI: 10.1007/s11101-019-09630-2. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11101-019-09630-2>.
8. **Quideau, S., Deffieux, D., Douat-Casassus, C. & Pouységü, L.** (2011) Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis, *Angew. Chem.*, 50(3), pp. 586-621. DOI: 10.1002/anie.201000044. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201000044>.
9. **Emami, S.** (2015) Current developments of coumarin-based anti-cancer agents in medicinal chemistry, *Eur. J. Med. Chem.*, 102, pp. 611-630. DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.08.033. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523415302178>.
10. **Bhosle, M.R., Wahul, D.B., Bondle, G.M., Sarkate, A. & Tiwari, S.V.** (2018) An efficient multicomponent synthesis and in vitro anticancer activity of dihydropyranochromene and chromenopyrimidine-2, 5-diones,

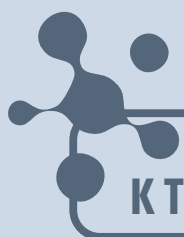


- Synth. Commun.*, 48(16), pp. 2046-2060. DOI: 10.1080/00397911.2018.1480042. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00397911.2018.1480042>.
11. **Kumari, S., Shakoor, S.A., Khullar, S., Mandal, S.K. & Sakhuja, R.** (2018) An unprecedented tandem synthesis of fluorescent coumarin-fused pyrimidines via copper-catalyzed cross-dehydrogenative C (sp³)-N bond coupling, *Org. Biomol. Chem*, 16(17), pp. 3220-3228. DOI: 10.1039/C8OB00586A. Available at: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/sc/c8ob00586a/unauth>.
 12. **Patil, R.B. & Sawant, S.D.** (2015) Synthesis, docking studies and evaluation of antimicrobial and in vitro anti-proliferative activity of 5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-2-amine derivatives, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, 7(2), pp. 304-308. Available at: <https://innovareacademics.in/journals/index.php/ijpps/issue/view/Vol7Issue2>.
 13. **Rajanarendar, E., Reddy, M.N., Krishna, S.R., Murthy, K.R., Reddy, Y.N. & Rajam, M.V.** (2012) Design, synthesis, antimicrobial, anti-inflammatory and analgesic activity of novel isoxazolylpyrimido[4,5-b]quinolines and isoxazolylchromeno[2,3-d]pyrimidin-4-ones, *Europ. J. Med. Chem.*, 55, pp. 273-283. DOI: 10.1016/j.ejmech.2012.07.029. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523412004552>
 14. **Filimonov, S.I., Chirkova, Zh.V., Kabanova, M.V., Makarova, E.S., Shetnev, A.A., Panova, V.A. & Suponitsky, K.Yu.** (2019) A Condensation of Biginelli Products with 1,3-Benzenediols: a Facile Access to Diastereomerically Pure Hexahydro-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin-5-ones, *J. Chemistry Select*, 4(33), pp. 9550-9555. DOI: 10.1002/slct.201901997. Available at: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/slct.201901997>.

Received 11.03.2022

Approved 16.03.2022

Accepted 22.03.2022



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 3, ВЫПУСК 1, 2022