

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

**ТОМ 4
ВЫПУСК**

3

2023

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 4
Выпуск 3

Ярославль 2023

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

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:	Д.Б. БЕРЕЗИН (акад. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново)
Заместитель главного редактора:	И.Г. АБРАМОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль)
Ответственный секретарь:	О.С. ГОРЯЧЕВА (канд. хим. наук, доц., г. Ярославль)
Редакционная коллегия:	А.Н. БЛАЗНОВ (д-р техн. наук, доц., г. Бийск) Н.А. БРАГИНА (д-р хим. наук, доц., г. Москва) Н.Е. ГАЛАНИН (д-р хим. наук, доц., г. Иваново) Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.А. ИЛЬИН (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) Е.А. ИНДЕЙКИН (канд. хим. наук, проф., г. Ярославль) М.К. ИСЛЯЙКИН (член-корр. РАЕН, д-р хим. наук, проф., г. Иваново) А.Б. КАПРАНОВА (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль), М.В. КЛЮЕВ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново) А.В. КОЛОБОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.Д. КОТОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль) Е.Р. КОФАНОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) Н.Н. КРУК (д-р физ.-мат. наук, доц., г. Минск, Республика Беларусь) Е.А. КУРГАНОВА (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль) А.В. КУСТОВ (д-р хим. наук, г. Иваново). А.Е. ЛЕБЕДЕВ (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль) В.Е. МАЙЗЛИШ (д-р хим. наук, проф., г. Иваново) Т.Е. НИКИФОРОВА (д-р хим. наук, доц., г. Иваново) Н.А. ПОЛИТАЕВА (академик МАНЭБ, д-р техн. наук, проф., г. Санкт-Петербург) П.Б. РАЗГОВОРОВ (д-р техн. наук, проф., г. Ярославль) С.М. САФАРМАМОДОВ (д-р хим. наук, проф., г. Душанбе, Республика Таджикистан) М.Е. СОЛОВЬЕВ (д-р физ.-мат. наук, проф., г. Ярославль), А.В. ТАРАСОВ (д-р хим. наук, проф., г. Ярославль) М.Ю. ТАРШИС (д-р техн. наук, доц., г. Ярославль) С.И. ФИЛИМОНОВ (д-р хим. наук, доц., г. Ярославль)
Редакторы:	М.А. Канакотина, В.Б. Доронина, О.А. Юрасова О.С. Полагина
Английский перевод:	Л.А. Тюкина
Компьютерная вёрстка:	А.С. Фролов
Корректор:	О.А. Юрасова
Учредитель и адрес редакции:	ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88
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 4

Issue 3

Yaroslavl 2023

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

EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, 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:	A.N. BLAZNOV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Biysk) N.A. BRAGINA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Moscow) N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) N.E. GALANIN (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. INDEYKIN (Candidate of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAYKIN (Corresponding member of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl) M.V. KLYUEV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) E.R. KOFANOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. KOLOBOV (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.D. KOTOV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.N. KRUK (Doctor of Physics and Mathematics, Associate Professor, Minsk, Republic of Belarus) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Ivanovo) A.E. LEBEDEV (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl) V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) T.E. NIKIFOROVA (Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Ivanovo) N.A. POLITAYEVA (Academician of the International Academy of Ecology and Life Protection Sciences (MANEB), Doctor of Technical Sciences, Prof., St. Petersburg) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.M. SAFARMAMODOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Republic of Tajikistan) M.E. SOLOVIEV (Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Prof., Yaroslavl) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) M.Yu. TARSHIS (Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl)
Editors:	M.A. Kanakotina, V.B. Doronina, O.A. Yurasova, O.S. Polagina
English translation:	L.A. Tyukina
Computer layout:	A.S. Frolov
Proofreader:	O.A. Yurasova
Founder; editorial office address:	Yaroslavl State Technical University 150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭЛ № 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

- А. Н. Дворецкая, Л. Г. Аниканова, Т. Н. Судзиловская, З. Г. Малышева,*
8 *Н. В. Дворецкий*
Формирование керамической структуры промотированного железоксидного катализатора
- Л. И. Савина, А. А. Соколов*
17 Синтез конденсированных морфолинсодержащих систем восстановительной или окислительной гетероциклизацией
- Н. М. Березина, Е. Е. Колесов*
24 Оценка состояния полифункциональных макроциклических соединений в растворе криоскопическим методом
- Т. Е. Никифорова*
30 Влияние химического модифицирования хлопковой целлюлозы антралиновой кислотой на сорбцию ионов Cu(II) и Fe(II)
- М. В. Старостин, Н. Е. Долбнев, К. Л. Овчинников*
40 Квантово-химическое изучение кислотности 3,4-дигидро-2Н-тиопиран-1,1-диоксидов
- Е. Л. Никитина, И. Г. Тихонова, А. С. Данилова, С. Н. Леднев*
45 Исследование способа детоксикации осадков минерализованных вод природными сорбентами
- А. В. Павлов, В. В. Мартазова, С. А. Ивановский*
51 Ацетирование борщевика Сосновского как локальное средство борьбы с его распространением



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 60 *A. N. Dvoretzkaya, L. G. Anikanova, T. N. Sudzilovskaya, Z. G. Malysheva, N. V. Dvoretzkiy*
Formation of a ceramic structure of promoted iron oxide catalyst
- L. I. Savina, A. A. Sokolov*
- 69 Synthesis of condensed morpholine-containing systems by reductive or oxidative heterocyclisation
- N. M. Berezina, E. E. Kolesov*
- 76 Assessment of polyfunctional macrocyclic compounds in solution by cryoscopic method
- T. E. Nikiforova*
- 81 Effect of chemical modification of cotton cellulose by anthranilic acid on the sorption of Cu(II) and Fe(II) ions
- M. V. Starostin, N. E. Dolbnev, K. L. Ovchinnikov*
- 90 Quantum chemical study of the acidity of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxides
- E. L. Nikitina, I. G. Tikhonova, A. S. Danilova, S. N. Lednev*
- 95 Study of the method of detoxification of mineralised water sediments by natural sorbents
- A. V. Pavlov, V. V. Martazova, S. A. Ivanovsky*
- 101 Acetylation of *Heracleum sosnowskyi* Manden as a local control method to prevent its expansion



ФОРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРОМОТИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

А. Н. Дворецкая, Л. Г. Аниканова, Т. Н. Судзиловская, З. Г. Малышева,
Н. В. Дворецкий

Александра Николаевна Дворецкая, студент; Любовь Германовна Аниканова, канд. хим. наук, доцент; Татьяна Николаевна Судзиловская, канд. хим. наук, доцент; Зоя Геннадьевна Малышева, канд. хим. наук, доцент; Николай Витальевич Дворецкий, д-р хим. наук, профессор.
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия,
dvoretskayaaleksandra@mail.ru, anikanoval@mail.ru, sudzilovskayatn@mail.ru, malyshevazg@mail.ru,
dvoretskiin@mail.ru

Ключевые слова:

керамическая структура,
пористая структура,
промотирование калием,
легирующие добавки циркония,
железооксидный катализатор

Аннотация. Выяснен механизм влияния промоторов на керамическую структуру железооксидного катализатора дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. Показана динамика изменения пористой структуры легированных и нелегированных катализаторов в результате термообработки на воздухе при нескольких температурах, значительно превышающих температуру эксплуатации. Представлены данные по механической прочности легированных и нелегированных модельных катализаторов. В местах контакта глобул происходит припекание частиц друг к другу. При этом образуется механически прочный и термически устойчивый каркас. Определена функция промотора – калия в формировании пористой структуры катализатора. Предположено, что калий выполняет функцию своеобразного флюса, понижает температуру образования фазы плавления, которая обеспечивает прочное припекание друг к другу частиц керамического материала – катализатора. При этом формируется устойчивый каркас без заметного уменьшения рабочей поверхности катализатора. Добавки оксида циркония в качестве легирующего агента обеспечивают не только увеличение глубины и степени отжига несовершенств при перестройке структуры катализатора, но и перераспределение выделяющейся энергии. Высказанное предположение подтверждается ростом механической прочности гранул легированного катализатора. Результаты исследований могут быть использованы для создания и модифицирования железооксидных катализаторов дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов.

Для цитирования:

Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Судзиловская Т.Н., Малышева З.Г., Дворецкий Н.В. Формирование керамической структуры промотированного железооксидного катализатора // От химии к технологии шаг за шагом. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 8-16. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>



Введение

Дегидрирование олефиновых и алкилароматических углеводородов – многотоннажные процессы, осуществляющиеся с применением промотированных железооксидных катализаторов [1–10]. Минимальный набор параметров, определяющих эффективность действия катализатора, кроме каталитических характеристик, всегда включает величину доступной поверхности пор, термическую стабильность пористой структуры контакта и механическую прочность гранул катализатора.

В промотированных железооксидных катализаторах дегидрирования алкилароматических углеводородов массовая доля: оксида железа – 60–70%, соединений калия в пересчёте на K_2O – 10–15%, а также присутствуют разнообразные добавки, обеспечивающие повышение селективности, термическую стабильность, механическую прочность и износостойкость [2–9].

Среди таких добавок существенное влияние на свойства катализатора оказывают оксиды металлов различной природы, в частности, щелочные и щёлочноземельные – K, Rb, Cs, Ca, а также переходные элементы, такие как Cr, Mo, Mn, Zn, Ce, La, Y, Sc и др. [7–9].

Исследователи [11,12] указывают, что церий наряду с калием является эффективным промотором активности железооксидных катализаторов дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов. В условиях реакционной среды катализатор представляет собой ферритную систему, состоящую из β'' -полиферрита калия, моноферритов калия и цезия и магнетита [13]. Основным каталитически активным компонентом является полиферрит со структурой β'' -глинозема.

Авторы работы [14–17], рассматривая состав железооксидных катализаторов дегидрирования этилбензола в стирол, указывают, что активным компонентом данного класса контактов является моноферрит калия $KFeO_2$ [14].

Чаще всего калиевый промотор вводится в виде K_2CO_3 , KOH или K_2CrO_4 , причем основное количество щелочного металла присутствует в исходной смеси в виде K_2CO_3 [18].

Синтез катализатора начинается при твёрдофазном взаимодействии индивидуальных компонентов карбоната калия и оксида железа $\alpha-Fe_2O_3$, результатом которого является моноферрит калия.

Использование для целей промотирования именно карбоната калия обусловлено относительно невысокой температурой начала взаимодействия этого соединения с гематитом. Кроме того, карбонат калия при реакции ферритообразования с оксидом железа не приводит к сильному спеканию катализатора, как это имеет место в случае использования других соединений калия, например, KOH, а наоборот, выделение образующегося углекислого газа оказывает положительное влияние на формирование пористой структуры контакта.

Твёрдофазные реакции в системах $K_2CO_3 - Fe_2O_3$ и $KFeO_2 - Fe_2O_3$ представляют собой первую и вторую стадии образования полиферритов калия. Эти процессы являются обязательными этапами синтеза промотированных железооксидных катализаторов [18].

При высоких температурах образуется полиферрит калия типа глинозёма ($K-\beta Fe_2O_3$). Повышение температуры прокалики образцов на воздухе от 1020 до 1170 К сопровождается появлением двухвалентного железа в результате термической



диссоциации гематита. Содержание калия в полиферритах меняется симбатно с концентрацией двухвалентного железа в образцах, а на рентгенограммах появляются рефлексy, относящиеся к $K\text{-}\beta''\text{Fe}_2\text{O}_3$. Ионы Fe^{2+} стабилизируют β'' -фазу. Данная фаза является каталитически активной. Таким образом, в прокаленных при температурах выше 1150 К образцах образуется микрогетерогенная смесь полиферритов со структурами типа β - и β'' -глинозёма $K\text{-}(\beta+\beta'')\text{Fe}_2\text{O}_3$ [18].

В работах [19–21] рассматривалась серия модифицированных металлическими ионами (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Ce) ферритов. Все модифицированные ферриты показывали высокую удельную поверхность, больше, чем у чистого оксида железа (Fe_2O_3). Влияние ионов добавок в увеличении удельной поверхности, могло быть связано, по мнению авторов, с изменениями в темпе роста кристаллов. Все модифицированные ферриты, показывали узкое распределение пор по размерам в диапазоне 4,9–25,0 нм.

На сегодняшний день большое количество исследований направлено на установление взаимосвязи химического и фазового состава и каталитических свойств контакта. Однако вопрос о влиянии промотирования и легирования на параметры пористой структуры, и как следствие, такие эксплуатационные характеристики как термостабильность и механическая прочность, остается открытым.

Цель работы: выяснение механизма влияния промоторов на керамическую структуру катализатора.

Основная часть

Модельные катализаторы готовили по традиционной керамической технологии. Температура прокалики 970–1170 К.

Цирконий вводили в виде оксида. Массовая доля оксида не превышала 1%.

Рентгенографирование проводили с использованием $\text{Co}_{K\alpha}$ излучения ($\lambda = 0,17902$ нм) на дифрактометре ДРОН-3

Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции аргона [22].

Пористую структуру образцов изучали методом ртутной порометрии на порозиметре Карло-Эрбе по методике [23, 24].

Термостабильность определялась динамикой изменения пористой структуры в результате термообработки катализатора на воздухе в диапазоне температур 830–1030 К.

Механическую прочность определяли методом раздавливания [25].

При создании катализаторов необходимо предвидеть их максимальную производительность, селективность, устойчивость к воздействию высоких температур, используемых при эксплуатации катализатора, механическую прочность гранул контакта и многие другие характеристики.

Основные стадии синтеза железоксидных катализаторов: смешение исходных компонентов с добавлением растворителя, экструдирование, сушка на воздухе, прокалика на воздухе с последующей термообработкой в водяном паре и активационная разработка.

Пористая структура катализатора формируется при прокаливании исходных соединений на воздухе [26]. На характеристики пористой структуры катализаторов



оказывают влияние различные факторы: химическая и термическая предыстория исходного оксида железа [26], температура синтеза катализатора, скорость удаления газообразных продуктов из зоны реакции. Для эксперимента выбраны образцы оксида железа, полученного разложением сульфата при температуре 910–920 К, модельный катализатор готовили при температуре 990 К. Исходными компонентами железистого катализатора обычно являются оксид железа и карбонат калия. Некоторые ученые в качестве активного компонента катализатора указывают оксид железа [27–31]. Однако наши данные и результаты, полученные многими другими исследователями [32], говорят о высокой «зауглероживаемости» поверхности такого катализатора и его низкой селективности, а введение в систему промотора – щелочного металла значительно увеличивает активность контакта [1–4, 6–9].

Кроме того, в промышленный катализатор обычно вводят легирующие добавки, так или иначе улучшающие эксплуатационные свойства конечного продукта – катализатора [2, 4, 7, 11–12]. В качестве легирующей добавки нами был выбран цирконий.

Таблица 1. Пористая структура образцов модельного катализатора

R, нм	Катализатор Fe ₂ O ₃			Катализатор, промотированный калием			Катализатор, промотированный калием, легируемый цирконием		
	S, м ² /г	V · 10 ² , см ³ /г	V, %	S, м ² /г	V · 10 ² , см ³ /г	V, %	S, м ² /г	V · 10 ² , см ³ /г	V, %
>30	1,08	9,86	19,84	0,25	3,05	7,42	0,2	2,88	6,98
30-70	2,43	16,08	32,35	0,83	4,14	10,07	0,7	4,14	10,04
70-100	0,13	2,33	4,688	0,71	5,6	13,62	0,74	5,67	13,75
100-150	0,205	6,52	13,12	0,32	8,87	21,57	0,32	8,76	21,24
150-200	0,11	3,38	6,801	0,11	4,99	12,14	0,16	5,13	12,44
>200	0,104	11,53	23,2	0,08	14,99	36,45	0,28	14,85	36,01
Сумма	4,059	49,7	100	2,3	41,12	100,00	2,4	41,24	100,00

В таблице 1 представлены данные пористой структуры образца катализатора, полученного с использованием только оксида железа, образца катализатора, исходными компонентами которого являются оксид железа и карбонат калия (промотированного калием), и образца катализатора, исходными компонентами которого являются оксид железа и карбонат калия, легируемого цирконием (промотированного калием, легируемого цирконием). На рис. 1 представлено распределение пор по размерам тех же образцов

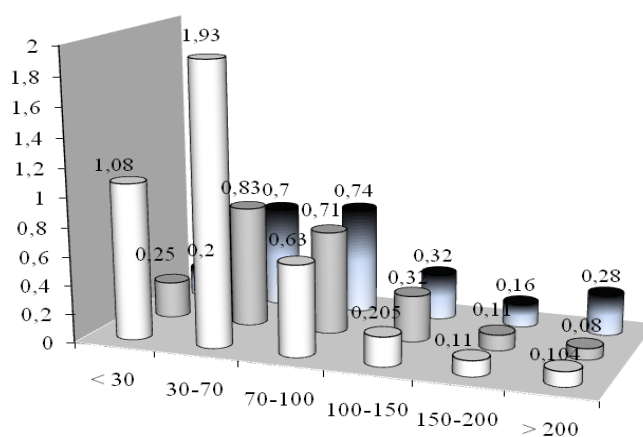


Рис. 1. Распределение пор по размерам (м²/г) образцов модельного катализатора: □ – катализатор Fe₂O₃; ■ – катализатор, промотированный калием; ■ – катализатор, промотированный калием, легируемый цирконием



Как сообщалось ранее, на активность железооксидного катализатора негативное влияние оказывают поры размером менее 70 нм [33]. Диаметр эффективных пор такого катализатора ограничен пределами от 70 до 150 нм.

Анализ данных, приведенных в таблице 1 и на рис. 1, позволяет сделать вывод, что легирующая добавка циркония незначительно влияет на формирование пористой структуры контакта. Вместе с тем использование промотирующего агента приводит к значительному снижению доли пор малого размера и увеличению доли эффективных пор. Если калиевый промотор вводится в виде карбоната, то при термообработке катализатора идет твердофазное взаимодействие K_2CO_3 с гематитом, сопровождающееся выделением углекислого газа, который разрыхляет структуру гранул.

На рис. 2 представлены данные рентгенофазового анализа образцов катализатора с введением в систему промотора – калия.

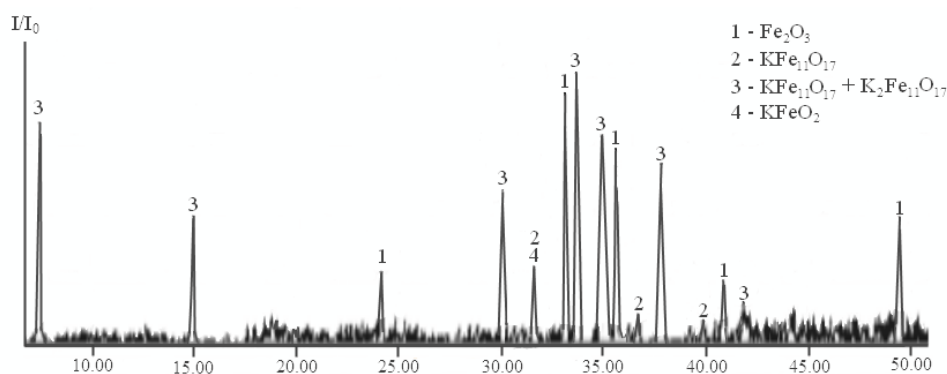


Рис. 2. Рентгенограмма образца железооксидного катализатора, промотированного калием

Из данных рентгенофазового анализа (РФА) следует, что в системе, содержащей калий – железо – кислород, в отличие от первого образца, рентгенограммы которого содержат лишь пики Fe_2O_3 , выделяются такие компоненты как полиферриты калия, моноферрит и остаточный оксид железа.

Введение в систему калия приводит к созданию оптимальной пористой структуры образца катализатора.

Катализатор эксплуатируется при высоких температурах. Пористая структура при таких условиях может претерпевать значительные изменения. Представляется целесообразным рассмотреть влияние промотирования калием и легирующих добавок циркония на термическую устойчивость пористой структуры катализатора.

Для оценки термоустойчивости катализатора обычно используется длительная экспозиция в условиях реакции дегидрирования с замером параметров пористой структуры через определенные интервалы времени. Однако не менее точную картину можно получить, исследуя катализатор после термической выдержки при температурах, значительно превышающих температуры эксплуатации.

На рис. 3 приведена зависимость поверхности, образованной порами, исследуемых образцов модельного катализатора от температуры прокаливания на воздухе.

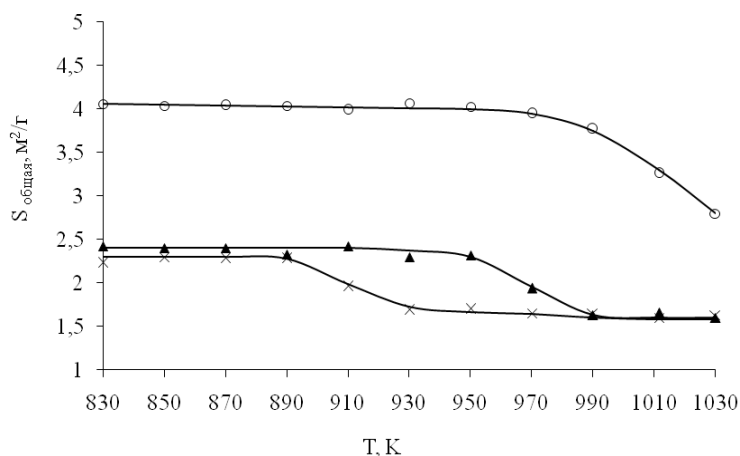


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности образцов модельного катализатора от температуры прокаливания на воздухе: о – катализатор Fe₂O₃; х – катализатор, промотированный калием; ▲ – катализатор, промотированный калием, легированный цирконием

Образец оксида железа, как и следовало ожидать, более термостабилен. Удельная поверхность такого образца остаётся термически устойчивой до температуры 970 К. Промокалированные образцы обладают гораздо меньшей термоустойчивостью. Однако легирование цирконием термоустойчивость повышает.

На рис. 4 представлена зависимость поверхности, образованной порами эффективного размера, от температуры прокаливания на воздухе для промотированных и непромотированных образцов модельного катализатора.

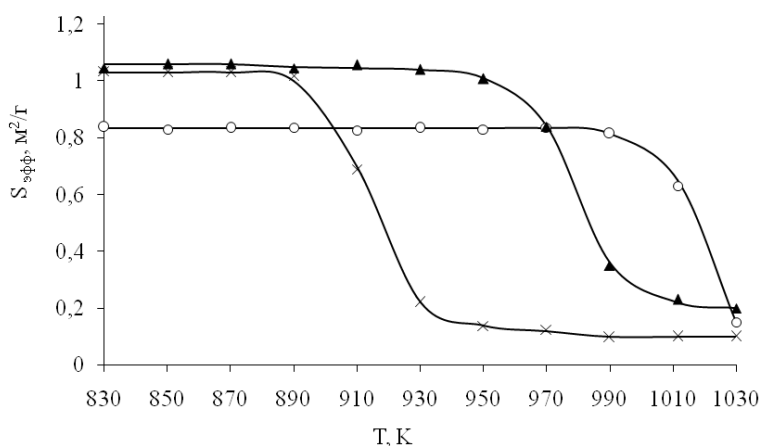


Рис. 4. Зависимость поверхности эффективных пор образцов модельного катализатора от температуры прокаливания на воздухе: о – катализатор Fe₂O₃; х – катализатор, промотированный калием; ▲ – катализатор, промотированный калием, легированный цирконием

Как показали исследования, легирование цирконием приводит к заметному возрастанию термостабильности эффективных пор.

Свежеприготовленный катализатор подвергается транспортировке и перегрузке, он испытывает значительные механические нагрузки, так как высота слоя катализатора в реакторе может достигать нескольких десятков метров. Все это выдвигает высокие требования к механической прочности гранул контакта.

В таблице 2 представлены данные по механической прочности исследуемых образцов катализатора.



Таблица 2. Механическая прочность гранул промотированного и непромотированного модельного катализатора

Показатель	Катализатор Fe ₂ O ₃	Катализатор, промотированный калием	Катализатор, промотированный калием, легированный цирконием
Механическая прочность, кг/см ²	1,8	5,2	5,85

Непромотированный калием модельный катализатор обладает явно недостаточной механической прочностью. Введение промотирующего агента приводит к созданию механически устойчивой структуры.

Выводы и рекомендации

Образцы порошкообразного оксида железа являются системой корпускулярного строения. Поры образуются пространством между частицами. Модельный катализатор, не содержащий промотора, незначительно отличается по своей структуре от исходного оксида железа.

В местах контакта глобул происходит припекание частиц друг к другу. При этом образуется механически прочный и термически устойчивый каркас. Процесс припекания можно сравнить с точечной сваркой: в зоне контакта частиц возникает короткоживущее локальное термодинамическое равновесие. Реальная температура в этой зоне может заметно превышать среднюю температуру по грануле. Источником дополнительной энергии, требуемой для осуществления точечной сварки, служит энергия несовершенств кристаллической решётки гематита. Калий выполняет функцию своеобразного флюса:

1. Понижает температуру образования фазы плавления, которая обеспечивает прочное припекание друг к другу частиц керамического материала – катализатора. Площадь зоны припекания невелика и незначительно снижает рабочую поверхность гранулы. Следует отметить, что припекание частиц, формирующее каркас, не сопровождается значительным увеличением насыпной плотности гранул, которое свидетельствовало бы о спекании гранул, затекании пор.

2. Таким образом гранула приобретает прочный и устойчивый каркас, сохраняя развитую пористую структуру.

Устойчивость гранул катализатора к температурному воздействию определяется не только прочностью припекания частиц, но и лабильностью их кристаллической структуры, которая обусловлена наличием остаточной дислокационной сетки, микронапряжений, неравновесных дефектов. Добавки оксида циркония в качестве легирующего агента 3 обеспечивают не только увеличение глубины и степени отжига несовершенств при перестройке структуры катализатора, но и перераспределение выделяющейся энергии. Имеет место не просто рассеивание (диссипация) запасённой энергии, а направление её в определённое русло (канализация), когда большая часть высвободившейся энергии идёт в зоны припекания глобул.



Список источников

1. Дворецкая А.Н., Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Влияние прекурсора и режима синтеза на свойства гематита для приготовления промотированных железооксидных катализаторов // *Катализ в промышленности*. 2022. Т. 22, № 5. С. 6-14. DOI: 10.18412/1816-0387-2022-5-6-14.
2. Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Каталитические свойства и химическая устойчивость полиферритов калия с добавками четырехзарядных катионов // *Катализ в промышленности*. 2021. Т. 21, № 3. С. 177-181. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-1-3-177-181.
3. Abe K., Kano Yu., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Effect of adding Mo to Fe-Ce-K mixed oxide catalyst on ethylbenzene dehydrogenation // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2011. Vol. 54, no. 5. P. 338-343. DOI: 10.1627/jpi.54.338.
4. Аниканова Л.Г., Дворецкий Н.В. Влияние добавок двухзарядных ионов на активность и химическую устойчивость каталитически активных ферритов калия // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20, № 1. С. 33-39. DOI: 10.18412/1816-0387-2020-1-33-39.
5. Вагапов А.В., Клементьев А.Н., Журавлева М.В., Климентьева Г.Ю. Эксплуатационная эффективность катализаторов в производстве ароматических соединений // *Южно-сибирский научный вестник*. 2019. № 2 (26). С. 33-38. DOI: 10.25699/SSSB.2019.2(26).32518.
6. Wang Li-Li, Zhang Hong, Cheng. First-principles studies on k-promoted porous iron oxide catalysts // *Computational condensed Matter* 3. 2015. Vol. 3, no. 3. P. 46-52. DOI: 10.1016/j.cocom.2015.03.002.
7. Аниканова Л.Г., Малышева З.Г., Судзиловская Т.Н., Дворецкий Н.В. Зарядовая компенсация в полиферрите калия при легировании четырехзарядными ионами // *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62, № 10. С. 103-108. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5953.
8. Kano Yu., Ohshima M., Kurokawa H., Miura H. Dehydrogenation of ethylbenzene over Fe – Ce – Rb and Fe – Ce – Cs mixed oxide catalysts // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2013. Vol. 109, no. 1. P. 29-41. DOI: 10.1007/s11144-013-0549-2.
9. Li Z., Shanks B.H. Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation // *Appl. Catalysis A: Gen.* 2011. Vol. 405, no. 1-2. P. 101-107. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.036.
10. Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г., Судзиловская Т.Н. Формирование активного состояния промотированного железооксидного катализатора дегидрирования // *От химии к технологии. Шаг за шагом*. 2021. Т. 2, вып. 1. С. 60-73 DOI: 10.52957/27821900_2021_01_60. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021tom2no1>
11. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х., Дементьева Е.В., Кузьмина О.В. Исследование механизма влияния добавок церия на свойства железокалиевой системы – активного компонента катализаторов дегидрирования углеводородов. Сообщение 2 // *Катализ в промышленности*. 2012. Т. 12, № 6. С. 60-68. DOI: 10.18412/1816-0387-2012-6-60-68.
12. Ламберов А.А., Гильманов Х.Х. Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО «Нижнекамскнефтехим». Казань: Казан. ун-т, 2012. 403 с.
13. Дворецкий Н.В., Степанов Е.Г., Юн В.В., Котельников Г.Р. Фазовый состав промотированных железооксидных катализаторов в условиях реакции дегидрирования // *Известия вузов. Химия и хим. технология*. 1990. Т. 33, № 8. С. 3-9.
14. Garry R., Meima P. Govind Menon Catalyst deactivation phenomena in styrene production // *Applied Catalysis A: General*. 2001. Vol. 212. P. 239-245. URL: [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00849-8](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00849-8).
15. Muhler M., Schütze J., Wesemann M., Rayment T., Dent A., Schlögl R., Ertl G. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: I. Solid-state chemistry and bulk characterization // *Journal of Catalysis*. 1990. Vol. 126, no. 2. P. 339-360. URL: [http://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90003-3](http://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90003-3)
16. Muhler M., Schlögl R., Ertl G. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene 2. Surface chemistry of the active phase // *Journal of Catalysis*. 1992. Vol. 138, no. 2 P. 413-444. DOI: 10.1016/0021-9517(92)90295-S.



17. **Joergen Lundin, Leif Holmlid, P. Govind Menon, Lars Nyborg.** Surface composition of iron oxide catalysts used for styrene production: an Auger electron spectroscopy/scanning electron microscopy study // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32, no. 11. P. 2500-2505. URL: <https://doi.org/10.1021/ie00023a010>
18. **Смирнова Е.А., Аниканова Л.Г., Степанов Е.Г., Дворецкий Н.В.** Твердофазное взаимодействие в системе $KFeO_2-Fe_2O_3$ // *Известия вузов. Химия и хим. технология.* 1999. Т. 42, вып. 3. С. 116-117.
19. **Ataullah Khan, Panagiotis G. Smirniotis.** Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2008. Vol. 280, no. 1-2. P. 43-51. URL: <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.022>
20. **Ataullah Khan, Ping Chen, P. Boolchand, Panagiotis G. Smirniotis.** Modified nano-crystalline ferrites for high-temperature WGS membrane reactor applications // *Journal of Catalysis.* 2008. Vol. 253, no. 1. P. 91-104. URL: <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.10.018>.
21. **Gunugunuri K. Reddy, P. Boolchand, Panagiotis G. Smirniotis.** Sulfur tolerant metal doped Fe/Ce catalysts for high temperature WGS reaction at low steam to CO ratios – XPS and Mössbauer spectroscopic study // *Journal of Catalysis.* 2011. Vol. 282, no. 2. P. 258-269. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.06.016.
22. **Буянов Н.Е., Гудкова Г.Б., Карнаузов А.П.** Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции аргона // *Кинетика и катализ.* 1965. Т. 6, вып.6. С. 1085-1091.
23. **Плаченко Т.Г.** Ртутная порометрическая установка П-5М. Л.: Химия, 1962. 24 с.
24. **Ионе К.Г.** Ртутная порометрия глобулярных систем // *Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.* Новосибирск, 1965. Т. 2. С. 42-54.
25. **Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р.** Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 223 с.
26. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г.** Глобулярная структура оксида железа // *Известия вузов. Химия и хим. технология.* 2002. Т. 45, вып. 2. С. 149-151.
27. **Weiss W., Zscherpel D., Schlogl R.** On the nature of the active site for the ethylbenzene dehydrogenation over iron oxide catalysts // *Catalysis Letters.* 1998. Vol. 52, no. 3-4. P. 215-220. DOI: 10.1023/A:1019052310644.
28. **Zscherpel D., Weiss W., Schlögl R.** Adsorption and Dehydrogenation of Ethylbenzene on Ultrathin Iron Oxide Model Catalyst Films // *Surface Science.* 1997. Vol. 382, no. 1-3 P. 326-335. URL: [http://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00195-7](http://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00195-7).
29. **Wang X.-G., Weiss W., Shaikhutdinov Sh. K., Ritter M., Petersen M., Wagner F., Schlogl R., Scheffle M.** The hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) (0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry // *Journal: Physical Review Letters,* 1998. Vol. 81, no. 5. P. 1038-1041. URL: <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1038>.
30. **Shaikhutdinov S.K., Weiss W.** Oxygen pressure dependence of the $\alpha-Fe_2O_3(0001)$ surface structure // *Surface Science.* 1999. Vol. 432, no 3. P. 627-634. DOI: 10.3389/fchem.2019.00451.
31. **Khatamian, M., Ghadiri M., Haghghi M.** Deactivation of Fe-K commercial catalysts during ethylbenzene dehydrogenation and novel method for their regeneration // *Indian Journal of Chemical Technology.* 2014. Vol. 9, no. 5. P. 158-169.
32. **Дворецкий Н.В., Аниканова Л.Г., Малышева З.Г.** Типы активных центров на поверхности промотированного железооксидного катализатора // *Известия вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61, № 6. С. 61-68. URL: <http://dx.doi.org/10.6060/tcct.20186106.5658>.
33. **Волков М.И.** Влияние механической активации на физико-химические свойства оксидов железа как исходных компонентов для приготовления катализаторов: дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 1989. 139 с.

Поступила в редакцию 01.06.2023

Одобрена после рецензирования 18.08.2023

Принята к опубликованию 08.09.2023



СИНТЕЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МОРФОЛИНСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ИЛИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЕЙ

Л. И. Савина¹, А. А. Соколов²

Луиза Ильинична Савина, магистрант, Александр Андреевич Соколов, канд. хим. наук, старший научный сотрудник

¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

²Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, torose@mail.ru

Ключевые слова:

N-(2-нитро-4-*R*-фенил)морфолины, 3,4-дигидро-1*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*c*][1,4]оксазины, восстановительная гетероциклизация, окислительная гетероциклизация

Аннотация.

Исследован процесс восстановления *N*-(2,4-динитрофенил)морфолина в кислой среде хлоридом олова (II). Установлено, что в данных условиях образуется смесь продуктов реакций восстановления, хлорирования и гетероциклизации. Разработана методика получения конденсированных 3,4-дигидро-1*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*c*][1,4]оксазинов путем восстановления (2-нитро-4-*R*-фенил)морфолина в 5-*R*-2-пиперидин-1-иланилины с последующей окислительной гетероциклизацией надмуравьиной кислотой.

Для цитирования:

Савина Л.И., Соколов А.А. Синтез конденсированных морфолинсодержащих систем восстановительной или окислительной гетероциклизацией // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 17-23. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Введение

Азагетероциклы являются частым структурным мотивом в фармацевтических препаратах и иных биологически активных соединениях [1, 2]. При этом среди насыщенных гетероциклов наиболее распространены пиперидин, пиперазин и пирролидин [1, 3]. В то же время конденсированные би- и трициклические системы, содержащие морфолин и ароматические кольца, встречаются гораздо реже в виду сложностей их синтеза, хотя ряд из них проявляет высокую биологическую активность [4-9]. Это сильно увеличивает стоимость подобных веществ и препятствует производству широкого круга полезных соединений на их основе.

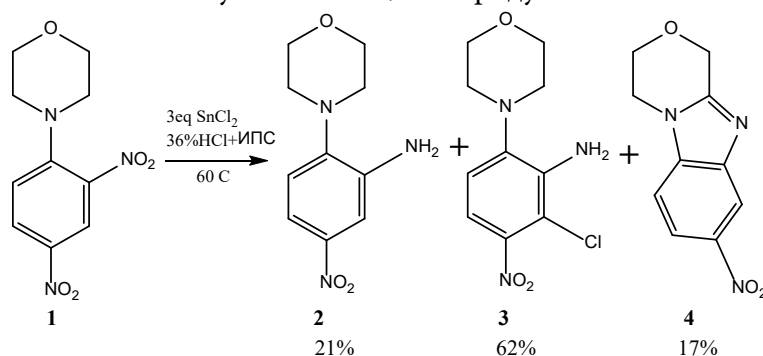
Удобным и простым способом решения проблемы представляется восстановительная гетероциклизация нитроароматических соединений, имеющих морфолин в качестве заместителя, либо окислительная гетероциклизация анилинов.

Целью данной работы является разработка методик получения трициклических конденсированных производных морфолина – 3,4-дигидро-1*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*c*][1,4]оксазинов.



Основная часть

На первом этапе была исследована возможность восстановительной гетероциклизации нитроароматических структур, позволяющая в одну стадию достичь цели работы. В качестве модельного соединения был выбран доступный и недорогостоящий N-(2,4-динитрофенил)морфолин (**1**). В качестве восстановителя использовали хлорид олова (II), ранее успешно применявшийся для гетероциклизации пиридин- и пиперидинсодержащих систем [10]. В качестве растворителя для субстрата был взят изопропиловый спирт, а для соли металла переменной валентности – 36%-ный раствор HCl. Синтез вели при температуре 60 °С и соотношении **1**: SnCl₂ = 1:3. Восстановитель прикапывали в колбу с субстратом в течение 2,5 часов, далее перемешивали ещё 0,5 часа. После окончания реакции смесь нейтрализовали и экстрагировали горячим хлороформом. Отогнав растворитель, получили сухой остаток, который проанализировали ¹H ЯМР-спектроскопией. Было установлено, что продукт является смесью трех веществ.



В первом из них присутствовал широкий синглет от двух протонов первичной аминогруппы (5,36 м.д.). Также наблюдались три ароматических протона и два сигнала от морфолинового цикла. Вещество было идентифицировано как 2-морфолин-5-нитроанилин (**2**) и было получено в чистом виде восстановлением **1** в 8%-ном растворе HCl при 40 °С (рис. 1).

Второе соединение отличалось от **2** наличием только двух, а не трех ароматических протонов в виде *ortho*-расположенных дублетов с «эффектом крыши», смещенных в более слабое поле относительно 2-морфолин-5-нитроанилина. Таким образом, в молекуле отсутствовал атом водорода у углерода С₆ бензольного кольца, что возможно при его замещении на атом/группу атомов, например, на галоген. Таким спектральным данным соответствовал 6-хлор-2-морфолин-5-нитроанилин (**3**), далее синтезированный в чистом виде восстановлением **1** в 36%-ном растворе HCl при 60 °С при внесении хлорида олова (II) без прикапывания (рис. 2).

Третье вещество в отличие от **2** и **3** не содержало сигнала от аминогруппы. Кроме того, в алифатической области вместо восьми протонов морфолинового фрагмента наблюдалось только шесть. При этом химические сдвиги ядер водорода азатетрацикла были более дифференцированы по сравнению с **2** и **3** – сигналов было три, и один из них смещался значительно в более слабое поле (до 5,01 м.д.), что было характерно и для водородов при атоме С₁ в другой конденсированной трициклической системе – 1,2,3,4-тетрагидропиридо[1,2-*a*]бензимидазолах [10]. Пики всех трех ароматических



протонов были смещены в область слабого поля на 0,74–0,90 м.д. относительно вещества **2**. Соединение было идентифицировано как 8-нитро-3,4-дигидро-1Н-бензо[4,5]имидазо[2,1-с][1,4]оксазин (**4**) и было синтезировано в дальнейшем в чистом виде окислительной гетероциклизацией. Для гетероцикла помимо ^1H ЯМР были записаны ^1H - ^1H NOESY (рис. 3) и ^{13}C ЯМР-спектры.

В углеродном спектре трициклического конденсированного продукта наблюдалось 10 сигналов: три в алифатической области в диапазоне 43,1–65,1 м.д., а также семь сигналов в ароматической области со значениями химических сдвигов от 110,0 до 153,1 м.д. При этом четыре пика имели пониженную интенсивность, характерную для четвертичных атомов углерода.

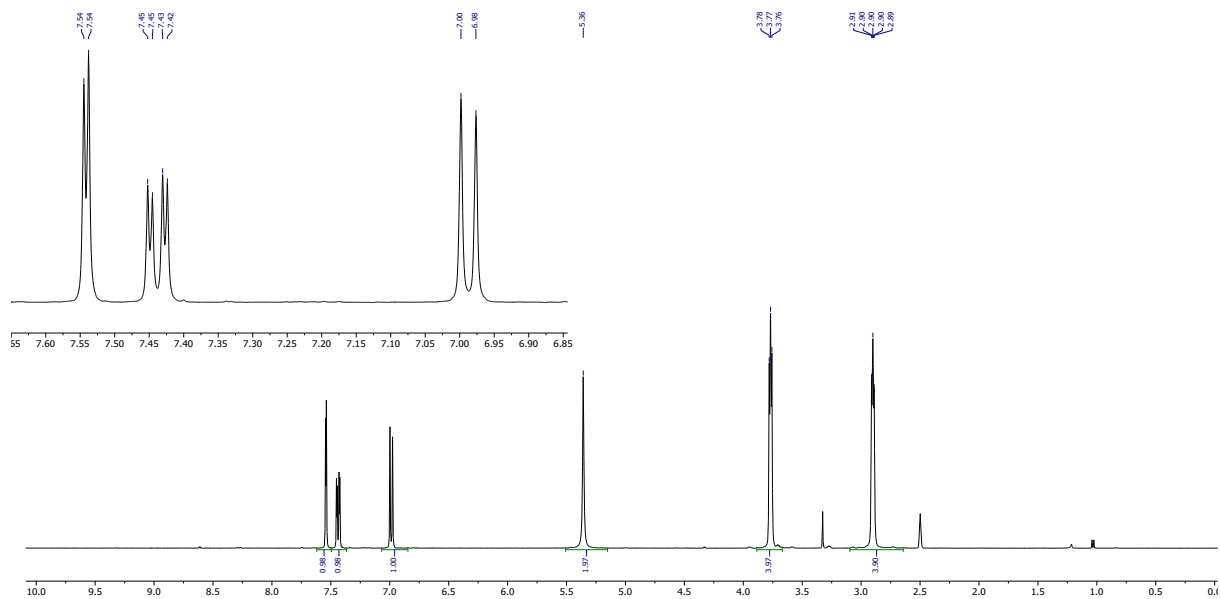


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр 2-морфолин-5-нитроанилина (Bruker DRX400, SF = 400 МГц, растворитель и внутренний стандарт $\text{DMSO-}d_6$)

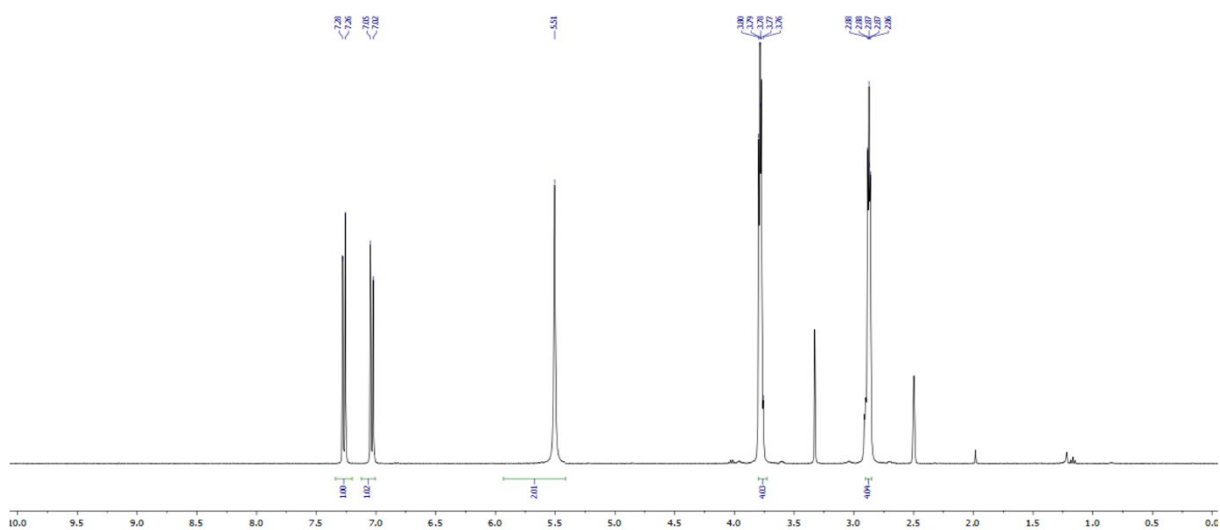


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектр 6-хлор-2-морфолин-5-нитроанилина (Bruker DRX400, SF = 400 МГц, растворитель и внутренний стандарт $\text{DMSO-}d_6$)

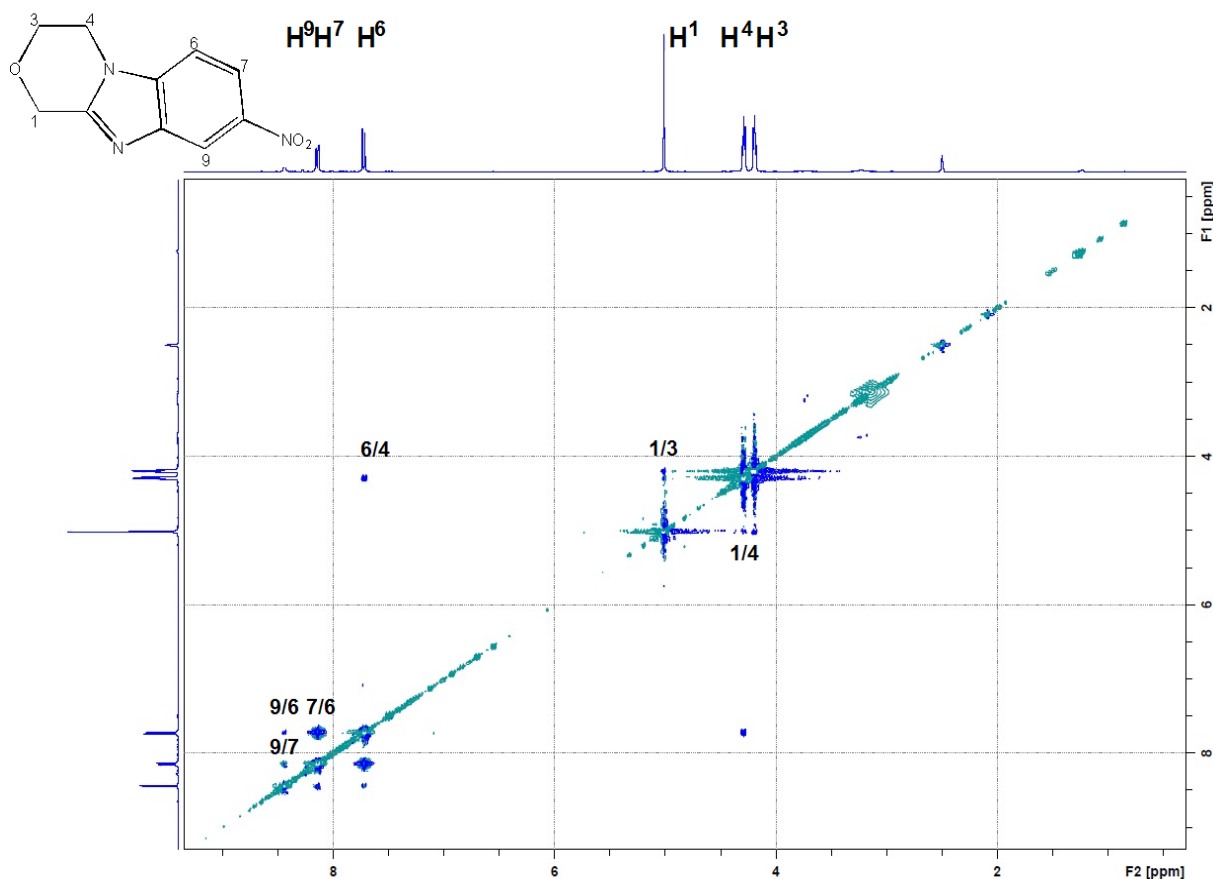


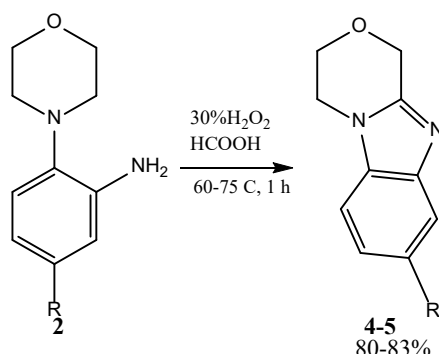
Рис. 3. ^1H - ^1H NOESY ЯМР спектр 8-нитро-3,4-дигидро-1H-бензо[4,5]имидазо[2,1-с][1,4]оксазина (Bruker DRX400, SF = 400 МГц, растворитель и внутренний стандарт $\text{DMSO-}d_6$)

Таким образом, восстановление N-(2,4-динитрофенил)морфолина в вышеназванных условиях приводило к образованию продуктов восстановления, галогенирования и гетероциклизации в количестве 21, 62 и 17% соответственно. Для увеличения доли желаемого вещества **4** было проведено варьирование количества вносимого восстановителя, а также температуры и концентрации кислоты. Было установлено, что снижение массы прикапываемого хлорида олова (II) повышало относительный выход **4**, но в реакционной массе оставался непрореагировавший субстрат, что затрудняло выделение. Снижение температуры и/или концентрации HCl способствовало уменьшению количества продукта гетероциклизации.

Приведенные результаты свидетельствовали о малоэффективности исследованного метода для синтеза конденсированных производных морфолина. В связи с этим было опробован другой, двухстадийный подход к их получению. На первом этапе проводили восстановление соединения **1** в **2**, с последующей окислительной гетероциклизацией на втором этапе. Её осуществляли надмуравьиной кислотой, образующейся смешением 30%-ного раствора пероксида водорода с концентрированной муравьиной кислотой. Синтез вели при температуре 60 °С прикапыванием к пероксиду HCOOH с последующим перемешиванием при 75 °С в течение 60 минут. Анализ продукта реакции показал наличие только требуемого **4** в количестве 83%. Для подтверждения применимости



предложенной методики по ней был получен 8-бром-3,4-дигидро-1Н-бензо[4,5]имидазо[2,1-с][1,4]оксазин (5), спектральные данные которого соответствовали литературным [11].



В результате проведенного исследования была отработана методика формирования бензимидазолов, содержащих конденсированный с ними морфолиновый фрагмент.

Синтезированные в результате работы вещества интересны в качестве субстратов для дальнейшей структурной модификации с целью получения биологически активных веществ.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на приборе Poly Therm A со скоростью нагревания $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и не корректировали. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» для растворов веществ. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР ^1H (ДМСО $\delta 2.50$ м.д. или хлороформ $\delta 7.26$ м.д.) и ЯМР ^{13}C (ДМСО $\delta 40.5$ м.д. или хлороформ $\delta 77.4$ м.д.) спектрах. Для съёмки двумерного спектра использовали стандартные методики фирмы Bruker. Время смешивания в NOESY-спектрах составляло $0,3 \text{ с}$.

Методика синтеза 2-морфолин-5-нитроанилина

В трехгорлую колбу на 100 мл , снабженную мешалкой, термометром и холодильником Либиха, внесли N-(2,4-динитрофенил)морфолин массой $0,500 \text{ г}$ ($0,002$ моль) и растворили в 20 мл изопропилового спирта при нагревании. В стакан на 50 мл внесли хлорид олова (II) двухводный массой $0,671 \text{ г}$ ($0,003$ моль) и прилили к нему 20 мл 8%-ного раствора соляной кислоты. Оба раствора довели до температуры $50 \text{ }^\circ\text{C}$. При достижении температуры восстановитель разом внесли в колбу и вели реакцию в течение $0,5 \text{ ч}$. После окончания синтеза реакцию смесь из колбы перенесли в стакан на 250 мл . В него добавили кусок льда и при перемешивании прибавили 25%-ный водный раствор аммиака до $\text{pH} = 7-8$. После экстрагировали три раза 30 мл кипящего хлороформа. Объединенный экстракт перенесли в перегонную колбу и отогнали растворитель.

2-морфолин-5-нитроанилин (2). Выход $0,40 \text{ г}$ (91%). $T_{\text{пл.}} = 146,5-148,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J / Гц): 2.64-3.09 (м, 4H, морфолин), 3.67-3.88 (м, 4H, морфолин), 5.36 (с, 2H, NH_2), 6.99 (д, 1H, H^3 , $J 8.7$ Гц), 7.44 (дд, 1H, H^4 , $J 8.7$ Гц, 2.7 Гц), 7.54 (д, 1H, H^6 , $J 2.7$ Гц). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 100 МГц): 50.5, 66.9, 108.8, 112.8, 119.2, 143.4, 144.0, 144.7.



Методика синтеза 6-хлор-2-морфолин-5-нитроанилина

В трехгорлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и холодильником Либиха внесли N-(2,4-динитрофенил)морфолин массой 1,000 г (0,004 моль) и растворили в 40 мл изопропилового спирта при нагревании. В это же время в стакан на 100 мл внесли хлорид олова (II) двухводный массой 2,708 г (0,012 моль) и прилили к нему 40 мл 36%-ного раствора соляной кислоты. Оба раствора довели до температуры 60 °С. При достижении температуры восстановитель разом внесли в колбу и вели реакцию в течение 0,5 ч, после этого реакционную смесь охлаждали, подщелачивали до pH = 7-8 водным аммиаком, экстрагировали горячим хлороформом 5 раз по 30 мл, отфильтровывали гидроксид олова (IV) под вакуумом. Хлороформ отгоняли. Полученный сухой остаток очищали перекристаллизацией в изопропиловом спирте.

6-хлор-2-морфолин-5-нитроанилин (3). Выход 0,76 г (75%). $T_{пл.} = 162-165$ °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 2.87 (м, 4H, морфолин), 3.76 (м, 4H, морфолин), 5.51 (с, 2H, NH₂), 7.04 (д, 1H, H³, J 8.6 Гц), 7,27 (д, 1H, H⁴, J 8.6 Гц).

Методика синтеза 8-R-3,4-дигидро-1H-бензо[4,5]имидазо[2,1-c][1,4]оксазинов

В трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и холодильником Либиха, внесли 5-R-2-морфолин-4-иланилина (0,004 моль), растворили в 6 мл муравьиной кислоты и прикапывали 2 мл 30%-ного раствора перекиси водорода в течение 6 минут. Полученный раствор нагревали до температуры в 60 °С, при которой происходила экзотермическая реакция, а затем нагревали до 75 °С и перемешивали в течение 1 часа. После этого охлаждали реакционную смесь, подщелачивали до pH = 7-8 водным аммиаком, экстрагировали горячим хлороформом три раза по 30 мл. Хлороформ отгоняли. Полученный сухой остаток очищали перекристаллизацией в хлороформе.

8-нитро-3,4-дигидро-1H-бензо[4,5]имидазо[2,1-c][1,4]оксазин (4). Выход 0,82 г (83%). $T_{пл.} = 203-205$ °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., J/Гц): 4.16 (т, 2H, морфолин, J 5.2 Гц), 4.29 (т, 2H, морфолин, J 5.2 Гц), 5,01 (с, 2H, морфолин), 7.73 (д, 1H, H⁶, J 8.9 Гц), 8.15 (дд, 1H, H⁷, J 8.9 Гц, 2.2 Гц), 8,44 (д, 1H, H⁹, J 2.2 Гц). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (ДМСО- d_6 , 100 МГц): 43.1, 63.8, 65.1, 110.0, 115.4, 118.1, 139.2, 142.3, 143.8, 153.1.

8-бром-3,4-дигидро-1H-бензо[4,5]имидазо[2,1-c][1,4]оксазин (5). Выход 0,79 г (80%). $T_{пл.} = 208-209$ °С. Спектр ЯМР 1H (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 4.11-4.22 (м, 4H, морфолин), 5.01 (с, 2H, морфолин), 7.19 (д, 1H, H⁶, J 8.6 Гц), 7.36 (дд, 1H, H⁷, J 8.6 Гц, 1,4 Гц), 7.84 (д, 1H, H⁹, J 1.4 Гц). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР (CDCl₃, 100 МГц): 42.2, 63.9, 65.5, 110.0, 115.6, 122.5, 125.5, 133.1, 144.1, 149.1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-3459.2022.1.3.

Список источников

1. Vitaku E., Smith D.T., Njardarson J.T. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals // *J. Med. Chem.* 2014. Vol. 57, iss. 24. P. 10257-10274. DOI: 10.1021/jm501100b. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jm501100b>



2. **Begunov R.S., Sokolov A.A.** One-pot Reduction and Halogenation of N-(2,4-dinitrophenyl)piperidine // *From chemistry towards technology Step-By-Step*. 2022. Vol. 3, no. 2. P. 92-97. DOI: 10.52957/27821900_2022_02_92. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>
3. **Mokhova L.A., Sokolov A.A.** Synthesis of pyridine- and piperidine-containing polycyclic compounds based on 2,6-dinitrohalogenbenzenes // *From chemistry towards technology Step-By-Step*. 2022. Vol. 3, no. 3. P. 106-115. DOI: 10.52957/27821900_2022_03_106. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no3>
4. **Wang H., Meng Y., Yang J., Huang H., Zhao Y., Zhu C., Wang C., Liu F.-W.** Design, synthesis and anti-tumour activity of novel 5(6)-amino-benzimidazolequinones containing a fused morpholine // *Eur. J. Med. Chem.* 2022. Vol. 238. 114420. DOI: 10.1016/j.ejmech.2022.114420. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523422003221>
5. Patent №8288376 B2 US. Tricyclic N-heteroaryl-carboxamide derivatives containing a benzimidazole unit, method for preparing same and their therapeutic use / **Dubois L., Evanno Y., Even L., Gille C., Malanda A., Machnik D., Rakotoarisoa N.** Publ. 2012.
6. Patent № 9200008 B2 US. Heterocyclic compound and p27Kip1 degradation inhibitor / **Uchida H., Asagarasu A., Matsui T.** Publ. 2015.
7. Patent №10266532 B2 US. Tricyclic modulators of TNF signaling / **Breinlinger E.C., Cox P.B., Dietrich J.D., Frank K.E., Friedman M.M., Li H.-Q., Longenecker K.L., Osuma A.T., Rowley A.M., Vasudevan A., Wilson N.S., Daanen J., Djuric S., Dombrowski A.W., Gomtsyan A., Schmidt R.** Publ. 2019.
8. Patent №2020/0087283 A1 US. Compounds for treating certain leukemias / **Romero F.A., Kirschberg T.A., Halcomb R., Xu Y.** Publ. 2020.
9. Patent №10889571 B2 US. Substituted benzoimidazoles and imidazo[4,5-c]pyridines for treating certain leukemias / **Romero F.A., Kirschberg T.A., Halcomb R., Xu Y.** Publ. 2021.
10. **Begunov R.S., Sokolov A.A., Filimonov S.I.** Synthesis of Quinone Derivatives of Benzannellated Heterocycles with Bridgehead Nitrogen // *Rus. J. Org. Chem.* 2020. Vol. 56, no. 8. P. 1383-1391. DOI: 10.1134/S1070428020080084. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428020080084>
11. **Fagan V., Bonham S., McArdle P., Carty M.P., Aldabbagh F.** Synthesis and Toxicity of New Ring-Fused Imidazo[5,4-f]benzimidazolequinones and Mechanism Using Amine N-Oxide Cyclizations // *Eur. J. Org. Chem.* 2012. Vol. 2012, iss. 10. P. 1967-1975. DOI: 10.1002/ejoc.201101687. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ejoc.201101687>

Поступила в редакцию 08.09.2023

Одобрена после рецензирования 15.09.2023

Принята к опубликованию 19.09.2023



ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ КРИОСКРОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н. М. Березина, Е. Е. Колесов

Надежда Михайловна Березина, канд. хим. наук, доцент; Егор Евгеньевич Колесов, студент
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
sky_berezina@rambler.ru

Ключевые слова:

Водорастворимые тетрапиррольные макроциклические соединения, вода, изотонический коэффициент, криоскопия

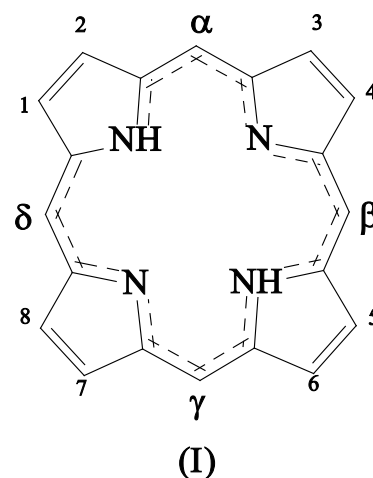
Аннотация. Синтезированы мезо-тетраakis(1'-метил-пирид-4-ил)порфирин тетратозилат и мезо-тетраakis(1'-метил-карбоксиметилпирид-4-ил)порфирин тетрабромид. Порфирин-лиганды охарактеризованы методами электронной и ^1H ЯМР спектроскопии. Определено понижение температуры замерзания ($\Delta T^{\text{зам}}$) водных растворов порфиринов, а также модельной N-метил-пиридиниевой соли (1-метил-пиридиний иодид). Полученные экспериментальные значения ΔT , использованы при определении изотонического коэффициента. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в указанной области концентраций в разбавленных растворах, соединения практически полностью диссоциированы.

Для цитирования:

Березина Н.М., Колесов Е.Е. Оценка состояния полифункциональных макроциклических соединений в растворе криоскопическим методом // От химии к технологии шаг за шагом. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 24-29. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Введение

Порфирины – тетрапиррольные макроциклы, главной особенностью которых является многообразие, определяемое их особой молекулярной структурой. К порфиринам относятся многочисленные макроциклические ароматические полиамины, содержащие многоконтурную (I), замкнутую в цикл сопряженную π -систему, в основе которой лежит плоский 16-членный макроцикл из атомов углерода и азота. От порфина (I) замещением различного типа в 1-8 положениях (β -положения пиррольных циклов) и в метиновых мостиках (мезо-положения) производятся не только все порфирины, но и их азот-замещенные (азапорфирины и фталоцианины) [1-2]. В результате получается большой набор лигандов порфиринов с различными свойствами, которые можно варьировать практически безгранично.





Фундаментальные и прикладные исследования порфиринов ведутся более полувека, а интерес ученых к изучению свойств этих уникальных молекул не ослабевает [3]. Перспективные каталитические свойства порфиринов дают возможность использовать их в различных областях химической технологии [4-6], биологии и медицины, например, в фотодинамической терапии [7-9], в качестве фотосенсибилизаторов в системах конверсии солнечной энергии в химическую и электрическую [10-11], т. к. благодаря протяжённой сопряжённой электронной системе они обладают высокими коэффициентами экстинкции.

Большая часть синтетических порфиринов обладает невысокой растворимостью в средах с высокой полярностью. Вместе с тем растущий интерес к этим соединениям, обусловленный перспективами их использования в биологии и медицине, связан с необходимостью синтеза новых производных, обладающих растворимостью в водных средах. *Орто*-, *мета*- и *пара*-*N*-метилзамещенные производные 5,10,15,20-тетрапиридилпорфирина хорошо растворимы в воде, обладают выраженным фотоцитотоксическим эффектом и активно исследуются с целью дальнейшего применения для инактивации бактерий и вирусов [12-13].

Существует ряд особенностей при изучении растворимых в воде порфиринов. Во-первых, вода является специфичным растворителем, и механизмы реакций, протекающих в ней, существенно отличаются от механизмов реакций в других средах [14]. В частности, для водных растворов характерны гетеролитические реакции в отличие от неполярных органических растворителей, в которых наблюдаются гомолитические процессы. Во-вторых, вода является основной средой для процессов, протекающих в живых клетках, поэтому исследование свойств порфиринов и металлопорфиринов в водных растворах имеет огромное значение с точки зрения биохимии, например, для моделирования природного фотосинтетического процесса.

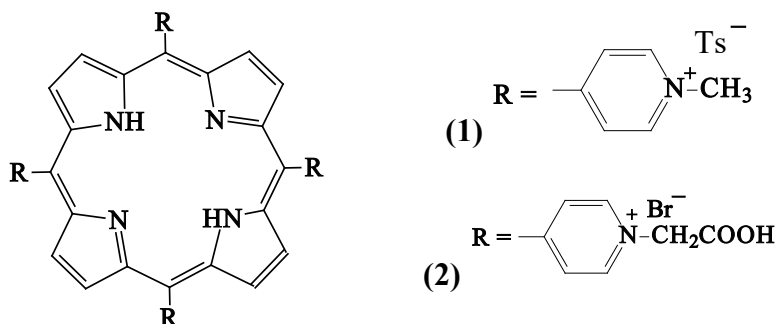
Практическое значение порфиринов, растворимых в воде, определяет актуальность поиска их оптимальной структуры с заданными свойствами. Одним из предполагаемых методов оценки состояния солей катионных *мезо*-пиридилпорфиринов в водном растворе предложен криоскопический. В работе [15] данный метод также применялся для исследования α -аминокислот. Основная цель настоящей работы состоит в том, чтобы получить представление о криоскопическом исследовании порфиринов, различающихся функциональным замещением при пиридилном атоме азота и на основании полученных результатов рассчитать число ионов, образуемых молекулой порфирина в электролите.

Основная часть

5,10,15,20-тетраakis(1'-метил-пирид-4-ил)порфирин тетратозилат (**1**), 5,10,15,20-тетраakis(1'-карбоксиметил-пирид-4-ил)порфирин тетрабромид (**2**) и модель пиридилного фрагмента – соль 1'-метил-пиридиний иодид синтезировали в соответствии с методикой, изложенной в [12, 16]. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО, Россия). ИК-Фурье спектры порфиринов **1–2** регистрировали на спектрофотометре VERTEX 80v в диапазоне длин волн 4000-400 cm^{-1} .



^1H ЯМР спектры снимали в ДМСО d_6 на спектрофотометре Bruker 500. Воду, используемую для эксперимента, дважды перегоняли. Дистиллят с электропроводностью $<10^{-6}$ См·см $^{-3}$ охлаждали при комнатной температуре. Определение $\Delta T_{\text{зам}}$ растворов порфиринов и модельной соли проводили в концентрационном интервале (10^{-3} - 10^{-4} моль кг $^{-1}$).



Порфирины **1** и **2** имеют строение, при котором функциональные группы, во-первых, связаны с одним из ионизированных атомов азота, а во-вторых, удалены от центральных вторичной ($=\text{NH}$) и третичной ($-\text{N}=\text{}$) аминогрупп, хотя и находятся в электронном взаимодействии с ними через сопряженную π -систему.

Соединения **1** и **2** имеют положительный (+) заряд на пиридиновом атоме азота $=\text{N}^+$, который не меняется с изменением pH. Он не является центром координации в растворах ни для катионов, ни для анионов. Однако пиридиновые катионы – сильные центры сольватации по ион-дипольному механизму. Пиридиновые заряды являются поляризующими центрами (отрицательный индукционный эффект, $-I$) для порфириновых N-H связей реакционного центра H_2N_4 и для четырех $-\text{COOH}$ -групп (соед. **2**), в особенности. Вследствие наличия многочисленных центров сольватации порфирины растворяются в воде, что необычно для этих гидрофобных макрогетероциклов.

Любая жидкость замерзает при той температуре, при которой давление насыщенного пара над ней становится равным давлению насыщенного пара над кристаллами. Из закона Рауля для предельно разбавленных растворов нелетучего растворённого вещества следует, что давление пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем. Известно, что раствор всегда замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Криоскопическая постоянная не зависит от природы растворённого вещества и его концентрации, а определяется свойствами чистого растворителя, ее физический смысл состоит в том, что она численно равна ΔT_3 раствора, моляльность которого равна 1 моль на 1 кг растворителя. Для воды, наиболее распространённого растворителя, $K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ K} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$.

Понижение температуры замерзания раствора определяется по уравнению:

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3,$$

где ΔT_3 - понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем; T_3^0 - температура замерзания чистого растворителя; T_3 - температура замерзания раствора.



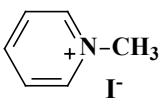
Коллигативные свойства растворов зависят от общего числа частиц растворенного вещества. Концентрацию раствора принято указывать в расчете на формульные единицы (молекулы). В результате электролитической диссоциации растворенного вещества (электролита) число его частиц в растворе увеличивается. Для учета этого фактора в уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов электролитов, вводится изотонический коэффициент (i).

$$\Delta T_3 = i \cdot K_{кр} \cdot C_m,$$

где T_3^0 - температура замерзания чистого растворителя; T_3 - температура замерзания раствора; C_m - моляльная концентрация раствора; $K_{кр}$ - криоскопическая постоянная; i - изотонический коэффициент.

В табл. 1 приведены значения ΔT_3 и i в водном электролите для порфиринов (1-2) и 1-метил-пиридиний иодида, а также солей хлорида калия и диамида угольной кислоты, для которых число ионов в растворе является известным. Значения ΔT_3 определены экспериментальным путём.

Таблица 1. Значения ΔT_3 и i для порфиринов (1-2) и 1-метил-пиридиний иодида в водном электролите

Соединение	m , г	$m(\text{H}_2\text{O})$, г	ΔT_3	i	$M_{расч}$, г/моль
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	0,30090	50,0078	0,190	$1,019 \approx 1$	58,9039
	0,90015	49,9897	0,560	$1,004 \approx 1$	59,8080
	3,01542	50,2878	1,840	$0,991 \approx 1$	60,6150
	3,00240	49,9871	1,850	$0,995 \approx 1$	59,7423
	3,00240	49,9871	1,860	$0,999 \approx 1$	60,0635
KCl	0,37265	50,0025	0,372	$2,001 \approx 2$	37,2631
	0,37271	50,0092	0,373	$2,005 \approx 2$	37,1642
	1,86590	65,1527	1,380	$1,931 \approx 2$	38,6002
	1,86590	50,1427	1,770	$1,906 \approx 2$	39,1039
	3,72760	49,9908	3,540	$1,902 \approx 2$	39,1785
(1)	0,05954	60,33765	0,007	$5,202 \approx 5$	262,202
	0,05954	50,56095	0,008	$4,982 \approx 5$	273,789
	0,05954	40,51995	0,01	$4,991 \approx 5$	273,308
	0,12274	50,0039	0,016	$4,780 \approx 5$	285,348
(2)	0,05379	49,7100	0,016	$9,338 \approx 9$	125,7913
	0,10630	76,0504	0,020	$9,036 \approx 9$	129,9914
	0,10630	67,7305	0,023	$9,255 \approx 9$	126,9211
	0,10630	49,9990	0,030	$8,911 \approx 9$	131,8146
	1,10493	49,9985	0,371	$1,995 \approx 2$	110,7941
	1,10500	49,9960	0,370	$1,989 \approx 2$	111,1061
	1,90924	60,0026	0,531	$1,983 \approx 2$	111,4574
	1,90924	50,0013	0,630	$1,961 \approx 2$	112,7331
	2,93741	50,0077	0,960	$1,942 \approx 2$	113,8071

Из экспериментальных данных (см. табл. 1) прослеживается слабая зависимость значений i от C_m , показывающая, что с увеличением моляльности растворов как порфиринов, так и солей значение i уменьшается, что указывает на возможную не полную диссоциацию. Число частиц растворенной модельной соли - 1-метил-пиридиний иодида,



как и ожидалось близко или равно двум. Для порфирина **1** значение i оказалось близко к пяти, что свидетельствует о диссоциации вещества на четыре тозилат-аниона и крупный катион порфирина. Для порфирина **2** число частиц в растворе близко к девяти. Данный факт согласуется с результатами работы [17], в которой приводятся экспериментальные данные по изменению pH раствора за счет ионизации четырех $\geq N^+-CH_2COOH$ групп, рассчитаны истинные константы ступенчатой ионизации (истинные – так как концентрации ионов в растворе малы) порфирина **2**, а также обсуждается эквивалентность всех четырех $\geq N^+-CH_2COOH$ группировок карбоксиметилзамещенного порфирина и возможность их отщеплять H^+ в растворе. Вследствие очень сильных протоноакцепторных свойств пиридиний-катиона $=\overset{+}{N}-$, $-CH_2COOH$ по силе соответствуют галогенпроизводным уксусной кислоты $NaCH_2COOH$, $Na_2CHCOOH$ и даже $Na_3CHCOOH$. Поскольку электроноакцепторное поле $=N^+<$ распространяется и на реакционный центр H_2N_4 тетрапиридилпорфина, то ожидаемо значительное снижение основных свойств третичных атомов азота ($=N^-$) и сильного роста кислотных свойств N-H групп.

Выводы и рекомендации

Полученные данные позволяют оценить состояние полифункциональных макроциклических соединений в растворе. В частности, изученные в настоящей работе растворимые в воде порфирины, являются органическими солями, которые в разбавленных растворах, судя по результатам проведенного эксперимента в указанной области концентраций, практически полностью диссоциированы.

Список источников

1. Березин Б.Д. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 333 с.
2. Абрамов И.Г., Баклагин В.Л., Макарова Е.С., Клейкова Д.Э. Использование азотсодержащих гетероциклических O-, и S-нуклеофилов в реакциях с 4-нитрофталонитрилом и 4-бром-5-нитрофталонитрилом катализаторов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021, Т. 2, вып. 4. С. 43-49. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>
3. Koifman O.I. Macroheterocyclic compounds – a key building block in new functional materials and molecular devices // *Macroheterocycles*. 2020. Vol. 13. P. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
4. Masa J., Ozoemena K., Schuhmann W., Zagal J.H. Oxygen reduction reaction using N_4 -metallomacrocyclic catalysts: fundamentals on rational catalyst design // *J. Porphyrins and Phthalocyanines*. 2012. Vol. 16. P. 761-784. DOI: 10.1142/S1088424612300091.
5. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. Poly-5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin as a material for photovoltaic devices // *Mendeleev Communications*. 2020. Vol. 30, no. 6. P. 777-780. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.11.030.
6. Zamadar M., Orr Ch., Uherek M. Water Soluble Cationic Porphyrin Sensor for Detection of Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} // *Journal of Sensors*. 2016. Vol. 216. DOI: 10.1155/2016/1905454.
7. Grin M.A., Suvorov N.V., Mironov A.F. Natural chlorins as a promising platform for creating targeted theranostics in oncology // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30, no. 4. P. 406-418. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.003.
8. Кустов А.В., Березин Д.Б., Стрельников А.И., Лапочкина Н.П. Противоопухолевая и антимикробная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, клинико-лабораторные исследования / под ред. А.К. проф. Гара. М.: Ларго, 2020. 108 с.



9. Giancola C., Caterino M., D'Aria F., Kustov A.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Starseva O.M., Berezin D.B., Pylina Y.I., Usacheva T., Amato J. Selective binding of a bioactive porphyrin-based photosensitizer to the G-quadruplex from the KRAS oncogene promoter // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 145. P. 244-251. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.152.
10. Крук Н.Н. Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
11. Gu J, Peng Y, Zhou T, Ma J, Pang H, Yamauchi Y. Porphyrin-based framework materials for energy conversion // *Nano Research Energy*. 2022. Vol. 1. e9120009. DOI: 10.26599/NRE.2022.9120009.
12. Berezina N.M., Berezin M.B., Semeikin A.S. Solvation interactions and photostability of tetrakis(1-methylpyridyl)porphyrin derivatives // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 290. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111196.
13. Amorim C. F., Iglesias B. A., Pinheiro T. R., Lacerda L.E., Sokolonski A.R., Pedreira B.O., Moreira K.S., Burgo L.T.A., Meyer R., Azevedo V., Portela R.W. Photodynamic inactivation of different *Candida* species and inhibition of biofilm formation induced by water-soluble porphyrins // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2023. Vol. 42, no. 103343. DOI: 10.1016/j.pdpdt.2023.103343.
14. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
15. Himanshu P., Khare A. Cryoscopic studies of α -amino acids in water // *Journal of Molecular Liquids*. 2005, Vol. 122. P. 61-64.
16. Berezina N.M., Berezin M.B., Do Ngok Minh, Bazanov M.I. Solvation and coordination interactions of tetrapyrrolylporphyrin in aqueous solutions. Thermal stability // *Russian Journal of General Chemistry*. 2017. Vol. 87, no. 3. P. 639-650. DOI: 10.1134/S1070363217030422.
17. Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Березин М.Б. Некоторые физико-химические свойства комплексонов, производных тетрапирридилпорфина // *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83, № 5. С. 903-910.
18. Berezina N.M., Bazanov M.I. Semeikin A.S., Berezin M.B. The physicochemical properties of complexones, tetrapyrrolylporphyrin derivatives // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2009. Vol. 83, no. 5. P. 785-791. DOI: 10.1134/S0036024409050185.

Поступила в редакцию 01.09.2023

Одобрена после рецензирования 08.09.2023

Принята к опубликованию 19.09.2023



ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ Cu(II) И Fe(II)

Т. Е. Никифорова

Татьяна Евгеньевна Никифорова, д-р хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, tatianaenik@mail.ru

Ключевые слова: хлопковая целлюлоза, модифицирование, антралиловая кислота, сорбция, ионы Cu(II) и Fe(II)

Аннотация. В работе выполнено модифицирование хлопковой целлюлозы антралиловой кислотой для получения нового сорбента, способного эффективно извлекать ионы тяжелых металлов из водных растворов. Модифицирование проводили в две стадии: на первой стадии получали диальдегидцеллюлозу за счет окисления целлюлозы метапериодатом натрия; на второй стадии диальдегидцеллюлозу обрабатывали антралиловой кислотой с получением готового сорбента. Определены оптимальные условия модифицирования хлопковой целлюлозы для достижения максимальной сорбции ионов железа(II) и меди(II). Исследованы равновесно-кинетические характеристики исходной и модифицированной хлопковой целлюлозы. Проведена обработка результатов кинетического эксперимента в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Сняты изотермы сорбции, проведена их обработка в рамках модели Ленгмюра и определены величины предельной сорбционной емкости (A_{∞}). Показано, что модифицирование хлопковой целлюлозы позволяет заметно повысить ее сорбционную емкость. Установлено, что A_{∞} модифицированного сорбента примерно в 4-5 раз превосходит предельную сорбционную емкость нативной хлопковой целлюлозы по отношению к ионам Cu(II) и Fe(II). Получены и сопоставлены ИК-спектры целлюлозы, модифицированной антралиловой кислотой, и нативной целлюлозы. Получены СЭМ-изображения структуры поверхности исходной хлопковой целлюлозы и модифицированного сорбента.

Для цитирования:

Никифорова Т.Е. Влияние химического модифицирования хлопковой целлюлозы антралиловой кислотой на сорбцию ионов Cu(II) и Fe(II) // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 30-39. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Введение

В настоящее время во всем мире наблюдается рост загрязнения окружающей среды вредными веществами различной природы – тяжелыми металлами, радионуклидами, нефтепродуктами и др. В работах, посвященных проблемам загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, отмечается их высокая токсичность для живых организмов уже в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции [1]. Поступление их в окружающую среду обусловлено работой различных отраслей



промышленности, автотранспорта, котельных, мусоросжигающих установок и сельского хозяйства. К естественным источникам загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами относятся извержения вулканов, разрушение горных пород и др. [2]. Для снижения экологической опасности различных производств разрабатываются и находят применение разнообразные методы удаления тяжелых металлов из сточных вод, таких как адсорбция, осаждение, ионный обмен, мембранная очистка, электрокоагуляция, электроосаждение и др. [3].

Весьма эффективным методом очистки воды, загрязненной ионами тяжелых металлов, является сорбционный метод, который позволяет извлекать загрязнения в сравнительно широком диапазоне концентраций. Сорбционный метод представляет собой перспективный подход в очистке сточных вод с экологической точки зрения. На сегодняшний день наиболее используемым адсорбентом является активированный уголь благодаря его высокой удельной поверхности. Однако применение активированного угля ограничено из-за высокой стоимости процесса его производства и регенерации. Поэтому актуальной задачей является поиск новых, более дешевых и эффективных сорбционных материалов [4].

Среди сорбентов неорганической природы широко используются мезопористый кремнезем, цеолит, магнитные адсорбенты, глинозем, глина. Современные способы синтеза минеральных сорбентов приведены в работах [5–7].

В последнее время наибольшее внимание было уделено биосорбентам полисахаридной природы, особенно агропромышленным отходам, образующимся в изобилии в процессе переработки сельскохозяйственного сырья. Сорбенты на основе растительной биомассы, в частности сельскохозяйственные отходы, широко используются исследователями как альтернатива традиционным сорбентам, благодаря их дешевизне, доступности, возобновляемости, биоразлагаемости и наличию у них сорбционного потенциала. Возможность применения в промышленных условиях и экономическая эффективность являются ключевыми факторами, играющими наиболее важную роль при подборе наиболее подходящего сорбента для биосорбции тяжелых металлов из водных стоков [8].

Адсорбционная способность биосорбентов может быть значительно улучшена химическими, физическими или биохимическими методами. Сообщается об использовании отходов агропромышленного комплекса как в немодифицированном (рисовая шелуха, хитозан, кофейный жмых, пшеничные отруби, соевая мука, измельченные косточки оливы, яблочные выжимки, биомасса грибов, дрожжи, биомасса водорослей и бактерий), так и в модифицированном виде (сахарный тростник, модифицированные пшеничные отруби, модифицированные кокосовые отходы, модифицированные отходы кожуры апельсина, модифицированные опилки, модифицированная яичная скорлупа), являющихся наиболее изученными адсорбентами [9–10].

Одним из основных преимуществ биосорбентов является то, что они нетоксичны и безопасны для человека, окружающей среды. Биосорбенты способны особенно эффективно удалять тяжелые металлы в низких концентрациях и сравнительно широко используются с этой целью [11].



Сорбционные материалы могут быть как водорастворимыми, так и нерастворимыми в воде, в том числе шитыми, они могут применяться в виде мембран, волокон, гелей или шариков [12–13]. Следует отметить, что гибридные материалы также представляют большой интерес для удаления катионов металлов из водных растворов. Включение неорганических материалов, таких как кремнезем, например, может улучшить диффузию или физические свойства, повысить стабильность сорбентов и облегчить разделение в конце процесса сорбции [14].

Известно, что эффективность сорбента зависит как от площади его удельной поверхности, так и от количества и вида сорбционных центров [14–16]. Полимерные сорбенты, несущие кислотные группы (карбоксильные, сульфогруппы и др.), вызывают большой интерес. В зависимости от характера функциональных групп, полимерный сорбент может проявлять либо хелатные свойства, либо выступать в качестве полиэлектролита, что определяет механизм связывания ионов металлов [16]. Таким образом, разработка и применение биополимерных сорбентов с кислотными функциональными группами для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов, в том числе из сточных вод, является актуальной задачей.

Целью данной работы является разработка сорбента на основе хлопковой целлюлозы, обладающего высокими сорбционными характеристиками, для эффективной очистки водных сред от ионов тяжелых металлов.

Основная часть

При выполнении экспериментальной части работы в качестве сорбента использовали хлопковую целлюлозу (ГОСТ 595-79). Для очистки от примесей целлюлозу кипятили в течение 30 минут с 5%-ным раствором NaHCO_3 при модуле раствор/сорбент 20, затем промывали дистиллированной водой до $\text{pH} = 7$ и высушивали до постоянного веса. Воздушно сухие образцы целлюлозы имели влажность 8,5%.

В качестве модифицирующих агентов использовали метапериодат натрия NaIO_4 и антраниловую кислоту $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$, для приготовления модельных растворов в экспериментах по сорбции использовали сульфаты железа и меди $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, все реактивы степени чистоты «х.ч.».

Модифицирование хлопковой целлюлозы антраниловой кислотой проводили в два этапа:

- окисление целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы;
- модифицирование диальдегидцеллюлозы антраниловой кислотой.

Окисление целлюлозы метапериодатом натрия и определение содержания альдегидных групп в сорбенте было выполнено, как описано в [17]. Полученная в ходе периодатного окисления диальдегидцеллюлоза [18] была в последующем обработана антраниловой кислотой. Для этого окисленную хлопковую целлюлозу с содержанием альдегидных групп 12% в количестве 1 г помещали в колбу, содержащую 1%-ный раствор антраниловой кислоты (модуль раствор/сорбент 50). Процесс модифицирования проводили в течение 45–60 мин при температуре 40–45 °С и $\text{pH} = 7–10$ при непрерывном перемешивании. После охлаждения модифицированный сорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали.



Кинетика и равновесие сорбции. Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора [19]. Начальная концентрация ионов металлов (C_0) 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.

Степень извлечения ионов металлов (α , %) определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100. \quad (1)$$

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески сорбента массой 0,1 г и заливали их 10 мл водного раствора сульфата металла с концентрациями металла в интервале $1,5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выдерживали при перемешивании до установления состояния равновесия. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (C) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210VGP.

Равновесную сорбционную емкость A (моль/кг) определяли по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где C – равновесная концентрация ионов металла, моль/л; m – масса навески сорбента, г; V – объем раствора, л.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных экспериментов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из двух параллельных опытов [20]. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Обсуждение результатов

Для определения времени достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «целлюлозный сорбент – водный раствор сульфата металла» были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) . Результаты эксперимента представлены на рис. 1.

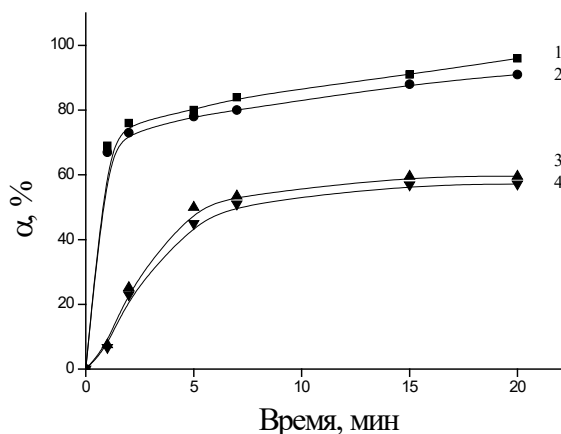


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} (1, 3) и Fe^{2+} (2, 4) из водных растворов нативной (3, 4) и модифицированной (1, 2) хлопковой целлюлозой



Из рис. 1 видно, что степень извлечения ионов тяжелых металлов заметно возрастает в случае использования целлюлозы, модифицированной антралиловой кислотой, по сравнению с нативной целлюлозой. При этом время достижения сорбционного равновесия составляет 20 минут.

Для определения порядка реакции экспериментальные данные были обработаны с использованием кинетических моделей псевдо-первого (3) и псевдо-второго (4) порядков:

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}), \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}}. \quad (4)$$

Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов нативной и модифицированной хлопковой целлюлозой в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков, выполненной с помощью программы Origin, представлены в табл. 1. Следует отметить, что наиболее высокие коэффициенты корреляции (0,99) получены при обработке данных кинетического эксперимента с использованием модели псевдо-второго порядка.

Таблица 1. Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов нативной и модифицированной хлопковой целлюлозой в рамках моделей химической кинетики

Ион металла	Равновесное значение сорбции	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	q_e , мг/г	q_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	q_e , мг/г	k_2 , мг/мин/г	R^2
Немодифицированная целлюлоза							
Cu(II)	0,55	0,46	0,18	0,80	0,64	0,29	0,99
Fe(II)	0,53	0,49	0,18	0,89	0,62	0,23	0,99
Целлюлоза, модифицированная антралиловой кислотой							
Cu(II)	0,93	0,61	0,27	0,98	0,95	1,17	0,99
Fe(II)	0,87	0,69	0,25	0,97	0,81	1,08	0,99

Для определения предельной сорбционной емкости нативной хлопковой целлюлозы и целлюлозы, модифицированной антралиловой кислотой, были получены изотермы сорбции ионов Cu(II), Fe(II) из водных растворов их сульфатов. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Полученные экспериментальные данные можно описать уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра

$$A = \frac{A_\infty \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad (5)$$

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

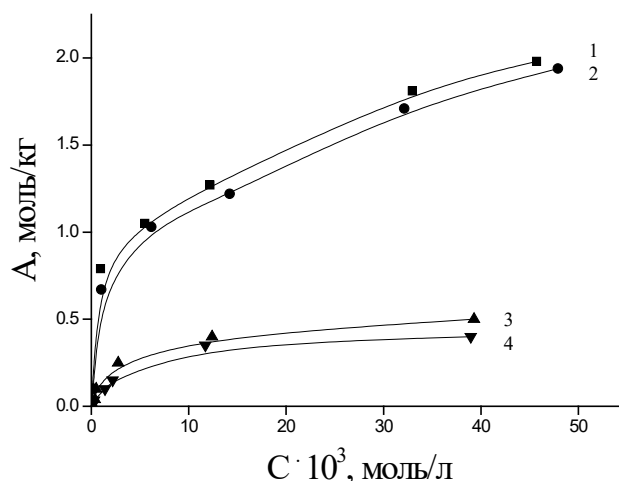


Рис. 2. Изотермы сорбции Cu^{2+} (1, 3) и Fe^{2+} (2, 4) из водных растворов нативной (3, 4) и модифицированной (1, 2) хлопковой целлюлозой

Линеаризация изотерм сорбции согласно уравнению

$$\frac{C_e}{A} = \frac{C_e}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty \cdot K} \quad (6)$$

позволяет графически определить в уравнении Ленгмюра величины A_∞ и K из опытных данных по распределению исследуемого сорбата в гетерофазной системе «водный раствор – целлюлозный сорбент».

Результаты обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов по модели Ленгмюра нативной хлопковой целлюлозой и хлопковой целлюлозой, модифицированной антраниловой кислотой, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов нативной и модифицированной хлопковой целлюлозой по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов

Катион металла	K , л/моль	$1/A_\infty$	Коэффициент корреляции	A_∞ , моль/кг
Немодифицированная целлюлоза				
Cu(II)	909,1	$2,0 \pm 0,02$	0.99	0.50
Fe(II)	961,5	$2,5 \pm 0,02$	0.99	0.40
Целлюлоза, модифицированная антраниловой кислотой				
Cu(II)	217,4	$0,50 \pm 0,03$	0.99	2,00
Fe(II)	325,5	$0,51 \pm 0,04$	0.98	1,96

Экспериментальные данные по сорбции ионов меди и железа нативной и модифицированной хлопковой целлюлозой хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра. Как следует из данных, представленных на рис. 2 и в таблице 2, предельная сорбционная емкость (A_∞) хлопковой целлюлозы, модифицированной антраниловой кислотой, в четыре раза превосходит A_∞ нативной целлюлозы по ионам $\text{Cu}(\text{II})$ и примерно в пять раз – по ионам $\text{Fe}(\text{II})$. Полученные значения $A_\infty \approx 2$ моль/кг при сорбции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ модифицированной целлюлозой свидетельствуют, что данный сорбент обладает хорошей связывающей способностью по отношению к этим металлам.



Существенный рост предельной сорбционной емкости модифицированной хлопковой целлюлозы по сравнению с нативной целлюлозой можно объяснить тем, что в результате модификации в структуре волокон появляются новые функциональные группы, способные эффективно связывать ионы тяжелых металлов.

Анализ ИК-спектров. Для обнаружения новых сорбционных центров, образовавшихся на поверхности сорбента в процессе модифицирования, были получены ИК-спектры исходной хлопковой целлюлозы, а также целлюлозы, окисленной метапериодатом натрия (диальдегидцеллюлозы), и целлюлозы, модифицированной антраниловой кислотой (рис. 3, кривые 1-3).

Сравнение полученных ИК-спектров позволяет выявить различия в исследуемых образцах целлюлозы. В области $1780\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ наличие полос поглощения обусловлено валентными колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$ для альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. В этой области наблюдается смещение пика при 1729 см^{-1} в положение 1741 см^{-1} для образца целлюлозы, модифицированного антраниловой кислотой, по сравнению с исходной целлюлозой, что обусловлено появлением в его структуре карбоксильных групп.

В спектре диальдегидцеллюлозы наблюдается сдвиг полосы из положения 1640 см^{-1} для исходной хлопковой целлюлозы в положение 1632 см^{-1} , связанный с появлением альдегидных групп в процессе окисления целлюлозы метапериодатом натрия.

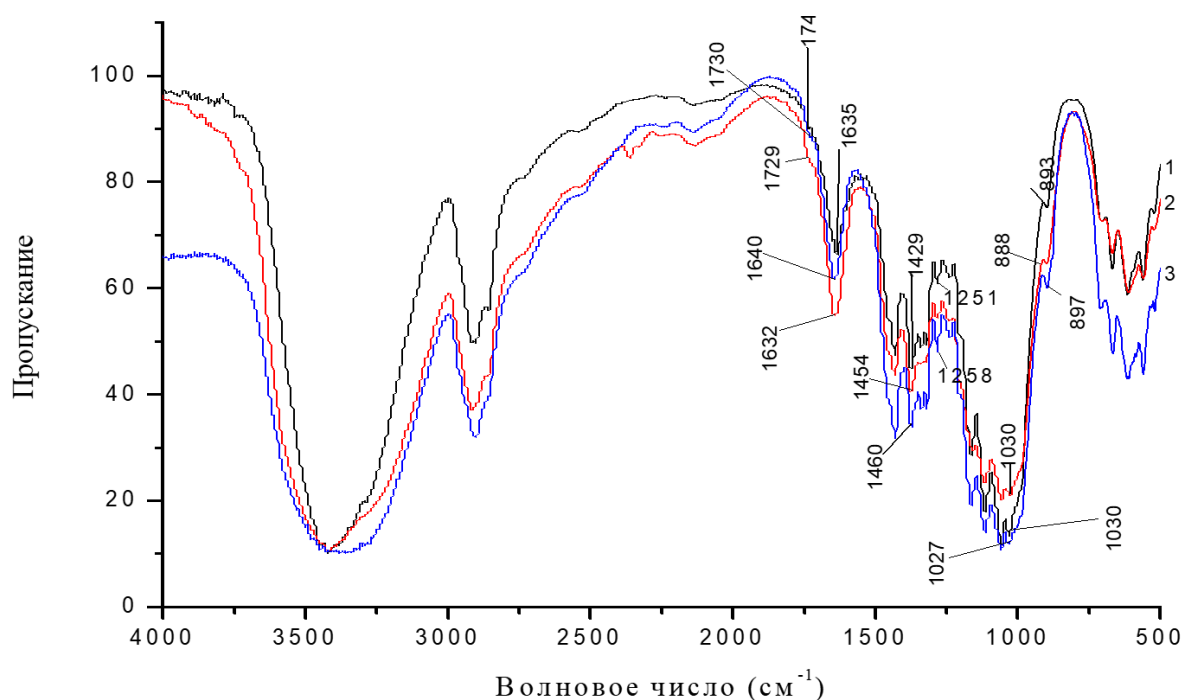


Рис. 3. ИК-спектры нативной хлопковой целлюлозы (1), диальдегидцеллюлозы (2), целлюлозы, модифицированной антраниловой кислотой (3)

Изменения также наблюдаются в спектре целлюлозы, модифицированной антраниловой кислотой, по сравнению со спектром исходной целлюлозы, в области $1300\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, где проявляются валентные колебания связи $\text{C}\text{--}\text{N}$ в амидах. Поэтому можно утверждать, что при модифицировании сорбента на его поверхности происходит закрепление антраниловой кислоты. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии подтверждают, что модифицирование целлюлозы антраниловой кислотой через стадию



образования диальдегидцеллюлозы приводит к появлению новых сорбционно-активных групп в структуре сорбентов.

Микроскопическое исследование структуры сорбентов. Исследование структуры поверхности исходной хлопковой целлюлозы и модифицированного сорбента методом электронной микроскопии показало, что в результате модификации изменяется микро-рельеф поверхности сорбента. Так, поверхность исходной хлопковой целлюлозы (рис. 4, *а*): однородна и с малым количеством складок. При модификации антраниловой кислотой поверхность сорбента становится более шероховатой, наблюдается обилие складок и чешуек (рис. 4, *б*), что свидетельствует об изменении поверхностного слоя.

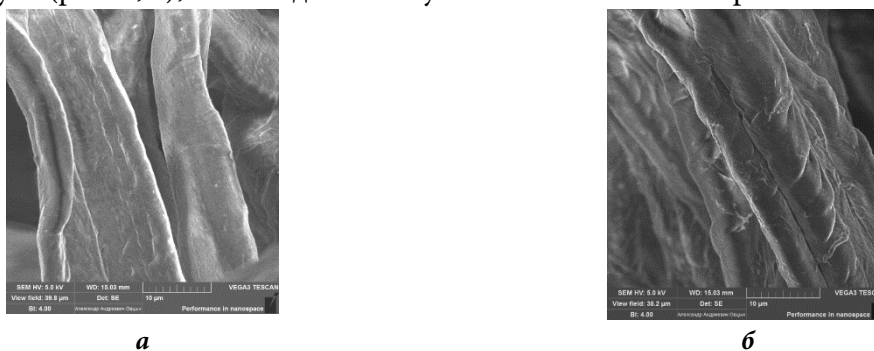


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности исходной хлопковой целлюлозы (*а*) и поверхности хлопковой целлюлозы, модифицированной антраниловой кислотой (*б*)

В результате модификации получен сорбент с отличной от исходной хлопковой целлюлозы структурой, характеризующийся повышенными сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов.

Выводы

Разработан новый эффективный сорбент для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов путем последовательной обработки хлопковой целлюлозы метапериодатом натрия и антраниловой кислотой. Исследован процесс сорбции ионов тяжелых металлов на хлопковой целлюлозе и модифицированном образце. Обнаружено, что сорбционные характеристики модифицированного сорбента по отношению к ионам Cu^{2+} и Fe^{2+} значительно превышают таковые для нативной хлопковой целлюлозы. Установлено, что кинетика сорбции ионов тяжелых металлов исследуемыми сорбентами наиболее адекватно (с коэффициентом корреляции 0,99) описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка. Экспериментальные изотермы сорбции ионов меди и железа хорошо описываются в рамках модели Ленгмюра. Установлено, что предельная сорбционная емкость хлопковой целлюлозы, модифицированной антраниловой кислотой, возрастает по сравнению с нативной хлопковой целлюлозой для ионов Cu^{2+} и Fe^{2+} с 0,5 и 0,4 моль/кг до 2 и 1,96 моль/кг соответственно.

ИК-спектры образцов исходной целлюлозы и целлюлозы, модифицированной антраниловой кислотой, свидетельствуют о появлении в структуре сорбента новых сорбционно-активных групп.



Микроскопические исследования по методу СЭМ показывают наличие изменений структуры поверхности сорбционного материала на основе хлопковой целлюлозы по сравнению с исходным образцом.

Благодарности

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. Humelnicu D., Lazar M.M., Ignat M., Dinu I.A., Dragan E.S., Dinu M.V. Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores // *J. Haz. Mat.* 2019. Vol. 381. 120980. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120980>
2. 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 // *A review Journal of Water Process Engineering.* 2021. Vol. 42. 102148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
3. Agarwal A., Upadhyay U., Sreedhar I., Singh S.A., Patel C.M. A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater // *J. Water Proc. Eng.* 2020. Vol. 38. 101602. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602>
4. Meseldzija S., Petrovic J., Onjia A., Volkov-Husovic T., Nesic A., Vukelic N. Utilization of agro-industrial waste for removal of copper ions from aqueous solutions and mining-wastewater // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2019. Vol. 75. P. 246–252. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.031>
5. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Исследование стадий термической обработки и гидротермальной кристаллизации при получении гранулированного цеолита NAA из механоактивированного метакаолина // *Журнал прикладной химии.* 2013. Т. 86, № 3. С. 360-366.
6. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б. Синтез гранулированных цеолитов со структурой NAA из каолина // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* 2011. Т. 54, № 12. С. 77-80.
7. Gordina N.E., Prokofev V.Y., Hmylova O.E., Kul'pina Y.N. Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2017. Vol. 129, no. 3. P. 1415-1427.
8. Saavedra M.I., Miñarro M.D., Angosto J.M., Fernández-López J.A. Reuse potential of residues of artichoke (*Cynara scolymus* L.) from industrial canning processing as sorbent of heavy metals in multimetallic effluents // *Industrial Crops & Products.* 2019. Vol. 141. 111751. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111751>
9. Shrestha R., Ban S., Devkota S., Sharma S., Joshi R., Tiwari A.P., Kim H.Y., Joshi M.K. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review // *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2021. Vol. 9, iss. 4. 105688. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
10. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В., Модина Е.А. Сорбция ионов цинка продуктами, содержащими целлюлозную и белковую составляющие // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 27-31.
11. Nazaripour M., Reshadi M.A.M., Mirbagheri S.A., Nazaripour M., Bazargan A. Research trends of heavy metal removal from aqueous environments // *Journal of Environmental Management.* 2021. Vol. 287. 112322. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112322>
12. Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Loginova V.A., Koifman O.I. Mechanism of protodesorption – exchange of heavy metal cations for protons in a heterophase system of H₂O-H₂SO₄-MSO₄ – cellulose sorbent // *Journal of Hazardous Materials.* 2015. Vol. 299, P. 725-732. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.004.



13. **Singha B., Das S.K.** Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013. Vol. 107. P. 97–106. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.060>
14. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А.** Сопоставление моделей сорбции катионов меди (II) и никеля (II) из водных растворов хлопковой целлюлозой // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86, № 10. С. 1724-1729.
15. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Исляйкин М.К.** Кислотно-основные взаимодействия и комплексообразование при извлечении катионов меди (II) из водных растворов целлюлозным сорбентом с участием поливинилпирролидона // *Журнал физической химии*. 2012. Т. 86, № 12. С. 1974-1984.
16. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.** Acid-base interactions and complex formation while recovering copper(ii) ions from aqueous solutions using cellulose adsorbent in the presence of polyvinylpyrrolidone // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2012. Vol. 86, № 12. P. 1836-1846.
17. **Beaugeard V., Muller J., Graillet A., Ding X., Robin J.-J., Monge S.** Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review // *Reactive and Functional Polymers*. 2020. Vol. 152 (3). 104599. URL: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>
18. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Софронов А.Р.** Влияние химического модифицирования хлопковой целлюлозы аминокислотой на сорбцию ионов Cu(II) и Fe(II) // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 32-42. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>
19. **Klemm D., Philipp B., Heinze D., Heinze U. and Wagenknecht W.** Comprehensive cellulose chemistry. Vol. 1: Fundamentals and Analytical Methods. Wiley-WCH, Weinheim, Germany, 1998. 282 p.
20. **Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.** Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
21. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.

Поступила в редакцию 10.08.2023

Одобрена после рецензирования 18.08.2023

Принята к опубликованию 08.09.2023



КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ 3,4-ДИГИДРО-2Н-ТИОПИРАН-1,1-ДИОКСИДОВ

М. В. Старостин, Н. Е. Долбнев, К. Л. Овчинников

Михаил Витальевич Старостин, аспирант; Никита Евгеньевич Долбнев, магистрант;

Константин Львович Овчинников, канд. хим. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет Ярославль, Россия

misha.starostin@yandex.ru; dolbnevne.19@edu.ystu.ru; ovchinnikovkl@ystu.ru

Ключевые слова:

3,4-дигидро-2Н-тиопиран-1,1-диоксиды, кислотность, квантово-химическое моделирование, метод REVPBE0

Аннотация. Проведено квантово-химическое моделирование методом REVPBE0 3,4-дигидро-2Н-тиопиран-1,1-диоксида, 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2Н-тиопиран-1,1-диоксида и их анионов. Рассчитаны свободные энергии Гиббса для реакции их взаимодействия с гидроксид анионом в качестве основания. Установлено различие в кислотных свойствах протонов 2Н-тиопирановых колец и положения реакционных центров в последующих реакциях с участием образующихся анионов.

Для цитирования:

Старостин М.В., Долбнев Н.Е., Овчинников К.Л. Квантово-химическое изучение кислотности 3,4-дигидро-2Н-тиопиран-1,1-диоксидов // От химии к технологии шаг за шагом. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 40-44. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Введение

Соединения, содержащие тиопирановый фрагмент, представляют интерес как перспективные биологически активные вещества [1]. Тем не менее они являются малоизученными органическими соединениями вследствие препаративной сложности их получения и проведения их дальнейшей функционализации [1, 2]. Поэтому всестороннее развитие химии тиопиранов является актуальной задачей.

Известно [3], что в присутствии оснований может происходить миграция двойной связи 3,4-дигидро-2Н-тиопиран-1,1-диоксида (рис. 1).

В присутствии водного раствора NaOH в течение 24 ч авторы [3] наблюдали изомеризацию **1** в **2** с конверсией 67%. Также отмечается, что при воздействии более слабого основания DBU (6 экв.) в течение 7 дней происходит образование равновесной смеси изомеров **1** и **2** в соотношении 5 : 95.

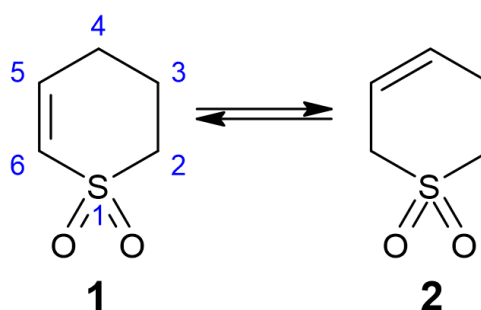


Рис. 1. Общая схема миграции двойной связи в кольце 3,4-дигидро-2Н-тиопиран-1,1-диоксида



В настоящей работе рассматривается проблема кислотности тиопиранового кольца на примере незамещённого 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида и тризамещённого 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида.

Определение возможности образования различных анионов 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксидов необходимо не только для анализа возможной миграции двойной связи, но и для исследования реакций с участием вероятных анионов. Такую оценку мы провели с помощью квантово-химических расчетов.

Ранее проводились квантово-химические исследования синтеза замещенных 3,4-дигидро-2*H*-тиопиранов [4, 5] – синтетических предшественников 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксидов.

Основная часть

Все квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программы Orca, версия 5.0.3 [6-8] методом функционала электронной плотности REVPBE0 (обновленный метод PBE0) [9, 10] с дисперсионной поправкой Grimme D4 [11, 12] в валентно-расщепленном трёхэкспоненциальном 3ζ базисе с поляризационными функциями Def2-TZVPPD [13-15]. В расчетах применялись аппроксимации кулоновских взаимодействий и обменных HF-интегралов методом RIJCOSX [16] в дополнительных базисах Def2/J [14] и Def2-TZVPPD/C [17, 18]. В расчетах, учитывающих сольватацию, использовалась поляризуемая континуальная модель C-PCM, растворитель – ДМФА [19].

Для определения кислотности различных положений тиопиранового кольца были рассчитаны все теоретически возможные анионы 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида и 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида. Изменение свободной энергии Гиббса рассчитывались для реакции их взаимодействия с гидроксид анионом в качестве основания. Результаты представлены в таблице 1. Изменение энергии Гиббса рассчитано для температуры 293К.

Таблица 1. Свободная энергия Гиббса депротонирования 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида и 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида гидроксид анионом (метод REVPBE0/def2-TZVPPD, C-PCM(DMF), $T = 293$ K). Нумерация атомов – в соответствии схемой на рис. 1

Положение депротонирования в тиопирановом кольце	ΔG , ккал/моль	
	3,4-дигидро-2 <i>H</i> -тиопиран-1,1-диоксид	3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2 <i>H</i> -тиопиран-1,1-диоксид
2	7,580	1,713
3	26,220	8,951
4	-7,578	-23,056
5	15,694	13,754
6	3,584	-

Из приведённых данных видно, что для обоих соединений наиболее энергетически выгодным является депротонирование атома **C4**. Легкость депротонирования связана с устойчивостью образующегося аниона, которая во многом определяется распределением электронной плотности. При отрыве протона от атома **C4**, образующийся анион



является резонансно-стабилизированным за счет взаимодействия с электронами атома С6 (рис. 2).

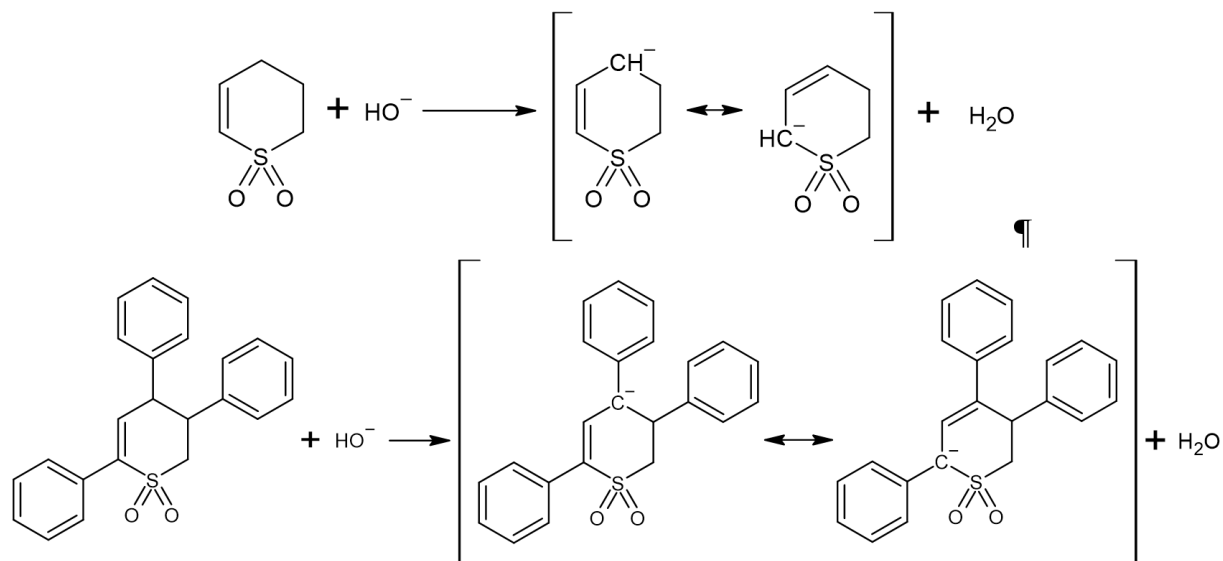


Рис. 2. Схема образования анионов при депротонировании атома С4 3,4-дигидро-2H-тиопиран-1,1-диоксида и 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-1,1-диоксида

На этих же атомах находится основная доля высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), что видно на рис. 3. Локализация ВЗМО также показывает нам активные реакционные центры аниона – атомы С4 и С6.

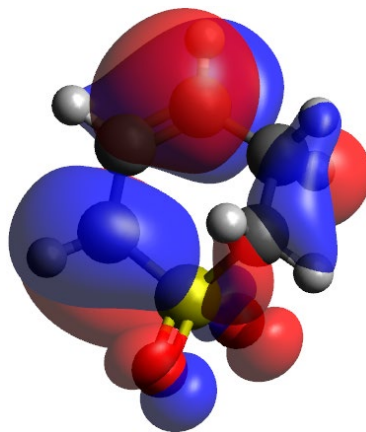


Рис. 3. Распределение ВЗМО в анионе 3,4-дигидро-2H-тиопиран-1,1-диоксида (С4 депротонирован)

Сравнивая энергии Гиббса депротонирования С4 2H-тиопиран-1,1-диоксида (-7,578 ккал/моль) и 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-1,1-диоксида (-23,056 ккал/моль), можно сделать вывод, что у 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2H-тиопиран-1,1-диоксида кислотные свойства выражены сильнее. Распределение ВЗМО в образующемся анионе, показанное на рис. 4, дает объяснение этому факту. Фенильные фрагменты в 4 и 6 положениях участвуют в распределении электронной плотности, чем стабилизируют анион.

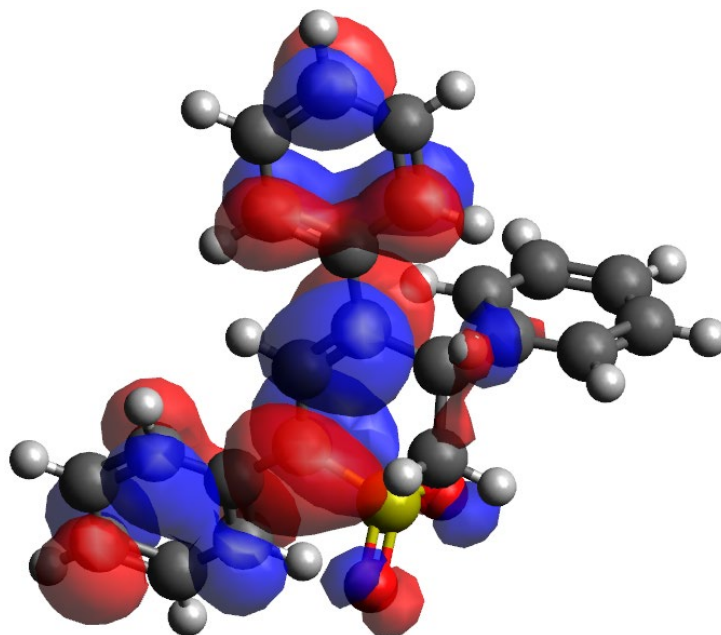


Рис. 4. Распределение ВЗМО в анионе 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида (С4 депротонирован)

Если прогнозировать реакционную способность образующихся анионов в последующих химических реакциях, то для аниона 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида она ожидается выше, как вследствие большей локализации ВЗМО на углеродах кольца 2*H*-тиопирана, так и меньшего влияния стерического фактора. Реакционными центрами в последующих реакциях с участием этих анионов могут выступать атомы С4 и С6, поскольку именно на них локализуется основная доля ВЗМО аниона.

Также обращает на себя внимание незначительное участие сульфонной группы в распределении ВЗМО, что согласуется с рассчитанной низкой кислотностью атома С2.

Выводы и рекомендации

В результате квантово-химических расчетов свободной энергии Гиббса установлено, что в 3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксиде и 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксиде самые сильные кислотные свойства проявляет протон при угле в 4 положении тиопиранового кольца. Фенильные фрагменты в 4 и 6 положениях 3,4,6-трифенил-3,4-дигидро-2*H*-тиопиран-1,1-диоксида участвуют в распределении электронной плотности аниона, чем повышают кислотные свойства этого соединения. Исходя из локализации ВЗМО в анионах можно сделать вывод, что реакционными центрами в последующих реакциях с участием этих анионов будут выступать атомы С4 и С6.

Список источников

1. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L. A Convenient Synthesis of 3,4-Dihydro-2*H*-thiopyran-2,3-dicarboxylic Acid Derivatives // *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.* 2019. Vol. 68, no. 3. P. 606-609. DOI: 10.1007/s11172-019-2462-y.
2. Merkulova E.A., Kolobov A.V., Ovchinnikov K.L., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G. Unsaturated Carboxylic Acids in the One-pot Synthesis of Novel Derivatives of 3,4-Dihydro-2*H*-thiopyran // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2021. Vol. 57, no. 3. P. 245-252. DOI: 10.1007/s10593-021-02900-y.



3. **Chabanenko R.M., Mykolenko S.Yu., Kozirev E.K., Palchykov V.A.** Multigram Scale Synthesis of 3,4- and 3,6-Dihydro-2*H*-thiopyran 1,1-Dioxides and Features of their NMR Spectral Behavior // *Synthetic Communications*. 2018. Vol. 48, no. 17. P. 2198-2205. DOI: 10.1080/00397911.2018.1486427.
4. **Ovchinnikov K.L., Starostin M.V., Larionov N.N.** Quantum-chemical Study of the Regioselectivity of the Diels-Alder Heteroreaction of α,β -Unsaturated Thiocarbonyl Compounds with Unsymmetrical Dienophiles // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. Vol. 2, no. 3. P. 110-114. DOI: 10.52957/27821900_2021_03_110. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-2>
5. **Ovchinnikov K.L., Karpov I.D., Starostin M.V., Kolobov A.V.** Comparative Quantum-Chemical Analysis of the Reactivity of 1-Phenylbut-2-en-3-ynone and 2-(*N*-pyrrolidinyl)pent-2-en-4-ynone as Heterodienes in the Diels-Alder Reaction // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. Vol. 2, no. 4. P. 77-80. DOI: 10.52957/27821900_2021_04_77. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-3>
6. **Neese F.** The ORCA program system // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012. Vol. 2, no. 1. P. 73-78. DOI: 10.1002/wcms.81.
7. **Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C.** The ORCA quantum chemistry program package // *J. Chem. Phys.* 2020. Vol. 152, no. 22. 224108. DOI: 10.1063/5.0004608.
8. **Neese F.** Software update: The ORCA program system - Version 5.0 // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2022. e1606. DOI: 10.1002/wcms.1606.
9. **Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.** Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, no. 18. P. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
10. **Ernzerhof M., Scuseria G.E.** Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110, no. 11. P. 5029-5036. DOI: 10.1063/1.478401.
11. **Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A., Neugebauer H., Spicher S., Bannwarth C., Grimme S.** A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction // *J. Chem. Phys.* 2019. Vol. 150, no. 15. 154122. DOI: 10.1063/1.5090222.
12. **Caldeweyher E., Mewes J.-M., Ehlert S., Grimme S.** Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22, no. 16. P. 8499-8512. DOI: 10.1039/D0CP00502A.
13. **Weigend F., Ahlrichs R.** Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7, no. 18. P. 3297-3305. DOI: 10.1039/B508541A.
14. **Weigend F.** Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. Vol. 8, no. 9. P. 1057-1065. DOI: 10.1039/B515623H.
15. **Rappoport D., Furche F.** Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133, no. 13. 134105. DOI: 10.1063/1.3484283.
16. **Kossmann S., Neese F.** Efficient Structure Optimization with Second-Order Many-Body Perturbation Theory: The RIJCOSX-MP2 Method // *J. Chem Theory Comput.* 2010. Vol. 6, no. 8. P. 2325-2338. DOI: 10.1021/ct100199k.
17. **Hellweg A., Hattig C., Hofener S., Klopper W.** Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn // *Theor. Chem. Acc.* 2007. Vol. 117, no. 4. P. 587-597. DOI: 10.1007/s00214-007-0250-5.
18. **Hellweg A., Rappoport D.** Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, no. 2. P.1010-1017. DOI: 10.1039/C4CP04286G.
19. **Barone V., Cossi M.** Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model // *J. Phys. Chem. A*. 1998. Vol. 102, no. 11. P. 1995-2001. DOI: 10.1021/jp9716997.

Поступила в редакцию 09.09.2023

Одобрена после рецензирования 15.09.2023

Принята к опубликованию 19.09.2023



ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ДЕТОКСИКАЦИИ ОСАДКОВ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Е. Л. Никитина¹, И. Г. Тихонова¹, А. С. Данилова¹, С. Н. Леднев²

Елена Леонидовна Никитина, канд. техн. наук, доцент, Ирина Геннадьевна Тихонова, магистрант, Ангелина Сергеевна Данилова, инженер, Сергей Николаевич Леднев, канд. хим. наук, доцент

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, nikitinael@ystu.ru, daniilovaas@ystu.ru

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

Ключевые слова:

реагентная очистка, гуминовые вещества, детоксикация, комплексообразование

Аннотация. Осадки после реагентной очистки минерализованных вод представляют собой достаточно сложную смесь разнообразных веществ минерального и органического состава, утилизация которых необходима для снижения негативного влияния на природную среду. Показана возможность детоксикации осадков природными сорбентами связывать органические и неорганические токсиканты в нетоксичные комплексы, снижая экологическую нагрузку на окружающую среду.

Для цитирования:

Никитина Е.Л., Тихонова И.Г., Данилова А.С., Леднев С.Н. Исследование способа детоксикации осадков минерализованных вод природными сорбентами // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 45-50. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Введение

Сегодня многие проблемы охраны и восстановления окружающей среды не находят оптимальных решений из-за отсутствия дешевых, доступных и экологичных технологий в природоохранных мероприятиях. Наиболее целесообразным решением для снижения негативного влияния осадков очистки сточных вод является использование гуминовых веществ. Гуминовые соединения выполняют функции природных адаптогенов, детоксикантов и обладают широким спектром биологических эффектов, улучшают структуру почвы и являются экологически безопасными в использовании [1]. Преимуществом этого сырья является его доступность в различных регионах мира. Гуминовые вещества (ГВ) в значительной степени определяют плодородие почвы, но их происхождение, молекулярная структура и стабильность являются предметом дискуссий [2, 3]. Гуминовые вещества – органические соединения очень сложного состава, содержащие около 15 видов функциональных групп: карбоксильные, фенол-гидроксилированные, спиртовые, амидные, карбонильные и др. (рис. 1) [4]. Количество метоксильных групп, по мнению Л.Н. Александровой, зависит от степени гумификации и состава исходных



растительных остатков. При этом они являются остаточными в макромолекуле гуминовых кислот [5, 6]. Гидроксильные группы и фенольные гидроксилы, где водород способен к замещению, определяют кислотные свойства гумусовых кислот.

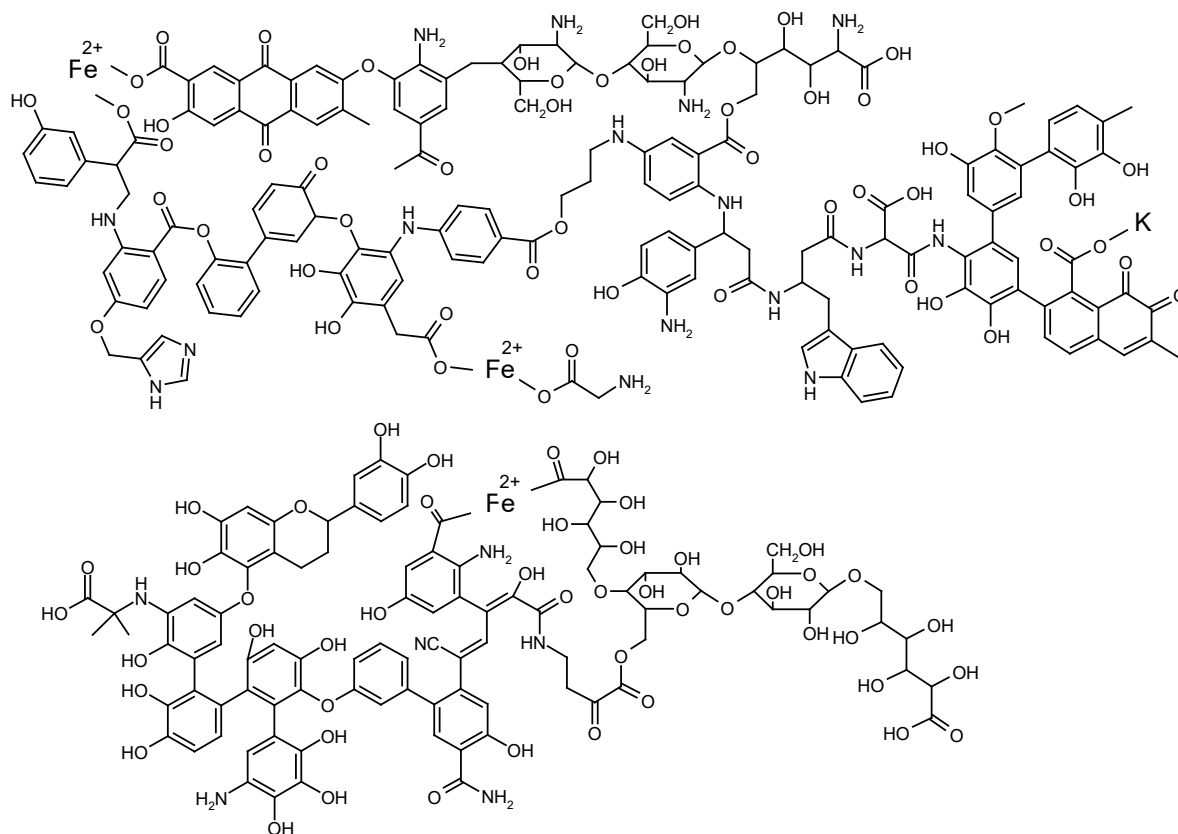


Рис. 1. Гипотетическая формула гуминовых кислот [4]

Качественный состав функциональных групп в фульвокислотах и гуминовых аналогичен. Однако в фульвокислотах в количественном составе преобладают гидроксильные и метоксильные группы. Свободные аминогруппы не обнаруживаются. Можно сделать вывод, о том, что наличие большого числа функциональных групп, таких как $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-SH$ позволяет рассматривать ГВ как высокорекреационные вещества, способные реагировать с широким классом химических соединений [7]. Таким образом, молекулы гумусовых кислот представляют собой рандомизированные полимеры ароматических и алифатических структурных фрагментов, содержащих разнообразные функциональные группы, способные вступать в химические реакции со многими химическими веществами, поступающими в почву.

Основная часть

Большая часть гуминовых веществ находится в почве в связанном состоянии и не растворима в воде. Активатором органического вещества торфа в лабораторных условиях служили водные растворы щелочей, из которых экстрагировали гуминовые соединения в виде гуматов и гуминовых кислот путем экстракции с последующим их осаждением в кислой среде. Полученные гуминовые кислоты анализировали методом ИК-спектроскопии. Спектры инфракрасного поглощения регистрировали на



ИК-Фурье-спектрометре RX (Perkin Elmer) с приставкой НПВО Spectrum Two, в интервале частот 500–4000 см^{-1} , с разрешением 4 см^{-1} . Количественную оценку содержания функциональных групп гуминовых кислот проводили на основании отношений оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп к оптическим плотностям, соответствующим ароматическим полисопряженным системам 1600 см^{-1} и алифатическим заместителям при 2920 см^{-1} (табл. 1).

Таблица 1. Соотношение оптических плотностей полос поглощения гуминовых кислот верхового торфа

Тип торфа	$\frac{A_{\text{ОН } 3300}}{A_{\text{C=C } 1600}}$	$\frac{A_{\text{C=O } 1700}}{A_{\text{C=C } 1600}}$	$\frac{A_{\text{алк } 2920}}{A_{\text{C=C } 1600}}$	$\frac{A_{1039}}{A_{1600}}$	$\frac{A_{\text{C-O-C } 1210}}{A_{\text{алк } 2920}}$	$\frac{A_{\text{C=O } 1700}}{A_{\text{алк } 2920}}$	$\frac{A_{\text{ОН } 3300}}{A_{\text{алк } 2920}}$
Верховой	1,5	1,0	1,3	1,5	0,97	0,67	1,0

Из представленных в табл. 1 результатов видно, что отношение $A_{\text{алк } 2920}/A_{\text{C=C } 1600}$ больше единицы, что говорит о преобладании алкильных структур над ароматическими. В ароматическом кольце наблюдается высокое содержание гидроксильных и карбонильных групп ($A_{3300}/A_{1600} > 1$ и $A_{1700}/A_{1600} = 1$), а также замещенных атомов водорода. Для ГК верхового торфа характерны ароматические и карбонилсодержащие структуры ($A_{\text{C=O } 1725}/A_{\text{C=C } 1600} < 1$). Большое содержание гидроксильных групп может указывать на наличие в структуре ГК флавоноидных структур, участвующих в обеспечении природного иммунитета, резистентности к патогенным факторам бактериального, вирусного, грибкового происхождения [3, 5].

В статьях [7-10] выявлено, что наличие гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп в сочетании с ароматической структурой обеспечивает возможность ГК вступать в ионообменные и донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, участвовать в сорбционных процессах, образовывать комплексы с металлами и аддукты с различными классами органических соединений. Связанные вещества теряют свою токсичность, что объясняет применение ГК в качестве природных детоксикантов.

В качестве объекта взаимодействия гуминовых веществ исследованы осадки, образующиеся в процессе реагентной очистки минерализованных вод при добыче полезных ископаемых. Осадки после очистки карьерных вод представляют собой достаточно сложную смесь разнообразных веществ минерального и органического состава. Технология утилизации осадков реагентной очистки с использованием природных компонентов органической природы является наиболее целесообразным и экологически обоснованным решением.

После обработки осадков раствором гуминовой кислоты с концентрацией 1 г/дм³ образцы высушивали при $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ и затем получали ИК-спектры исследуемых образцов. Спектры осадков, обработанных гуминовой кислотой в своем составе содержали соединения кальция, бария, сульфаты и были получены на ИК-Фурье-спектрометре RX (Perkin Elmer) с приставкой НПВО Spectrum Two, в интервале частот 400–4000 см^{-1} , с разрешением 4 см^{-1} (рис. 2).

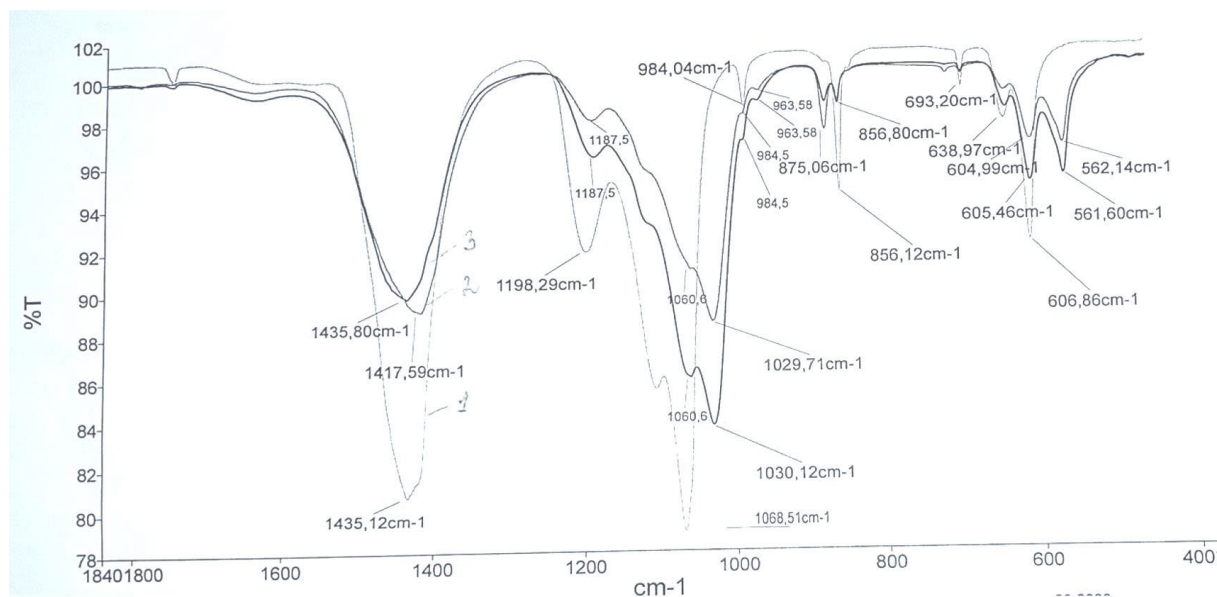


Рис. 2. ИК-спектры осадков реагентной очистки гуминовой кислотой: 1 - с содержанием соединений бария в осадке 0,047 моль/дм³; 2 - с содержанием соединений кальция и бария в осадке 0,12 моль/дм³; 3 - с содержанием соединений кальция и бария в осадке 0,095 моль/дм³

Установлено, что взаимодействие бария с сульфатами приводит к полному их осаждению, характеризующемуся увеличением полос поглощения в области 1198 см⁻¹ и 983 см⁻¹ по сравнению с образцами, предварительно обработанными соединениями кальция с последующим осаждением барием. Наиболее интенсивные колебания в ИК-спектре обнаруживаются в области валентных колебаний ν_3 950–1200 см⁻¹, характерные для сульфатов. В спектрах всех образцов наблюдаются характеристические полосы валентных и деформационных колебаний сульфатной группы в области 605, 1070 см⁻¹ и связано с образованием нерастворимого сульфата бария. Наблюдается смещение полос поглощения для связи SO₄⁻² в области 1080–1130 на 10 см⁻¹ в образцах, предварительно обработанных соединениями кальция, а затем соединениями бария, что связано с увеличением доли свободных сульфатов в осадке.

Наличие нерастворимых карбонатов кальция и бария характеризуется сильной полосой поглощения в области 1410–1450 см⁻¹, которое и обнаружено во всех образцах, причем наибольшая интенсивность полосы отмечается в осадке, обработанном только соединениями бария.

Взаимодействие гуминовой кислоты с осадком имеет преимущественно адсорбционный характер [4, 10]. Предложенный механизм подтверждается высоким содержанием сульфатов, катионов металлов в адсорбционном комплексе ГК с осадком. Содержание железа, кальция, бария, фосфатов, сульфатов возрастает в осадке по сравнению с содержанием соединений в гуминовой кислоте, о чем свидетельствуют результаты, полученные на рентгенофлуоресцентном спектрофотометре EDX6000B с SDD кремниевым детектором EDX Pocket Series. Результаты анализа представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Содержание элементов в образцах осадков реагентной очистки с гуминовой кислотой, % мас.

Элемент	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	Mo	Al	P	S	Ba	K
Концентрация соединений кальция и бария в осадке 0,095 моль/дм ³	9,746	0,435	0,046	0,212	0,046	0,455	0,145	1,363	6,237	17,701	0
Концентрация соединений кальция и бария в осадке 0,12 моль/дм ³	14,11	0,427	0	0,2	0,086	0,415	0,821	1,314	3,694	31,098	0
Концентрация соединений бария в осадке 0,047 моль/дм ³	0	0,215	0,156	0	0,175	0,37	0,088	0,128	3,487	35,323	0
Концентрация гуминовой кислоты, г/дм ³	1,082	1,099	0,041	0	0	1,351	0,424	0,104	0	0	6,912

По мнению авторов, [11, 12] гуминовые вещества обладают значительной способностью к образованию комплексных и внутрикомплексных соединений (хелатов) с железом, алюминием, медью и другими поливалентными катионами. В работе [4, с. 127; 13, 14] описана возможность образования сложных алюмо-железогуминовых соединений комплексной природы.

Авторы [15, 16] высказали мнение, что «процесс солеобразования, по-видимому, сопровождается адсорбцией и комплексообразованием». Под адсорбционными комплексами понимают продукты взаимодействия гуминовых веществ с кристаллическими и аморфными минералами почв или органоминеральные продукты поглощения гуминовых веществ минералами. Образование адсорбционных комплексов возможно за счет межмолекулярных связей (собственно адсорбция) и за счет ионных и координационных связей (хемосорбция) [16, 17]. Высокое содержание карбоксильных групп и фенольных структур придает гуминовым кислотам (ГК) способность к связыванию тяжёлых металлов в устойчивые комплексы, а полиароматическая основа строения обеспечивает связывание органических загрязнителей.

Взаимодействие ионов магния с ГК носит донорно-акцепторный и ионно-ионный механизм [18]. Характерно уменьшение массовой доли ионов магния в комплексе с гуминовыми кислотами более чем в два раза по сравнению с исходным содержанием.

Выводы и рекомендации

Таким образом, гуминовые кислоты (ГК) можно рассматривать как перспективные природные детоксиканты, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов за счет широкого спектра функциональных групп (карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, азот- и серосодержащие), а в сочетании с ароматическими фрагментами способны связывать органические токсиканты в нетоксичные комплексы, снижая экологическую нагрузку на окружающую среду, что открывает новые возможности для ресурсосберегающих технологий и способов дезактивации загрязнителей, основанных на природных процессах самоочищения.



Список источников

1. **Бажина Н.Л., Дергачева М.И.** Флуоресцентные свойства гуминовых кислот почв разных условий формирования // *Почвы и окружающая среда*, 2021. Т. 4, № 4. С. 1-18.
2. **Man-Man Xia, Gui-Mei Dong, Ren-Jie Yang, Xiu-Chun Li.** Qian Chen Study on fluorescence interaction between humic acid and PAHs based on two-dimensional correlationspectroscopy // *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1217. P. 1-6. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128428.
3. **Попов А.И.** Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е.И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. 248 с.
4. **Исхаков Х.А.** Гуминовые комплексы // *Вестник Кузбасского технического университета. Химическая технология*. 2010. № 6(82). С. 126-129.
5. **Бажина Н.Л., Ондар Е.Э., Дерябина Ю.М.** Специфика поглощения света в видимой и ультрафиолетовой области спектра гуминовыми кислотами почв западной части территории Тувы // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2014. № 6(167). С. 189-194.
6. **Комиссаров И.Д., Логинов Л.Ф.** Молекулярная структура и реакционная способность гуминовых кислот // *Гуминовые вещества в биосфере: сб. статей / отв. ред. Д.С. Орлов*. М.: Наука, 1993. С. 36-43.
7. **Siqi Liu, Marc F. Benedetti, Weiqing Han, Gregory V. Korshin.** Comparison of the properties of standard soil and aquatic fulvic and humic acids based on the data of differential absorbance and fluorescence spectroscopy // *Chemosphere*. 2020. Vol. 261. (129189). P. 1-13. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128189.
8. **Яговкин А.К., Миронова Ю.В., Миронов А.А.** Развитие представлений о молекулярной организации сложных органических систем - гуминовых кислот // *Вестник Югорского гос. ун-та*. 2009. 3(14). С. 80-86.
9. **Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Кузнецова И.А., Ларионов Н.С., Паламарчук И.А., Аксенов А.С., Бровко О.С.** Особенности комплексообразующих и сорбционных свойств гуминовых кислот верхнего торфа Архангельской области // *Вестник МГОУ. Естественные науки*. 2011. № 3. С. 132-139.
10. **Ioselis P., Ikan R., Frenkel M.** Thermal degradation of metal-complexed humic substances // *Phys. and Chem. Earth*. 1979. No. 2. P. 567-577.
11. **Возбуждая А.Е.** Химия почвы. М.: Высшая школа, 1968. 428 с.
12. **Холодов В.А., Константинов А.И., Кудрявцев А.В., Перминова И.В.** Строение гуминовых кислот почв зонального ряда по данным спектроскопии ЯМР C^{13} // *Почвоведение*. 2011. № 9. С. 1064-1073.
13. **Акатова Е.В., Дмитриева Е.Д., Сяндюкова К.В., Леонтьева М.М., Музафаров Е.Н.** Детоксицирующая способность гуминовых веществ торфов различного происхождения по отношению к ионам тяжелых металлов // *Химия растительного сырья*. 2017. № 1. С. 119-127.
14. **Dong C, Chen W, Liu C., Liu Y, Liu H.** Synthesis of magnetic chitosan nanoparticle and its adsorption property for humic acid from aqueous solution // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014. No. 446. P. 179-189. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.069.
15. **Королева Р.П., Альбакова Н., Назарова Н.И.** Взаимодействие гуминовых кислот с солями элементов и их растворимость // *Материалы 1-й конференции молодых ученых АН Киргизской ССР: сб. статей*. Фрунзе: Илим, 1970. С. 300-302.
16. **Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I.** Sorbtion capacity of lignocellulosic materials toward humic acid // *Russian Chemical Bulletin*. 2015. Vol. 64(5). P. 1183-1188.
17. **Орлов Д.С.** Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990. 325 с.
18. **Аввакумова Н.П., Кривопалова М.А., Жернов Ю.В.** ИК-спектроскопическое изучение гуматов магния и серебра пеллоидов // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2010. Т. 12, №1(8). С. 2003-2006.

Поступила в редакцию 14.07.2023

Одобрена после рецензирования 16.09.2023

Принята к опубликованию 08.09.2023



АЦЕТИРОВАНИЕ БОРЩЕВИКА СОСНОВСКОГО КАК ЛОКАЛЬНОЕ СРЕДСТВО БОРЬБЫ С ЕГО РАСПРОСТРАНЕНИЕМ

А. В. Павлов¹, В. В. Мартазова¹, С. А. Ивановский²

Александр Владиславович Павлов, канд. техн. наук, доцент; Валентина Владимировна Мартазова, канд. хим. наук, доцент; Сергей Александрович Ивановский, канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник

¹Ярославский государственный технический университет Ярославль, Россия, pavlovav@ystu.ru; martasovavv@ystu.ru

²НИИ «Центр трансферта фармацевтических технологий имени Дорогова М.В.», Ярославль, Россия, main_engine@mail.ru

Ключевые слова:

борщевик Сосновского, яблочный уксус, инъекции в стебли, некроз наземной части растения, фуранокумарины, жидкостная хроматография

Аннотация. В данной работе предложен один из способов борьбы с агрессивным инвазивным растением борщевик Сосновского *Heraclium sosnowskyi Manden*, исключая опасный контакт сока этого растения с кожным покровом человека. Этот способ основан на проведении инъекций 6%-м яблочным уксусом в оптимальных объемах в стебель растения до его плодоношения. Проведение инъекции в полую часть стебля вызывает в течение 48 часов полный некроз наземной части растения, который подвергался контакту с пищевым яблочным уксусом. При этом ацетирование является исключительно селективным процессом, характерным только для борщевика Сосновского, и не оказывает негативных экологических последствий, наблюдаемых при применении глифосата, имидазолинина, сульфонилмочевин и других известных гербицидов. Для подтверждения исключительной селективности действий инъекций на борщевик в работе показано, что инъекции 6%-го яблочного уксуса не действуют на пустотелые стебли осота огородного *Sonchus oleraceus*. Отмечено, что инъекции воды в стебли обоих видов сравниваемых растений не приводят к отмиранию их наземной части. Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии показано, что в стеблях после инъекций 6%-м яблочным уксусом через 48 часов наблюдается индуцированный рост содержания фуранокумаринов как ответной реакции на опасный для растения раздражитель, содержание ксантотоксина увеличилось в 1,7 раза.

Для цитирования:

Павлов А.В., Мартазова В.В., Ивановский С.А. Ацетирование борщевика Сосновского как локальное средство борьбы с его распространением // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 3. С. 51-59. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Введение

Благодаря обширной пропагандисткой кампании среди широких масс населения об исключительной опасности борщевика Сосновского *Heraclium sosnowskyi Manden* для всего живого, которая опирается на научные исследования и реальные результаты,



сложилось мнение о необходимости тотального уничтожения популяций этого растения. Механическое уничтожение борщевика Сосновского заключается в периодическом скашивании верхней части этого растения, которое осуществляется до трех раз за сезон, начиная с апреля и заканчивая в сентябре [1]. При скашивании образующийся сок, содержащий фуранокумарины, попадая на кожный покров, может вызывать болезненные фото-ожоги от любого источника ультрафиолетового излучения [2]. При сжигании зарослей борщевика Сосновского возникают проблемы, связанные с длительным тлением этого растения и не поддержанием им открытого пламени при горении [3, 4]. Считается, что у этой популяции растений не имеется естественных вредителей, а роль гусениц бабочки-моли и личинок жука-слоника, поедающих борщевик Сосновского, незначительна в борьбе с этим растением [5]. Гербицидная обработка эффективна и экологически оправдана только в местах, удаленных от жизнедеятельности людей. Обработка гербицидами на основе глифосата, имидазолинина и сульфонилмочевины зарослей борщевика Сосновского вблизи железнодорожного полотна останавливает рост и распространение этого растения и обеспечивает безопасность движения железнодорожного транспорта [6]. Химическое воздействие гербицидами, в случаях, оговоренных в [7], предусматривает их интегральное действие, то есть обработку всего растительного ландшафта на конкретной территории. Следует отметить, что все известные методы борьбы с борщевиком Сосновского требуют значительных трудозатрат, и результаты этой борьбы сразу не очевидны. Отсутствие федеральных законов по организации борьбы с этим инвазионным растением привело к тому, что борщевик Сосновского на сегодняшний день уничтожается по мере необходимости [8]. На этом фоне накал борьбы с этим растением в Европе и Северной Америке несколько снизился [16, 17], там осуществляется в основном мониторинг распространения растений с использованием аэрофотосъёмки.

Разработка и внедрение «зеленых» химических технологий, предусматривающих получение и использование извлеченных из борщевика Сосновского ценных и полезных веществ, также не находит должной поддержки у инвесторов. В данной работе представлены результаты точечной или дифференцированной химической обработки борщевика Сосновского путем проведения инъекций 6%-м яблочным уксусом. Данный способ сводит к минимуму трудозатраты, исключает контакт с ядовитым соком изучаемого растения, оставляет невредимыми рядом произрастающий растительный ландшафт.

Основная часть

Выбор 6%-го яблочного уксуса в качестве орудия в борьбе с борщевиком Сосновского не случаен. Народы Кавказа до сих пор маринуют побеги этого растения и употребляют их в пищу, для маринования используют 6%-й красный виноградный уксус [9]. Поэтому представляет определенный интерес производить контакт этого растения с уксусной кислотой (ацетирование) в естественных условиях его произрастания в России. Точечная или дифференцированная химическая обработка борщевика Сосновского сводилась к инъекции медицинским шприцем 6%-м яблочным уксусом в пустотелые побеги



растения. В ранних работах методами инъекции неорганических гербицидов изучалась устойчивость борщевика Сосновского к хлорату натрия [10] и продуктам электролиза водных растворов поваренной соли [11].

Сбор исходного борщевика Сосновского и после обработки 6%-м яблочным уксусом по ГОСТ 32097-2013 [12] осуществлялся на территории Ярославского муниципального района (Карабихское сельское поселение 57°53'55"5 северной широты и 39°76'74"2 восточной долготы) в течение последней декады июля. Обработку побегов производили как до образования соцветий, так и по окончании цветения растения. С выбранного растения высотой не более 110 см отбирались стебли до обработки (исходные) и после наступления некроза верхней части растения после инъекции медицинским шприцем 6%-м яблочным уксусом. Для подтверждения селективного действия уксуса на борщевик Сосновского проводили сравнительные инъекции в это растение водой для инъекций ФС.2.2.0019.18. Избирательность действия 6%-го яблочного уксуса только на борщевик Сосновского проверялась на примере осота огородного *Sónchus olecàceus*. Осот огородный также подвергался инъекциям 6%-го яблочного уксуса и водой аналогичным для борщевика Сосновского.

В таблице 1 представлены данные о влиянии объёма инъекции 6%-го яблочного уксуса на скорость некроза верхней части борщевика Сосновского.

Из таблицы 1 следует, что при любом объёме инъекций в выбранном интервале от 2,5 до 30,0 мл наблюдается некроз верхней части борщевика Сосновского, а именно побегов до образования соцветий и стеблей после цветения.

Таблица 1. Влияние объёма инъекции 6%-го яблочного уксуса на скорость некроза верхней части борщевика Сосновского

Количество растений	Объём инъекции, мл	Скорость некроза, ч		
		24	36	48
Побеги борщевика Сосновского до образования соцветий				
15	2,5	46,7%	60%	100%
15	5,0	80%	100%	-
15	7,5	86,7%	100%	-
15	10,0	100%	-	-
10	20,0	100%	-	-
10	30,0	100%	-	-
Стебли борщевика Сосновского после цветения				
10	2,5	70%	100%	-
10	5,0	90%	100%	-
10	10,0	100%	-	-
10	20,0	100%	-	-

С ростом объёма инъекций (начиная с 10 мл 6%-го яблочного уксуса) некроз наступает уже после суток. Оценка скорости некроза производилась по времени полного падения растения на почву и изменения цвета и подсушиванию листьев.

На рис. 1 представлены фотографии изучаемых растений до (а) и после инъекций (б) 6%-м яблочным уксусом в объёме 2,5 мл после 48 часов.



Рис. 1. Фотографии изучаемых растений до (а) и после (б) инъекций 6%-м яблочным уксусом в объёме 2,5 мл после 48 часов

Из растения, представленного на рис. 1, а, были собраны побеги, которые после сбора в течение 1 часа до обработки уксусом измельчали в блендере RHB-2944, а затем – отжимали сок на чугунном прессе (соковыжималке) Juicer Machine. Через 48 часов после инъекций 6%-м яблочным уксусом борщевика Сосновского собирались только стебли этого растения (см. рис. 1, б), так как из листьев, подверженных некрозу, получить сок не представлялось возможным. Из собранных стеблей получали сок по вышепредставленной технологии.

Полученный сок из борщевика Сосновского подвергали экстракции хлороформом для получения фуранокумаринов, которые могут провоцировать фотохимические ожоги кожного покрова [13].

Экстракцию проводили двукратно при постоянном перемешивании на магнитной мешалке UED-10 в течение 24 ч и температуре (25 ± 3) °С. Органическую фазу с фуранокумарином отделяли на делительной воронке и высушивали под вакуумом на роторном испарителе при температуре 50 °С.

Сухой остаток смывали раствором 10%-го NaOH в количестве 300 мл при нагревании на водяной бане до (65 ± 5) °С, после чего извлекали фуранокумарины на делительной воронке порциями хлороформа по 100 мл за четыре раза. Хлороформные экстракты объединяли, добавляли 200 мл 5%-го карбоната натрия и интенсивно перемешивали в течение 10 минут, после чего вновь отделяли органическую фазу с помощью делительной воронки и высушивали безводным сульфатом натрия в течение 24 часов [14].

Затем высушенную органическую фазу переносили в колбу объёмом 50 мл. Отгоняли хлороформ на роторном испарителе. Добавляли 30 мл ацетонитрила. Обработывали ультразвуком 5 минут. Фильтровали на мембранном фильтре Nylon с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат использовали в качестве испытуемого раствора для высокоэффективного жидкостного хроматографического анализа (ВЭЖХ).

Условия хроматографии:

- колонка Welch Xtimate C18 150*4.6 мм, 3 мкм;
- в качестве подвижной фазы использовали смесь воды и ацетонитрила в соотношении 60:40. Скорость потока поддерживалась 1000.00 $\mu\text{L}/\text{min}$;



- детектирование производили при помощи детектора спектрофотометрического на длине волны 250 нм с использованием программы «Мультихром». Объем пробы 20 мкл. Время анализа 20 минут.

На рис. 2 представлена хроматограмма фуранокумаринов, извлеченных из сока борщевика Сосновского до инъекций яблочным уксусом.

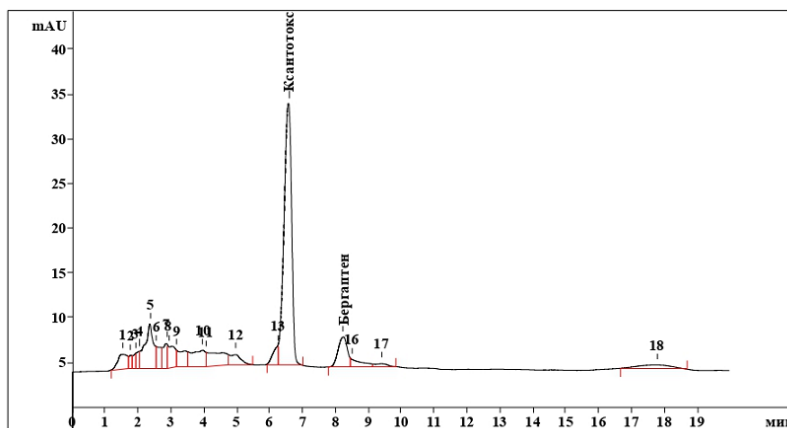


Рис. 2. Хроматограмма фуранокумаринов, извлеченных из сока борщевика Сосновского до инъекций 6%-м яблочным уксусом

Хроматограмма имеет 18 пиков, из которых четыре характерны для линейных и угловатых форм молекул фуранокумаринов. Мажорными являются пики, характеризующие линейные фуранокумарины (рис. 3): ксантоксин и беркаптен (табл. 2), которые проявляют более сильные фотосенсибилизирующие эффекты по сравнению с фуранокумаринами, имеющими угловатые формы молекул (рис. 4), фототоксический эффект которых заметно слабее (пик 5 принадлежит ангелицину, пик 9 принадлежит сфондилу) [18].

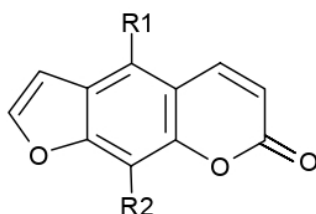
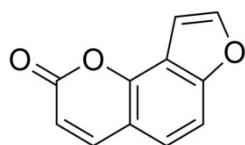


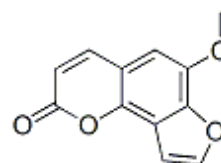
Рис. 3. Структура мажорных линейных форм фуранокумаринов *Heracleum sosnowskyi* Manden

Таблица 2. Заместители мажорных линейных фуранокумаринов *Heracleum sosnowskyi* Manden

Название	R1	R2
Ксантоксин	H	-OCH ₃
Беркаптен	-OCH ₃	H



(А) ангелицин



(Б) сфондин

Рис. 4. Структура угловатых форм фуранокумаринов *Heracleum sosnowskyi* Manden



После инъекций 6%-м яблочным уксусом через 48 часов хроматограмма фуранокумаринов, представленных на рис. 5, изменилась. За счет ответной реакции борщевика Сосновского на внешний химический раздражитель наблюдается индуцированный рост содержания в соке ксантоксина в 1,7 раза, что приводит к некрозу верхней части растения от фототоксического эффекта за счет избытка фуранокумаринов. Ксантоксин вызывает окислительный стресс. Окислительный стресс отражает дисбаланс между проявлениями активных форм кислорода в растении и способностью биологической системы своевременно очищать себя от интермедиатов реакции и восстанавливать причиненный ущерб. Нарушение окислительно-восстановительного статуса клеток приводит к токсическим последствиям через производство пероксидов и свободных радикалов, которые повреждают все компоненты клеток, в том числе белки, липиды и ДНК. Окислительный стресс в ходе окислительного метаболизма наносит химические повреждения и приводит к разрыву нитей ДНК [19]. Окислительный стресс, вызываемый ксантоксином, приводит к регулируемому процессу программируемой клеточной гибели, клеточному апоптозу, в результате которого клетка распадается на отдельные апоптотические тельца, ограниченные плазматической мембраной.

Для верификации принадлежности мажорных пиков хроматограмм ксантотоксину и бергаптену были получены хроматограммы лекарственного препарата «Аммифурин» Фармцентр ВИЛАР ЗАО (Россия), которые представлены на рис. 6.

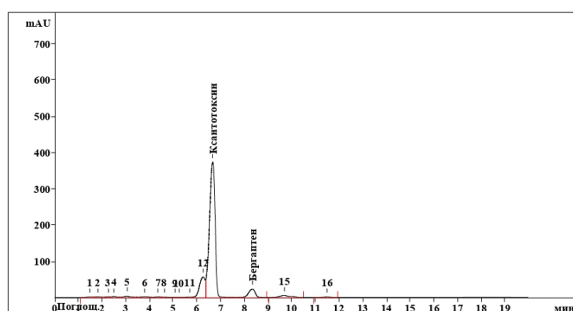


Рис. 5. Хроматограмма фуранокумаринов, извлеченных из сока борщевика Сосновского после инъекций 6%-м яблочным уксусом через 48 часов

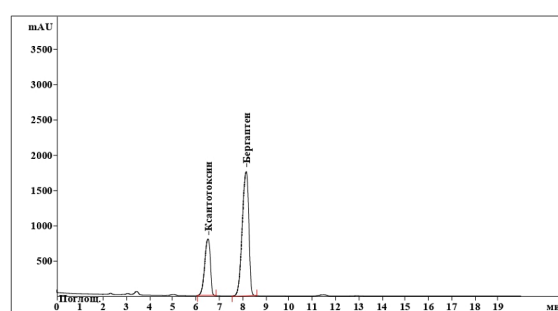


Рис. 6. Хроматограмма фуранокумаринов, извлеченных из лекарственного препарата «Аммифурин» Фармцентр ВИЛАР ЗАО (Россия)

В таблице 3 представлены результаты расчетов площадей хроматографических пиков ксантотоксина и беркаптена из изучаемых субстанций.

Таблица 3. Результаты расчетов площадей хроматографических пиков ксантотоксина и беркаптена (в %) из изучаемых субстанций

Субстанция	Фуранокумарин		Суммарная площадь пиков, %
	Ксантотоксин	Беркаптен	
Лекарственный препарат Аммифурин	28,23	71,77	100
Сок борщевика Сосновского до инъекций	45,17	6,05	51,22
Сок борщевика Сосновского после инъекций 6%-м яблочным уксусом	76,83	5,41	82,24



Для подтверждения полученных результатов были поставлены опыты по проведению инъекций водой в пустотелые стебли *Heracleum sosnowskyi* Manden и *Sónchus oleráceus*. Инъекции являлись для растений внешними механическими раздражителями, в результате этих инъекций ни одно из растений не подверглось некрозу верхних частей (табл. 4) в течение 48 часов и более.

Таблица 4. Влияние состава инъекций на скорость некроза верхней части растений

Объём выборки, штук	Объём инъекции, мл		Скорость некроза, ч		
	6%-й яблочный уксус	Вода для инъекций	24	36	48
Стебли <i>Heracleum sosnowskyi</i> Manden до образования соцветий					
15	-	2,5	-	-	-
15	-	5,0	-	-	-
15	-	10,0	-	-	-
15	-	20,0	-	-	-
Стебли осота огородного (<i>Sónchus oleráceus</i>)					
10	2,5	-	-	-	-
10	5,0	-	-	-	-
10	10	-	-	-	-
10	20	-	-	-	-
15	-	5,0	-	-	-
15	-	10,0	-	-	-
15	-	20,0	-	-	-

Введение инъекций 6%-го яблочного уксуса в стебель осота огородного, сок которого не содержит фуранокумаринов [15], в изучаемом диапазоне объёмов не привел к некрозу наземной части растения в течение наблюдений.

Заключение

Таким образом установлено, что при проведении инъекций 6%-м яблочным уксусом (ацетировании) в объёмах от 2,5 до 30,0 мл в стебель борщевика Сосновского до его плодоношения наблюдается полный некроз наземной части растения в течение 24–48 часов. Причиной некроза является индуцированный рост содержания линейных фуранокумаринов за счет ответной реакции борщевика Сосновского на внешний химический раздражитель. При проведении инъекций 6%-м яблочным уксусом рост содержания в соке растения ксантоксина, определенного ВЭЖХ, увеличивается в 1,7 раза, что приводит к некрозу собственной части растения от фототоксического эффекта за счет избытка этого фуранокумарина. Предложенный метод борьбы с борщевиком Сосновского исключает контакт человека с опасным соком этого растения, выделяющимся при механическом скашивании, метод основан на точечном контакте химического раздражителя с растением через инъекции, исключающий загрязнения гербицидами большие площади природных ландшафтов при их распылении.

Установлено, что ацетирование является исключительно селективным процессом, характерным только для борщевика Сосновского, показано, что инъекции 6%-го яблочного уксуса не действуют на пустотелые стебли осота огородного *Sónchus oleráceus*.



Отмечено, что инъекции воды в стебли борщевика Сосновского и осота огородного не приводят к отмиранию их наземной части.

Данный метод борьбы позволяет локально (дифференцированно) удалять борщевик Сосновского из природных ландшафтов без нарушения произрастания других декоративных и/или безвредных видов растений. При массовом разрастании *Heracleum sosnowskyi Manden* необходимо использовать известные интегрированные методы борьбы с этим растением, которые могут предусматривать на обширной территории многократное механическое скашивание его побегов, разовую обработку щадящими гербицидами, агротехническую переработку почвы [1].

Список источников

1. Добринов А.В., Трифанов А.В., Чугунов С.В. Разработка технологических приёмов по борьбе с борщевиком Сосновского // *АгроЭкоИнженерия*. 2020. № 2 (105). С. 126–133. URL: <https://doi.org/10.24411/0131-5226-2020-10272>
2. Шаронина Н.В., Любин Н.А., Дежаткина С.В., Шишков Н.К. Лекарственные и ядовитые растения: учеб. пособие. Ульяновск: УГСХА, 2015. 144 с.
3. Полина И.Н., Миронов В.М., Белый В.А. Термогравиметрическое и кинетическое исследование топливных гранул из биомассы *Heracleum sosnowskyi Manden* // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64, № 4. С. 15–20. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6338.
4. Баранова Н.Д., Павлов А.В. Исследование свойств древесно-черешковых пеллет // *73 всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 20 апреля 2020 г. Ярославль: сб. материалов конф.* В 2 ч. Ч.1. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2020. С. 252–255. CD-ROM. Текст: электронный.
5. Павлов А.В., Ермакова К.В., Долгополов И.Е. Личинки Фрачника – естественные вредители борщевика Сосновского // *Естествознание: исследования и обучение: материалы конференции «Чтения Ушинского» [5-6 марта 2020 г.]*; под науч. ред. К.Е. Безух. Ярославль: РИО ЯГПУ, 2020. С. 242–246.
6. Филатов В.И., Полянский Н.В. Борьба с борщевиком как с засорителем биоценоза с помощью гербицидов. // *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. 1985. № 5. С. 34–40.
7. Земельный кодекс Российской Федерации от 25.10.2001 №136-ФЗ Статья 13. Часть 2 (ред. от 04.06.2023).
8. Павлов А.В., Соловьев В.В. Особенности экстракции плодов борщевика Сосновского // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2, вып.2. С. 81–88. URL: <https://doi.org/10.52957/27821900-2021-02-81>
9. Овсепян Р.А., Степанян-Гандилян Н.П. Использование растений в народной медицине молокан Армении: предварительные данные // *Этнография*. 2021. № 2 (12). С. 98–117. URL: https://etnografia.kunstkamera.ru/archive/2021_02/ovsepyan_r_a_stepanyangandilyan_n_p_ispolzovanie_rastenij_v_narodnoj_medicine_molokan_
10. Павлов А.В., Гришина М.В., Овчинкина Я.Ю. Анализ работы электролизера для производства хлората натрия с горизонтальным расположением электродов // *67-я всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 23 апреля 2014 г. Ярославль: сб. материалов конф.* В 2 ч. Ч. 1. Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2014. С. 17–20.
11. Ефимова Т.Н. Продукты электролиза водных растворов поваренной соли как средство борьбы с борщевиком Сосновского // *Международный молодежный научный форум: сб. материалов форума «ЛОМО-НОСОВ-2019»*. М.: МАКС Пресс, 2019. С.1–2.
12. ГОСТ 32097-2013. Уксусы из пищевого сырья. Общие технические условия.
13. Орлин Н.А. Об извлечении кумаринов из борщевика // *Успехи современного естествознания*. 2010. № 3. С. 13–14.



14. Агеев В.П., Шляпкина В.И., Куликов О.А., Заборовский А.В., Тарарина Л.А. Качественный и количественный анализ основных производных псоралена сока борщевика Сосновского // *Фармация*. 2022. Т. 71, № 3. С. 10–17. URL: <https://doi.org/10.29296/25419218-2022-03-02>
15. Кароматов И.Дж., Абдувохидов А.Т. Использование сорного растения осот огородный в лечебных целях (обзор литературы) // *Биология и интегративная медицина*. 2017. № 5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-sornogo-rasteniya-osot-ogorodnyy-v-lechebnyh-tselyah-obzor-literatury> (дата обращения 10.08.2023).
16. Grzedziska E. Invasion of the Giant Hogweed and the Sosnowsky's Hogweed as a Multidisciplinary Problem with Unknown Future: A Review. *Earth*. 2022. Vol. 3 (1). P. 287–312. URL: <https://doi.org/10.3390/earth3010018>
17. Cuddington K., Sobek-Swant S., Drake J., Lee W., Brook M. Risks of giant hogweed (*Heracleum mantegazzianum*) range increase in North America // *Biological Invasions*. 2022. Vol. 24. P. 299–314.
18. Bruni R., Barreca D., Protti M. Botanical Sources, Chemistry, Analysis, and Biological Activity of Furanocoumarins of Pharmaceutical Interest // *Molecules*. 2019. 24 (11). 2163. DOI: 10.3390/molecules24112163.
19. Fu K, Zhang J, Wang L, Zhao X, Luo Y. Xanthotoxin induced photoactivated toxicity, oxidative stress and cellular apoptosis in *Caenorhabditis elegans* under ultraviolet A // *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol*. 2022. 251: 109217. DOI: 101016/j.cbpc.2021.109217.

Поступила в редакцию 23.08.2023

Одобрена после рецензирования 04.09.2023

Принята к опубликованию 08.09.2023



FORMATION OF A CERAMIC STRUCTURE OF PROMOTED IRON OXIDE CATALYST

A. N. Dvoretzkaya, L. G. Anikanova, T. N. Sudzilovskaya, Z. G. Malysheva,
N. V. Dvoretzkiy

Alexandra N. Dvoretzkaya, Student; Lyubov G. Anikanova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Tatiana N. Sudzilovskaya, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Zoya G. Malysheva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Nikolai V. Dvoretzkiy, Doctor of Chemical Sciences, Professor. Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, dvoretzkayaaleksandra@mail.ru, anikanoval@mail.ru, sudzilovskayatn@mail.ru, malyshevazg@mail.ru, dvoretzkiin@mail.ru

Keywords:

ceramic structure, porous structure, potassium promotion, zirconium alloying additives, iron oxide catalyst

Abstract. The paper concerns with the mechanism of the promoters influence on the ceramic structure of the iron oxide catalyst for the dehydrogenation of olefin and alkylaromatic hydrocarbons. The research shows the dynamics of changes in the porous structure of alloyed and unalloyed catalysts as a result of heat treatment in air at several temperatures significantly exceeding the operating temperature. Moreover, the paper presents data on the mechanical strength of alloyed and unalloyed model catalysts. Indeed, the particles are sintered to each other at the contact points of the globules forming a mechanically strong and thermally stable framework. However, the particles are sintered to each other at the contact points of the globules forming. Supposedly, potassium performs the function of a kind of flux. It lowers the temperature of the melting phase formation, which ensures a strong sintering of the ceramic material (catalyst) particles to each other. Hereby, there is a formation of a stable framework without a noticeable reduction of the catalyst working surface. The addition of zirconium oxide as an alloying agent provides an increase in the depth and degree of annealing of imperfections during the restructuring of the catalyst structure. Additionally, it provides the redistribution of the released energy. This assumption is confirmed by increasing of the alloyed catalyst granules mechanical strength. The results of research can be used for development and modification of iron-oxide catalysts for dehydrogenation of olefinic and alkylaromatic hydrocarbons.

For citation:

Dvoretzkaya, A.N., Anikanova, L.G., Sudzilovskaya, T.N., Malysheva, Z.G. & Dvoretzkiy, N.V. (2023) Formation of a ceramic structure of promoted iron oxide catalyst, *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*, 4 (3), pp. 60-68 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Introduction

Dehydrogenation of olefinic and alkylaromatic hydrocarbons is a multi-tonnage process. It is conducted with the use of promoted iron oxide catalysts [1-10]. The minimum set of parameters determining the effectiveness of the catalyst, in addition to the catalytic characteristics, always includes the size of the available pore surface, the thermal stability of the contact porous structure, and the mechanical strength of the catalyst granules.



In the promoted iron oxide catalysts for the dehydrogenation of alkylaromatic hydrocarbons, the mass content is: iron oxide – 60–70%; potassium compounds in terms of K_2O – 10–15%. There are also various additives providing the increased selectivity, thermal stability, mechanical strength, and durability [2-9].

The metal oxides of various nature have a significant effect on the properties of the catalyst, in particular, alkaline and alkaline earth – K, Rb, Cs, Ca, as well as transition elements such as Cr, Mo, Mn, Zn, Ce, La, Y, Sc, etc. [7-9].

Indeed, many researchers [11, 12] reported cerium, along with potassium, are effective promoters of iron-oxide catalyst activity for the dehydrogenation of olefinic and alkylaromatic hydrocarbons. Under the conditions of the reaction medium, the catalyst is a ferritic system consisting of potassium β -polyferrite, potassium and caesium monoferrites, and magnetite [13]. The main catalytically active component is polyferrite with the structure of β'' -alumina.

Some researchers [14-17] considering the composition of iron oxide catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene into styrene, indicate potassium monoferrite $KFeO_2$ as the active component of this class of contacts [14].

Commonly, the potassium promoter is introduced in the form of K_2CO_3 , KOH or K_2CrO_4 , with the main amount of alkali metal occurring in the starting mixture as K_2CO_3 [18].

The synthesis of the catalyst begins with the solid-phase interaction of individual components of potassium carbonate and iron oxide α - Fe_2O_3 , which results in potassium monoferrite.

The use of potassium carbonate for the promotion is provided by the relatively low temperature at the starting point of this compound interaction with hematite. Besides, potassium carbonate in the reaction of ferrite formation with iron oxide does not result in strong sintering of the catalyst, as it is the case in the use of other potassium compounds, for example, KOH. On the contrary, the release of the formed carbon dioxide has a positive effect on the formation of contact porous structure.

Solid-phase reactions in the $K_2CO_3 - Fe_2O_3$ and $KFeO_2 - Fe_2O_3$ systems represent the first and second stages of the potassium polyferrites formation. These processes are essential steps in the synthesis of promoted iron oxide catalysts [18].

At high temperatures, potassium polyferrite of the alumina type ($K-\beta Fe_2O_3$) is formed. An increase of the temperature of the samples calcination in air from 1020 to 1170 K is accompanied by the appearance of divalent iron as a result of thermal dissociation of hematite. The potassium content in the polyferrites varies symbatically with the concentration of divalent iron in the samples, and reflexes related to $K-\beta'' Fe_2O_3$ appear on radiographs. Fe^{2+} ions stabilize the β'' phase. This phase is catalytically active. Therefore, in samples calcinating at temperatures above 1150 K, a microheterogenic mixture of polyferrites with structures of the type β - and β'' -alumina $K-(\beta+\beta'') Fe_2O_3$ is formed [18].

The papers [19-21] considered a series of ferrites modified by metal ions (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, and Ce). All modified ferrites showed high specific surface area, greater than for pure iron oxide (Fe_2O_3). According to the authors, the influence of additive ions on the increase of specific surface area may be related to the changes in the crystals growth rate. All modified ferrites showed a narrow pore size distribution in the range of 4.9–25.0 nm.



Nowadays, a large number of studies are aimed at establishing the relationship between the chemical and phase composition and the catalytic properties of the contact. However, the issue of the effect of promotion and alloying on the porous structure parameters, and as a consequence, such operational characteristics as thermal stability and mechanical strength, remains unresolved.

The purpose of the research is an investigation of the mechanism of promoters influence on the catalyst ceramic structure.

The main body

Model catalysts were prepared by conventional ceramic technology. The calcination temperature is 970–1170 K.

Zirconium was injected as an oxide. The mass content of the oxide did not exceed 1%.

Radiography was performed using $\text{Co}_{K\alpha}$ radiation ($\lambda = 0.17902$ nm) on a DRON-3 diffractometer.

The surface area was determined by thermal desorption of argon [22].

The porous structure of the samples was studied by mercury porometry on a Carlo-Erbeporosimeter according to the method [23, 24].

Thermal stability was determined by the dynamics of changes in the porous structure as a result of heat treatment of the catalyst in air in the temperature range of 830-1030 K.

Mechanical strength was determined by crushing [25].

When creating catalysts, it is necessary to predict their maximum productivity, selectivity, resistance to high temperatures used in the operation of the catalyst, the mechanical strength of contact granules, etc.

The main stages of the iron oxide catalysts synthesis are: mixing of the initial components with the addition of a solvent, extrusion, air drying, air calcination followed by heat treatment in water vapour and activation development.

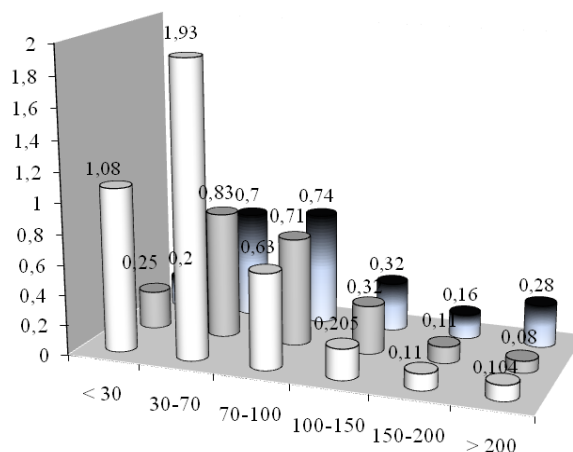
The porous structure of the catalyst formed under the calcination of the initial compounds in air [26]. The characteristics of the catalysts porous structure are influenced by various factors: the chemical and thermal background of the initial iron oxide [26], the temperature of catalyst synthesis, the rate of the removal of gaseous products from the reaction zone. For the experiment we take the samples of iron oxide obtained by decomposition of sulphate at a temperature of 910–920 K. A model catalyst was prepared at a temperature of 990 K. The initial components of an iron oxide catalyst are usually iron oxide and potassium carbonate. Some scientists indicate iron oxide as an active component of the catalyst [27-31]. However, our data correlate with the results obtained by many other researchers [32], and indicate a high carburisation of such catalyst surface and its low selectivity. The introduction of an alkali metal promoter into the system significantly increases the contact activity [1-4, 6-9].

Furthermore, alloying additives are usually introduced into the industrial catalyst, improving the performance properties of the final product - the catalyst [2, 4, 7, 11-12]. We selected zirconium as an alloying additive.

**Table 1.** Porous structure of model catalyst samples

R, nm	Catalyst Fe ₂ O ₃			Potassium-promoted catalyst			Potassium-promoted catalyst, alloyed with zirconium		
	S, m ² /g	V · 10 ² , cm ³ /g	V, %	S, m ² /g	V · 10 ² , cm ³ /g	V, %	S, m ² /g	V · 10 ² , cm ³ /g	V, %
>30	1.08	9.86	19.84	0.25	3.05	7.42	0.2	2.88	6.98
30-70	2.43	16.08	32.35	0.83	4.14	10.07	0.7	4.14	10.04
70-100	0.13	2.33	4.688	0.71	5.6	13.62	0.74	5.67	13.75
100-150	0.205	6.52	13.12	0.32	8.87	21.57	0.32	8.76	21.24
150-200	0.11	3.38	6.801	0.11	4.99	12.14	0.16	5.13	12.44
>200	0.104	11.53	23.2	0.08	14.99	36.45	0.28	14.85	36.01
Sum	4.059	49.7	100	2.3	41.12	100.00	2.4	41.24	100.00

Table 1 presents data on the porous structure of a catalyst sample obtained using only iron oxide. The initial components of a catalyst sample are iron oxide and potassium carbonate (promoted with potassium). The initial components of another catalyst sample are iron oxide and potassium carbonate alloyed with zirconium (promoted with potassium, alloyed with zirconium). Figure 1 shows the pore size distribution of the same samples

**Fig. 1.** Pore size distribution (m²/g) of model catalyst samples: □ – Fe₂O₃ catalyst; ■ – potassium-promoted catalyst; ■ – potassium-promoted catalyst alloyed with zirconium

As previously reported, the activity of the iron oxide catalyst is negatively affected by pores smaller than 70 nm [33]. The effective pore diameter of such a catalyst is limited within the range of 70 to 150 nm.

The analysis of the data in Table 1 and in Fig. 1 allows us to conclude that the alloying additive of zirconium has a negligible effect on the porous structure of the contact formation. At the same time, the use of a promotional agent leads to a significant decrease in the proportion of small pores and an increase in the proportion of effective pores. If the potassium promoter is introduced in the form of carbonate, then during the heat treatment of the catalyst there is a solid-phase interaction of K₂CO₃ with hematite, accompanied by the release of carbon dioxide, which loosens the structure of the granules.

Figure 2 shows the data of X-ray phase analysis of catalyst samples with the introduction of a potassium promoter into the system.

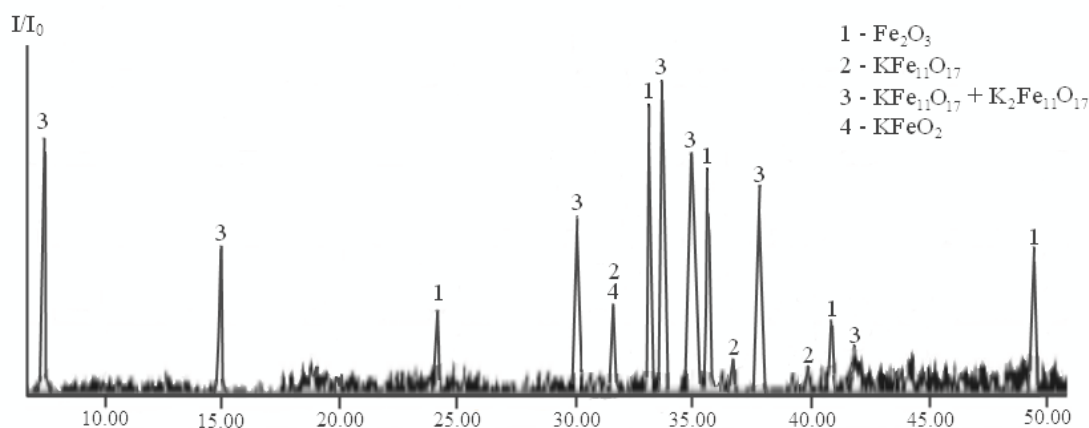


Fig. 2. Radiograph of an iron oxide catalyst sample promoted with potassium

In accordance with the data of X-ray diffraction analysis, a system including potassium – iron – oxygen contains potassium polyferrites, monoferrite, and residual iron oxide. In the contrary, the first sample radiographs contain only Fe_2O_3 peaks.

The introduction of potassium into the system leads to the formation of an optimal porous structure of the catalyst sample.

The catalyst is operated at high temperatures. The porous structure under such conditions can undergo significant changes. It seems appropriate to consider the effect of potassium promotion and zirconium alloying additives on the thermal stability of the catalyst porous structure.

To assess the thermal stability of the catalyst, a long exposure is usually used under the conditions of a dehydrogenation reaction with the measurement of the porous structure at certain time intervals. However, equally accurate results can be obtained by examining the catalyst after thermal exposure at temperatures significantly higher than operating ones.

Figure 3 shows the dependence of the surface formed by the pores of the samples of the model catalyst under study on the temperature of calcination in air.

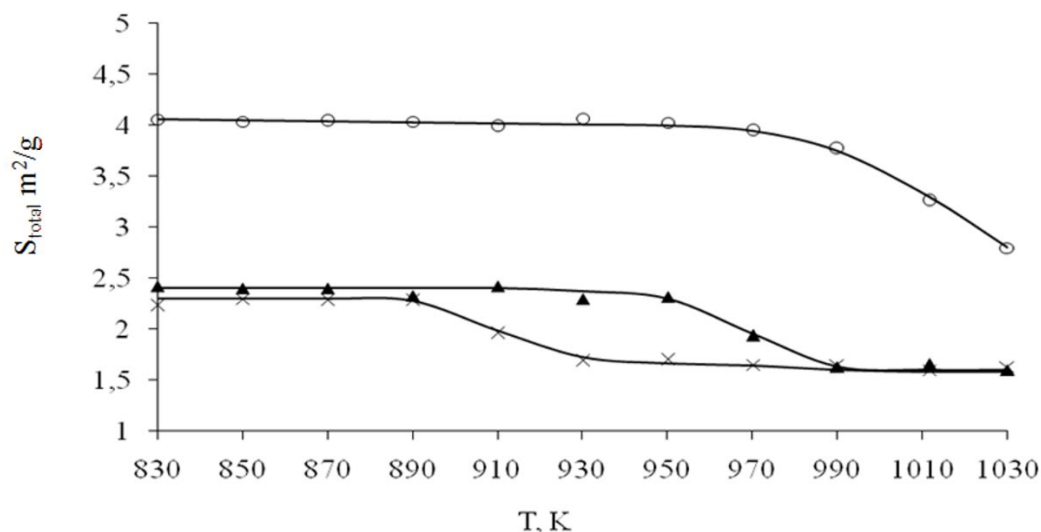


Fig. 3. Dependence of the specific surface area of the model catalyst samples on the calcination temperature in air: \circ – Fe_2O_3 catalyst; \times – potassium-promoted catalyst; \blacktriangle – potassium-promoted catalyst alloyed with zirconium



The iron oxide sample, as expected, is more thermally stable. The surface area of such a sample remains thermally stable up to a temperature of 970 K. The promoted samples have much less heat resistance. However, zirconium alloying increases heat resistance.

Figure 4 shows the dependence of the surface formed by the pores of effective size on the temperature of calcination in air for the promoted and non-promoted samples of the model catalyst.

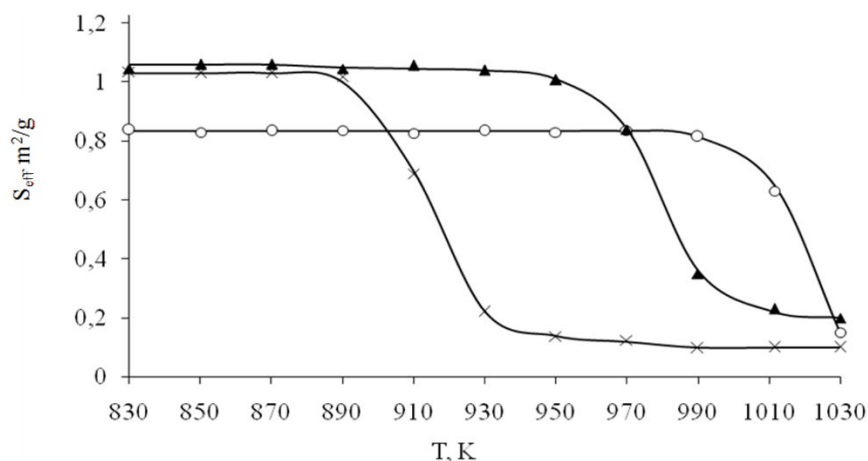


Fig. 4. Dependence of the specific surface area of the model catalyst samples on the calcination temperature in air: ○ – Fe₂O₃ catalyst; × – potassium-promoted catalyst; ▲ – potassium-promoted catalyst alloyed with zirconium

According to the studies, zirconium alloying results with a noticeable increase in the thermal stability of effective pores.

Freshly made catalyst is subjected to transport and reloading, it undergoes significant mechanical stresses, as the height of the catalyst bed in the reactor can reach several dozens of metres. It provides high demands on the mechanical strength of the contact granules.

Table 2 presents data on the mechanical strength of the catalyst samples under study.

Table 2. Mechanical strength of granules of the promoted and non-promoted model catalyst

Indicator	Catalyst Fe ₂ O ₃	Potassium-promoted catalyst	Potassium-promoted catalyst, alloyed with zirconium
Mechanical strength, kg/cm ²	1.8	5.2	5.85

The model catalyst unpromoted with potassium has obviously insufficient mechanical strength. The introduction of a promotional agent leads to occurring of a mechanically stable structure.

Conclusions and recommendations

Samples of powdered iron oxide are a system of corpuscular structure. The pores are formed by the space between the particles. The model catalyst, which does not contain a promoter, differs slightly in its structure from the initial iron oxide.

Indeed, the particles are sintered to each other at the contact points of the globules forming a mechanically strong and thermally stable framework. Sintering process can be compared to spot welding: a short-lived local thermodynamic equilibrium occurs in the contact zone of particles. The actual temperature in this zone may noticeably exceed the average



temperature of the granula. The source of additional energy required for spot welding is the energy of imperfections in the crystal lattice of hematite. Potassium performs the function of a kind of flux:

1. It lowers the temperature of the melting phase formation. Indeed, it ensures firmly sintering of the ceramic catalyst material particles together. The area of the sintering zone is small and slightly reduces the working surface area of the granules. However, sintering of the particles forming the framework is not accompanied by a significant increase in the bulk density of the granules, which would indicate the sintering of the granules, or the leakage of the pores.

2. Therefore, the granule acquires a strong and stable framework, while maintaining a developed porous structure.

The stability of the catalyst granules to the temperature effect is determined not only by the strength of particles sintering, but also by the lability of their crystalline structure, which is caused by the presence of residual dislocation mesh, microstresses, and non-equilibrium defects. The addition of zirconium oxide as an alloying agent 3 provides not only an increase in the depth and degree of annealing of imperfections during the restructuring of the catalyst structure, but also the redistribution of the released energy. There is not just a dispersion (dissipation) of stored energy, but its direction in a certain direction (sewerage), when most of the released energy goes to the zones of sintering globules.

References

1. **Dvoretzkaya, A.N., Anikanova, L.G. & Dvoretzkiy, N.V.** (2022) The effect of the precursor and the synthesis mode on the properties of hematite for the preparation of promoted iron oxide catalysts, *Kataliz v promyshlennosti*, 22(5), pp. 6-14. DOI: 10.18412/1816-0387-2022-5-6-14 (in Russian).
2. **Anikanova, L.G. & Dvoretzkiy N.V.** (2021) Catalytic properties and chemical stability of potassium polyferrites with additives of four-charge cations, *Kataliz v promyshlennosti*, 21(3), pp. 177-181. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-1-3-177-181 (in Russian).
3. **Abe, K., Kano, Yu., Ohshima, M., Kurokawa, H. & Miura, H.** (2011) Effect of adding Mo to Fe-Ce-K mixed oxide catalyst on ethylbenzene dehydrogenation, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 54(5), pp. 338-343. DOI: 10.1627/jpi.54.338}.
4. **Anikanova, L.G. & Dvoretzkiy, N.V.** (2020) The effect of additives of double-charged ions on the activity and chemical stability of catalytically active potassium ferrites, *Kataliz v promyshlennosti*, 20(1), pp. 33-39. DOI: 10.18412/1816-0387-2020-1-33-39 (in Russian).
5. **Vagapov, A.V., Klementyev, A.N., Zhuravleva, M.V. & Klimentyeva, G.Yu.** (2019) Operational efficiency of catalysts in the production of aromatic compounds, *Yuzhno-sibirskiy nauchnyj vestnik*, 2(26), pp. 33-38. DOI: 10.25699/SSSB.2019.2(26).32518 (in Russian).
6. **Wang, Li-Li & Zhang, H.C.** (2015) First-principles studies on k-promoted porous iron oxide catalysts, *Computational condensed Matter* 3, 3(3), pp. 46-52. DOI: 10.1016/j.cocom.2015.03.002.
7. **Anikanova, L.G., Malysheva, Z.G., Sudzilovskaya, T.N. & Dvoretzkiy, N.V.** (2019) Charge compensation in potassium polyferrite in alloying with four-charged ions, *Izvestiya vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*, 62(10), pp. 103-108. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5953 (in Russian).
8. **Kano, Yu., Ohshima, M., Kurokawa, H. & Miura, H.** (2013) Dehydrogenation of ethylbenzene over Fe-Ce-Rb and Fe-Ce-Cs mixed oxide catalysts, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 109(1), pp. 29-41. DOI: 10.1007/s11144-013-0549-2.
9. **Li, Z. & Shanks, B.H.** (2011) Role of Cr and V on the stability of potassium-promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation, *Appl. Catalysis A: Gen.*, 405(1-2), pp. 101-107. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.07.036.



10. **Dvoretzky, N.V., Anikanova, L.G., Malysheva, Z.G. & Sudzilovskaya, T.N.** (2021) Formation of the active state of the promoted iron oxide dehydrogenation catalyst, *From Chemistry Towards Technology Step-by- Step*, 2(1), pp. 60-73 DOI: 10.52957/27821900_2021_01_60 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021tom2no1> (accessed 01.06.2023) (in Russian).
11. **Lamberov, A.A., Gilmanov, H.H., Dementieva, E.V. & Kuzmina, O.V.** (2012) Investigation of the effect of cerium additives mechanism on the properties of the iron–potassium system - the active component of catalysts for the dehydrogenation of hydrocarbons. Post 2, *Kataliz v promyshlennosti*, 12(6), pp. 60-68. DOI: 10.18412/1816-0387-2012-6-60-68 (in Russian).
12. **Lamberov, A.A. & Gilmanov, H.H.** (2012) *Modernization of catalysts and isoprene synthesis technology at OAO "Nizhnekamskneftekhim"*. Kazan: Kazanskiy universitet (in Russian).
13. **Dvoretzky, N.V., Stepanov, E.G., Yun, V.V. & Kotelnikov, G.R.** (1990) Phase composition of promoted iron oxide catalysts under conditions of dehydrogenation reaction, *Izvestiya vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*, 33(8), pp. 3-9 (in Russian).
14. **Garry, R. & Meima, P.** (2001) Govind Menon Catalyst deactivation phenomena in styrene production, *Applied Catalysis A: General*, (212), pp. 239-245 [online]. Available at: [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00849-8](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00849-8)
15. **Muhler, M., Schütze, J., Wesemann, M., Rayment, T., Dent, A., Schlögl, R. & Ertl, G.** (1990) The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: I. Solid-state chemistry and bulk characterization, *Journal of Catalysis*, 126(2), pp. 339-360 [online]. Available at: [http://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90003-3](http://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90003-3)
16. **Muhler, M., Schlögl, R. & Ertl, G.** (1992) The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene 2. Surface chemistry of the active phase, *Journal of Catalysis*, 138(2), pp. 413-444. DOI: 10.1016/0021-9517(92)90295-S.
17. **Joergen, Lundin, Leif, Holmlid, P., Govind, Menon & Lars, Nyborg.** (1993) Surface composition of iron oxide catalysts used for styrene production: an Auger electron spectroscopy/scanning electron microscopy study, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(11), pp. 2500-2505 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1021/ie00023a010>
18. **Smirnova, E.A., Anikanova, L.G., Stepanov, E.G. & Dvoretzky, N.V.** (1999) Solid-phase interaction in the $KFeO_2-Fe_2O_3$ system, *Izvestiya vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*, 42(3), pp. 116-117 (in Russian).
19. **Ataullah, Khan, & Panagiotis G.S.** (2008) Relationship between temperature-programmed reduction profile and activity of modified ferrite-based catalysts for WGS reaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 280(1-2), pp. 43-51 [online]. Available at: <http://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.022>
20. **Ataullah, Khan, Ping, Chen, Boolchand, P. & Panagiotis, G.S.** (2008) Modified nano-crystalline ferrites for high-temperature WGS membrane reactor applications, *Journal of Catalysis*, 253(1), pp. 91-104 [online]. Available at: <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.10.018>
21. **Gunugunuri, K.R., Boolchand, P. & Panagiotis, G.S.** (2011) Sulfur tolerant metal doped Fe/Ce catalysts for high temperature WGS reaction at low steam to CO ratios – XPS and Mössbauer spectroscopic study, *Journal of Catalysis*, 282(2), pp. 258-269. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.06.016.
22. **Buyanov, N.E., Gudkova, G.B. & Karnaukhov, A.P.** (1965) Determination of the specific surface of solids by thermal desorption of argon, *Kinetika i kataliz*, 6(6), pp. 1085-1091 (in Russian).
23. **Plachenov, T.G.** (1962) *Mercury porometric installation P-5M*. L.: Khimiya (in Russian).
24. **Ione, K.G.** (1965) Mercury porometry of globular systems, *Metody issledovaniya katalizatorov i kataliticheskikh reakcij*, (2), pp. 42-54 (in Russian).
25. **Radchenko, E.D., Nefedov, B.K. & Aliyev, R.R.** (1987) *Industrial catalysts of hydrogenation processes of oil refining*. M.: Khimiya (in Russian).
26. **Dvoretzky, N.V. & Anikanova, L.G.** (2002) Globular structure of iron oxide, *Izvestiya vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*, 45(2), pp. 149-151 (in Russian).
27. **Weiss, W., Zscherpel, D. & Schlögl, R.** (1998) On the nature of the active site for the ethylbenzene dehydrogenation over iron oxide catalysts, *Catalysis Letters*, 52(3-4), pp. 215-220. DOI: 10.1023/A:1019052310644.
28. **Zscherpel, D., Weis, W. & Schlögl, R.** (1997) Adsorption and Dehydrogenation of Ethylbenzene on Ultrathin Iron Oxide Model Catalyst Films, *Surface Science*, 382(1-3), pp. 326-335 [online]. Available at: [http://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00195-7](http://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00195-7)



29. Wang, X.-G., Weiss, W., Shaikhutdinov, Sh.K., Ritter, M., Petersen, M., Wagner, F., Schlogl, R. & Scheffle, M. (1998) The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: evidence for domains of distinct chemistry, *Journal: Physical Review Letters*, 81(5), pp. 1038-1041 [online]. Available at: <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1038>
30. Shaikhutdinov, S.K. & Weiss, W. (1999) Oxygen pressure dependence of the α -Fe₂O₃(0001) surface structure, *Surface Science*, 432(3), pp. 627-634. DOI: 10.3389/fchem.2019.00451.
31. Khatamian, M., Ghadiri, M. & Haghghi, M. (2014) Deactivation of Fe-K commercial catalysts during ethylbenzene dehydrogenation and novel method for their regeneration, *Indian Journal of Chemical Technology*, 9(5), pp. 158-169.
32. Dvoretzky, N.V., Anikanova, L.G. & Malysheva, Z.G. (2018) Types of active centers on the surface of a promoted iron oxide catalyst, *Izvestiya vuzov. Himiya i him. tekhnologiya*, 61(6), pp. 61-68 [online]. Available at: <http://dx.doi.org/10.6060/tcct.20186106.5658> (accessed 12.06.2023).
33. Volkov, M.I. (1989) *The effect of mechanical activation on the physico-chemical properties of iron oxides as initial components for the preparation of catalysts*. PhD. Ivanovo (in Russian).

Received 01.06.2023

Approved 18.08.2023

Accepted 08.09.2023



SYNTHESIS OF CONDENSED MORPHOLINE-CONTAINING SYSTEMS BY REDUCTIVE OR OXIDATIVE HETEROCYCLISATION

L. I. Savina¹, A. A. Sokolov²

Luiza I. Savina, Master's Student, Aleksandr A. Sokolov, Candidate of Chemical Science, Senior Researcher

¹P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia

²Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, morose@mail.ru

Keywords:

N-(2-nitro-4-*R*-phenyl)morpholines, 3,4-dihydro-1*H*-benzo[4,5]imidazo[2,1-*c*][1,4]oxazines, reductive heterocyclisation, oxidative heterocyclisation

Abstract. *The article examines the reduction of N-(2,4-dinitrophenyl)morpholine in acidic medium by tin (II) chloride. Under these conditions there is a formation of a mixture of products of reduction, chlorination and heterocyclisation reactions. The authors developed a method for the preparation of condensed 3,4-dihydro-1H-benzo[4,5]imidazo[2,1-c][1,4]oxazines by reduction of (2-nitro-4-R-phenyl)morpholine into 5-R-2-piperidin-1-ylanilines followed by oxidative heterocyclisation with supramuravic acid.*

For citation:

Savina, L.I. & Sokolov, A.A. (2023) Synthesis of condensed morpholine-containing systems by reductive or oxidative heterocyclisation, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(3), pp. 69-75 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Introduction

Azaheterocycles are frequent structural components in pharmaceuticals and other biologically active compounds [1, 2]. The most common among saturated heterocycles are piperidine, piperazine, and pyrrolidine [1, 3]. At the same time, condensed bi- and tricyclic systems containing morpholine and aromatic rings are much less common due to the difficulties in their synthesis. Although a number of them exhibit high biological activity [4-9]. It greatly increases the cost of such substances and prevents the production of a wide range of useful compounds based on them.

The reductive heterocyclisation of nitroaromatic compounds having morpholine as a substituent or the oxidative heterocyclisation of anilines seems to be a convenient and simple way to solve this problem.

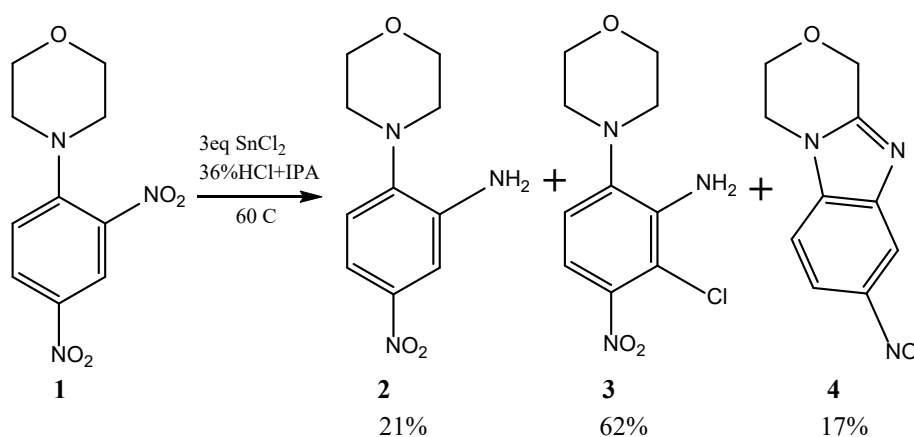
The purpose of this study is to develop methodologies for the preparation of tricyclic condensed morpholine derivatives - 3,4-dihydro-1*H*-benzo[4,5]imidazo[2,1-*c*][1,4]oxazines.

Main body

At the first stage, we have studied the possibility of reductive heterocyclisation of nitroaromatic structures, allowing us to achieve the purpose of the study at one stage.



We have chosen the available and inexpensive N-(2,4-dinitrophenyl)morpholine (**1**) as a model compound. Additionally, we used tin (II) chloride as the reducing agent. Previously it was successfully used for the heterocyclisation of pyridine- and piperidine-containing systems [10]. We use isopropyl alcohol as a solvent for the substrate and 36% HCl solution for the metal salt of variable valence, and synthesized it at a temperature of 60 °C and a ratio of **1**: SnCl₂ = 1:3. We added the reducing agent to the flask with the substrate for 2.5 hours, and stirred it for 0.5 hours. Having finished the reaction, we neutralized the mixture and extracted it with hot chloroform. Having expelled the solvent, we obtained a dry residue which we analyzed by ¹H NMR spectroscopy. We found that the product is a mixture of three substances.



The first substance contained a broad singlet from two protons of the primary amino group (5.36 ppm.). We also observed three aromatic protons and two signals from the morpholine cycle. We identified the substance as 2-morpholine-5-nitroaniline (**2**) and obtained it in pure form by reduction of **1** in 8% HCl solution at 40 °C (Fig. 1).

The second substance differed from **2** by the presence of only two rather than three aromatic protons in the form of *ortho*-arranged doublets with a "roof effect" shifted to a weaker field relative to 2-morpholine-5-nitroaniline. Thus, the molecule lacked a hydrogen atom at the carbon C6 of the benzene ring. This is possible when it is substituted by an atom/group of atoms, for example, by a halogen. 6-Chloro-2-morpholin-5-nitroaniline (**3**), further synthesized in pure form by reduction of **1** in 36% HCl solution at 60 °C with tin (II) chloride addition without doping, corresponded to such spectral data (Fig. 2).

The third substance, in comparison to **2** and **3**, did not contain a signal from the amino group. In addition, only six protons of the morpholine fragment were observed in the aliphatic region instead of eight. At the same time, the chemical shifts of the hydrogen nuclei of the azagederocycle were more differentiated compared to those of **2** and **3** - there were three signals. One of them shifted significantly to a weaker field (up to 5.01 m.d.), which was also characteristic of hydrogen nuclei at the C1 atom in another condensed tricyclic system - 1,2,3,3,4-tetrahydropyrido[1,2-*a*]benzimidazoles [10]. The peaks of all three aromatic protons were shifted to the weak-field region by 0.74-0.90 ppm relative to substance **2**. We identified the compound as 8-nitro-3,4-dihydro-1H-benzo[4,5]imidazo[2,1-*c*][1,4]oxazine (**4**) and synthesised further in pure form by oxidative heterocyclisation. ¹H-¹H NOESY (Fig. 3) and ¹³C NMR spectra were recorded for the heterocycle in addition to ¹H NMR (Fig. 3).

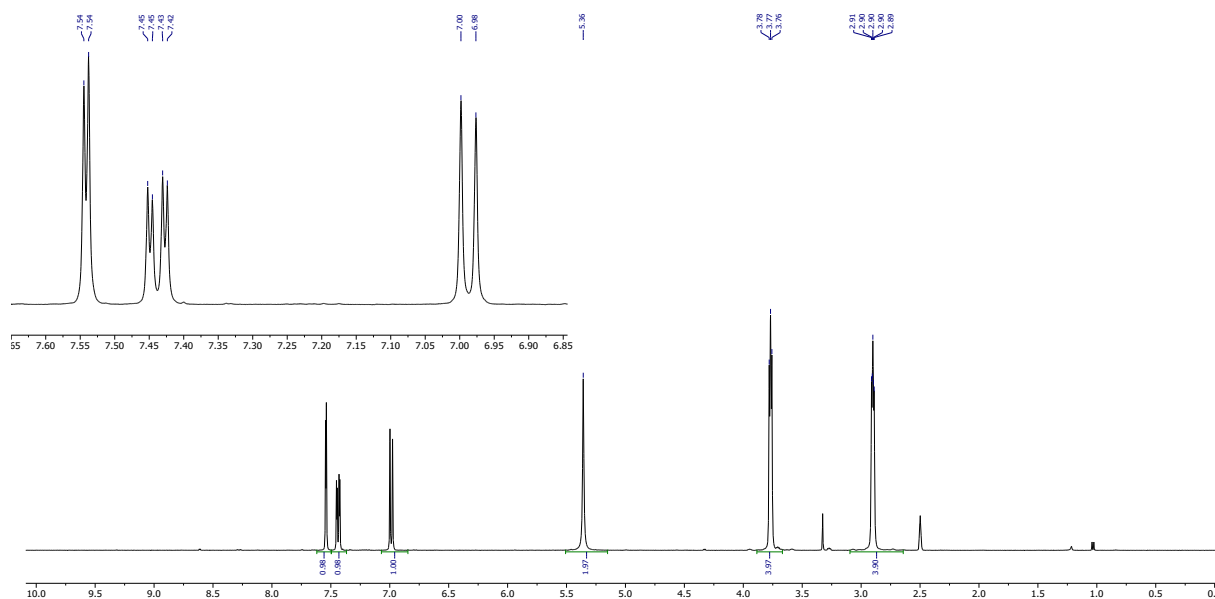


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of 2-morpholine-5-nitroaniline (Bruker DRX 400, SF = 400 MHz, solvent and internal standard $\text{DMSO}-d_6$)

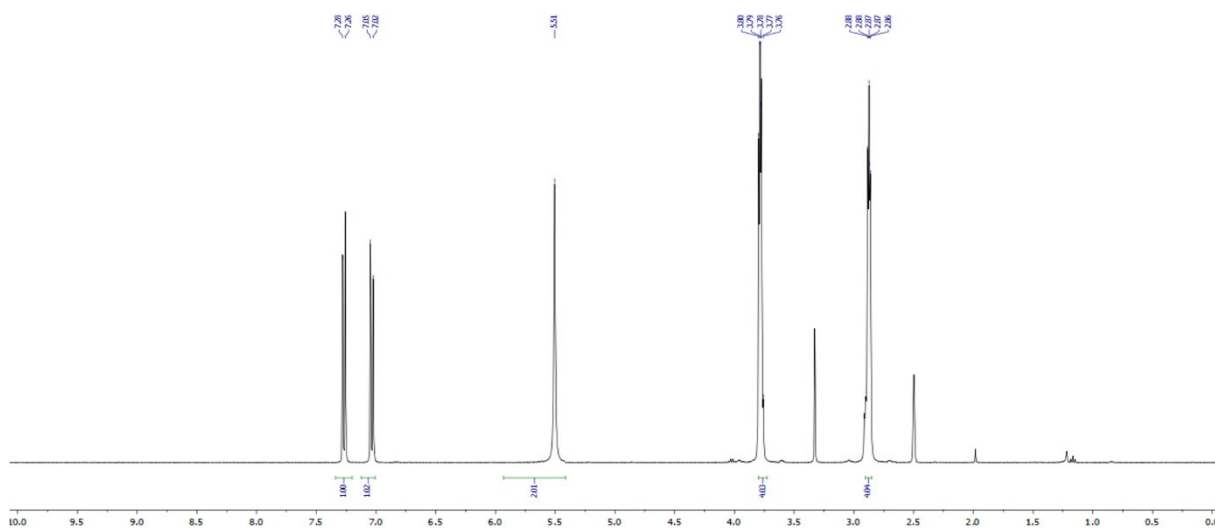


Fig. 2. ^1H NMR spectrum of 6-chloro-2-morpholine-5-nitroaniline (Bruker DRX 400, SF = 400 MHz, solvent and internal standard $\text{DMSO}-d_6$)

We observed 10 signals in the carbon spectrum of the tricyclic condensed product: three in the aliphatic range from 43.1-65.1 ppm, and seven signals in the aromatic range with chemical shift values from 110.0 to 153.1 ppm. At the same time, four peaks had reduced intensity characteristic of quaternary carbon atoms.

Therefore, the reduction of N-(2,4-dinitrophenyl)morpholine under the above conditions resulted in the formation of reduction, halogenation, and heterocyclisation products in amounts of 21, 62 and 17%, respectively. To increase the proportion of the desired substance **4**, we varied the amount of reducing agent introduced as well as the temperature, and acid concentration. We found that decreasing the mass of tin(II) chloride added increased the relative yield of **4**, but unreacted substrate remained in the reaction mass makes isolation difficult. Decreasing the temperature and/or HCl concentration helped to reduce the amount of the heterocyclisation product.

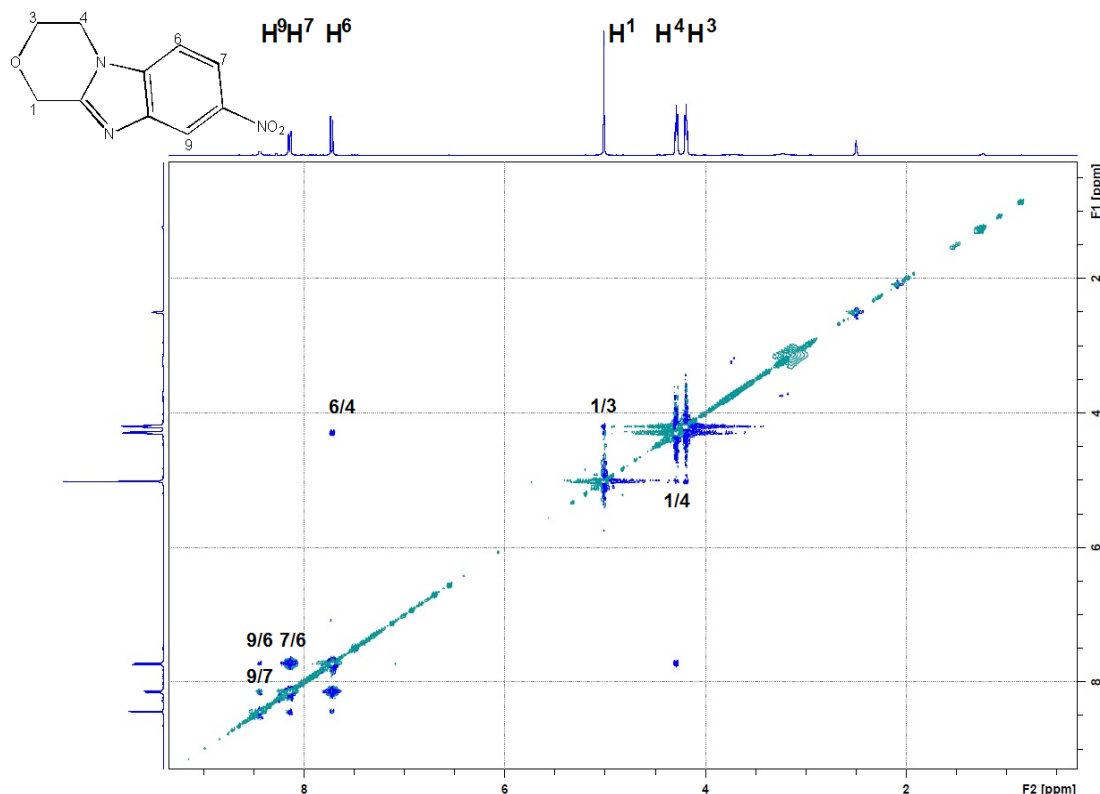
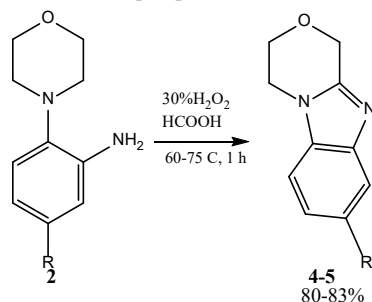


Fig. 3. ^1H - ^1H NOESY NMR spectrum of 8-nitro-3,4-dihydro-1H-benzo[4,5]imidazo[2,1-c][1,4]oxazine (Bruker DRX400, SF = 400 MHz, solvent and internal standard DMSO- d_6)

These results demonstrated the inefficiency of the method under study for the synthesis of condensed morpholine derivatives. Therefore, we tried a two-step approach to their preparation. At the first stage we performed reduction of compound **1** into **2**, followed by oxidative heterocyclisation at the second stage. We conducted it with supra formic acid, formed by mixing a 30% solution of hydrogen peroxide with concentrated formic acid. We synthesized the reaction at 60 °C by addition of HCOOH to peroxide followed by stirring at 75 °C for 60 minutes. Analysis of the reaction product showed the presence of the required **4** in the amount of 83%. In order to confirm the applicability of the proposed methodology, we obtained 8-bromo-3,4-dihydro-1H-benzo[4,5]imidazo[2,1-c][1,4]oxazine (**5**), which spectral data were in agreement with the literature [11].



This study allowed us to refine the methodology for the preparation of benzimidazoles containing a morpholine moiety condensed with them.

The substances synthesized as a result of this study are interesting as substrates for further structural modification in order to obtain biologically active substances.



Experimental part

We determined the melting points on a PolyTherm A device at a heating rate of 3 °C/min and did not adjust. NMR spectra were recorded on a Bruker DRX-400 for solutions. We used the signals of residual solvent protons in the ¹H NMR (DMSO δ 2.50 ppm. or chloroform δ 7.26 ppm.) and ¹³C NMR (DMSO δ 40.5 ppm. or chloroform δ 77.4 ppm.) spectra as a reference for counting chemical shifts. We used standard Bruker techniques to capture the two-dimensional spectra. The mixing time in NOESY spectra was 0.3 s.

Methods for the synthesis of 2-morpholine-5-nitroaniline

We added N-(2,4-dinitrophenyl)morpholine with a mass of 0.500 g (0.002 mol) to a 100 ml three-neck flask equipped with a stirrer, thermometer, and Liebich refrigerator and dissolved it in 20 ml of isopropyl alcohol under heating. We added 0.671 g (0.003 mol) of tin (II) chloride anhydrous tin (II) chloride to a 50 ml cup and added 20 ml of 8% hydrochloric acid to it. We warmed up both solutions to a temperature of 50 °C. When the temperature was reached, we added the reducing agent once into the flask and conducted the reaction for 0.5 hours. After the synthesis was completed, we put the reaction mixture from the flask into a 250 ml cup. We added a piece of ice and 25% aqueous ammonia solution to pH = 7-8 while stirring. We then extracted three times with 30 ml of boiling chloroform. We put the combined extract to a distillation flask and distilled off the solvent.

2-morpholine-5-nitroaniline (**2**). Yield 0.40 g (91%). $T_{\text{melt}} = 146.5\text{--}148.5$ °C. NMR spectrum ¹H (DMSO-*d*₆, δ, ppm., *J* /Hz): 2.64-3.09 (m, 4H, morpholine), 3.67-3.88 (m, 4H, morpholine), 5.36 (s, 2H, NH₂), 6.99 (d, 1H, H³, *J* 8.7 Hz), 7.44 (dd, 1H, H⁴, *J* 8.7 Hz, 2.7 Hz), 7.54 (d, 1H, H⁶, *J* 2.7 Hz). ¹³C{¹H} NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz): 50.5, 66.9, 108.8, 112.8, 119.2, 143.4, 144.0, 144.7.

Methods for the synthesis of 6-chloro-2-morpholine-5-nitroaniline

We added N-(2,4-dinitrophenyl)morpholine with a mass of 1.000 g (0.004 mol) to a 250 ml three-neck flask equipped with a stirrer, thermometer, and Liebich refrigerator and dissolved it in 40 ml of isopropyl alcohol under heating. At the same time, we put 2.708 g (0.012 mol) of tin (II) chloride anhydrous in a 100 ml cup and added 40 ml of 36% hydrochloric acid solution to it. We got both solutions to a temperature of 60 °C. When the temperature was reached, we added the reducing agent once into the flask and conducted the reaction for 0.5 h, after that the reaction mixture was cooled, alkalized it to pH = 7-8 with aqueous ammonia, extracted with hot chloroform 5 times 30 ml each, tin (IV) hydroxide was filtered off under vacuum. Chloroform was distilled off. The dry residue obtained was purified by recrystallization in isopropyl alcohol.

6-chloro-2-morpholine-5-nitroaniline (**3**). Yield 0.76 g (75%). $T_{\text{melt}} = 162\text{--}165$ °C. NMR spectrum ¹H (DMSO-*d*₆, δ, ppm., *J* /Hz): 2.87 (m, 4H, morpholine), 3.76 (m, 4H, morpholine), 5.51 (s, 2H, NH₂), 7.04 (d, 1H, H³, *J* 8.6 Hz), 7.27 (d, 1H, H⁴, *J* 8.6 Hz).

Synthesis methods of 8-R-3,4-dihydro-1H-benzo[4,5]imidazo[2,1-c][1,4]oxazine

We put 5-R-2-morpholin-4-ylaniline (0.004 mol) into a 100 ml three-necked flask equipped with a stirrer, thermometer, and Liebich refrigerator, we dissolved in 6 mL of formic acid and spiked with 2 ml of 30% hydrogen peroxide solution for 6 minutes. We heated the solution obtained to a temperature of 60 °C at which an exothermic reaction occurred, and then



heated to 75 °C and stirred for 1 hour. After that we cooled the reaction mixture, alkalinized it to pH = 7-8 with aqueous ammonia, extracted with hot chloroform three times with 30 ml each. Chloroform was distilled off. The dry residue obtained was purified by recrystallization in chloroform.

8-nitro-3,4-dihydro-1H-benzo[4,5]imidazo[2,1-c][1,4]oxazine (4). Yield 0.82 g (83%). $T_{\text{melt}} = 203\text{--}205$ °C. NMR spectrum ^1H (DMSO- d_6 , δ , ppm., J /Hz): 4.16 (t, 2H, morpholine, J 5.2 Hz), 4.29 (t, 2H, morpholine, J 5.2 Hz), 5.01 (s, 2H, morpholine), 7.73 (d, 1H, H⁶, J 8.9 Hz), 8.15 (dd, 1H, H⁷, J 8.9 Hz, 2.2 Hz), 8.44 (d, 1H, H⁹, J 2.2 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz): 43.1, 63.8, 65.1, 110.0, 115.4, 118.1, 139.2, 142.3, 143.8, 153.1.

8-brom-3,4-dihydro-1H-benzo[4,5]imidazo[2,1-c][1,4]oxazine (5). Yield 0.79 g (80%). $T_{\text{melt}} = 208\text{--}209$ °C. NMR spectrum ^1H (CDCl₃, δ , ppm., J /Hz): 4.11-4.22 (m, 4H, morpholine), 5.01 (s, 2H, morpholine), 7.19 (d, 1H, H⁶, J 8.6 Hz), 7.36 (dd, 1H, H⁷, J 8.6 Hz, 1.4 Hz), 7.84 (d, 1H, H⁹, J 1.4 Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl₃, 100 MHz): 42.2, 63.9, 65.5, 110.0, 115.6, 122.5, 125.5, 133.1, 144.1, 149.1.

This work was conducted with the financial support of grant No MK-3459.2022.1.3 from the President of the Russian Federation for state support of young Russian scientists - candidates of science.

References

1. Vitaku, E., Smith, D.T. & Njardarson, J.T. (2014) Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals, *J. Med. Chem.*, 57(24), pp. 10257-10274. DOI: 10.1021/jm501100b [online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jm501100b>
2. Begunov, R.S. & Sokolov, A.A. (2022) One-pot Reduction and Halogenation of N-(2,4-dinitrophenyl)piperidine, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(2), pp. 92-97. DOI: 10.52957/27821900_2022_02_92 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>
3. Mokhova, L.A. & Sokolov, A.A. (2022) Synthesis of pyridine- and piperidine-containing polycyclic compounds based on 2,6-dinitrohalogenbenzenes, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(3), pp. 106-115. DOI: 10.52957/27821900_2022_03_106 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no3>
4. Wang, H., Meng, Y., Yang, J., Huang, H., Zhao, Y., Zhu, C., Wang, C. & Liu, F.-W. (2022) Design, synthesis and antitumour activity of novel 5(6)-amino-benzimidazolequinones containing a fused morpholine, *Eur. J. Med. Chem.*, 238, 114420. DOI: 10.1016/j.ejmech.2022.114420 [online]. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523422003221>
5. Dubois, L., Evanno, Y., Even, L., Gille, C., Malanda, A., Machnik, D. & Rakotoarisoa, N. (2012) *Tricyclic N-heteroaryl-carboxamide derivatives containing a benzimidazole unit, method for preparing same and their therapeutic use*. US8288376B2.
6. Uchida, H., Asagarasu, A. & Matsui, T. (2015) *Heterocyclic compound and p27Kip1 degradation inhibitor*. US9200008 B2.
7. Breinlinger, E.C., Cox, P.B., Dietrich, J.D., Frank, K.E., Friedman, M.M., Li, H.-Q., Longenecker, K.L., Osuma, A.T., Rowley, A.M., Vasudevan, A., Wilson, N.S., Daanen, J., Djuric, S., Dombrowski, A.W., Gomtshyan, A. & Schmidt, R. (2019) *Tricyclic modulators of TNF signaling*. US10266532 B2.
8. Romero, F.A., Kirschberg, T.A., Halcomb, R. & Xu, Y. (2020) *Compounds for treating certain leukemias*. US2020/0087283 A1.
9. Romero, F.A., Kirschberg, T.A. & Halcomb, R., Xu, Y. (2021) *Substituted benzoimidazoles and imidazo[4,5-c]pyridines for treating certain leukemias*. US10889571 B2.



10. **Begunov, R.S, Sokolov, A.A. & Filimonov, S.I.** (2020). Synthesis of Quinone Derivatives of Benzannelated Heterocycles with Bridgehead Nitrogen, *Rus. J. Org. Chem.*, 56(8), pp. 1383-1391. DOI: 10.1134/S1070428020080084 [online]. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428020080084>
11. **Fagan, V., Bonham, S., McArdle, P., Carty, M.P. & Aldabbagh, F.** (2012). Synthesis and Toxicity of New Ring-Fused Imidazo[5,4-f]benzimidazolequinones and Mechanism Using Amine N-Oxide Cyclizations, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012(10), pp. 1967-1975. DOI: 10.1002/ejoc.201101687 [online]. Available at: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ejoc.201101687>

Received 08.09.2023

Approved 15.09.2023

Accepted 19.09.2023



ASSESSMENT OF POLYFUNCTIONAL MACROCYCLIC COMPOUNDS IN SOLUTION BY CRYOSCOPIC METHOD

N. M. Berezina, E. E. Kolesov

Nadezhda M. Berezina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Egor E. Kolesov, Student
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
sky_berezina@rambler.ru

Keywords:

Water-soluble
tetrapyrrolylporphyrins,
water, isotonic
coefficient, cryoscopy

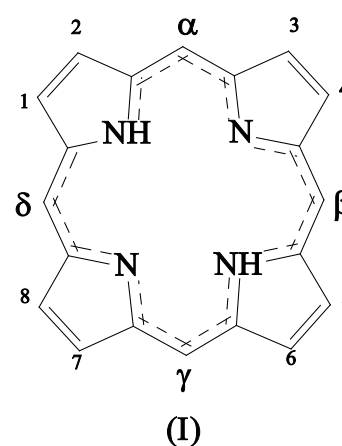
Abstract. The article considers the synthesis of meso-tetrakis(1'-methyl-pyrid-4-yl)porphyrin tetratosylate and meso-tetrakis(1'-methyl-carboxymethylpyrid-4-yl)porphyrin tetrabromide. The authors qualified the porphyrin ligands in terms of the electron and ^1H NMR spectroscopy. The research determines the decrease of freezing point (ΔT_f) of aqueous solutions of porphyrins, as well as a model N-methyl-pyridinium salt (1-methyl-pyridinium iodide). We used the obtained experimental values of ΔT_f to determine the isotonic coefficient. The obtained results indicate the compounds are almost completely dissociated in the indicated concentration range in dilute solutions.

For citation:

Berezina, N.M. & Kolesov, E.E. (2023) Assessment of polyfunctional macrocyclic compounds in solution by cryoscopic method, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(3), pp. 76-80 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Introduction

Porphyrins are tetrapyrrole macrocycles. Their main feature is diversity, which determined by their special molecular structure. Porphyrins include numerous macrocyclic aromatic polyamines containing a multiloop (I), closed-loop conjugated π -system. This system is based on a planar 16-membered macrocycle of carbon and nitrogen atoms. Not only all porphyrins, but also their nitrogen-substituted ones (azaporphyrins and phthalocyanines) are derived from porphine (I) by substitution of various types at 1-8 positions (β -positions of pyrrole cycles), and in methine bridges (*meso*-positions) [1-2]. As a result, a large set of porphyrin ligands with different properties is obtained. Their modification can vary almost infinitely.



Scientists have been conducting fundamental and applied research on porphyrins for more than half a century. However, the interest of scientists for studying the properties of these unique molecules is the same [3]. The promising catalytic properties of porphyrins make it possible to use them in various fields of chemical technology [4-6], biology, and medicine, for example, in photodynamic therapy [7-9], as photosensitisers in systems for converting solar



energy into chemical and electrical energy [10-11]. Reasonably, they possess high extinction coefficients due to their extended conjugated electron system.

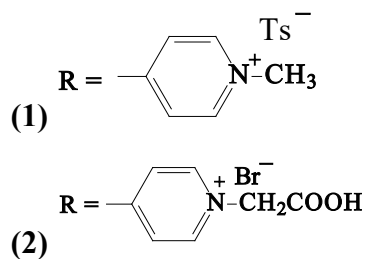
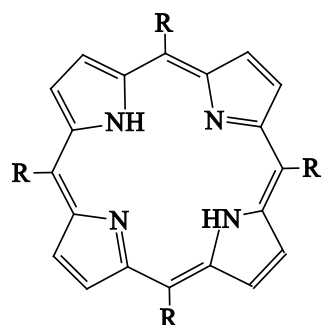
Most of synthetic porphyrins have low solubility in media with high polarity. At the same time, the growing interest to these compounds due to the possibility of their use in biology and medicine is associated with the need to synthesise new derivatives with solubility in aqueous media. *Ortho*-, *meta*- and *para*-*N*-methyl-substituted derivatives of 5,10,15,20-tetrapyrrolylporphyrin are well soluble in water, have a significant photocytotoxic effect, and are being actively studied for further application for the inactivation of bacteria and viruses [12-13].

Meanwhile, there are a number of peculiarities when studying water-soluble porphyrins. Firstly, water is a specific solvent, and the reaction mechanisms occurring in it differ significantly from those in other media [14]. In particular, aqueous solutions are characterised by heterolytic reactions in contrast to nonpolar organic solvents, in which homolytic processes are observed. Secondly, water is the main medium for processes occurring in living cells. Therefore, the study of the properties of porphyrins and metalloporphyrins in aqueous solutions is of great importance from the point of view of biochemistry, for example, for modelling the natural photosynthetic process.

The practical importance of water-soluble porphyrins determines the relevance of the search for their optimal structure with given properties. One of the proposed methods for assessing the state of salts of cationic *meso*-pyridylporphyrins in aqueous solution is cryoscopic. In [15], this method was also applied during the study of α -amino acids. The main purpose of the present study is to gain insight into the cryoscopic study of porphyrins differing in functional substitution at the pyridyl nitrogen atom and, based on the results obtained, calculate the number of ions formed by the porphyrin molecule in the electrolyte.

Main body

We synthesized 5,10,15,20-tetrakis(1'-methyl-pyrid-4-yl)porphyrin tetratosylate (1), 5,10,15,20-tetrakis(1'-carboxymethyl-pyrid-4-yl)porphyrin tetrabromide (2) and the pyridyl fragment model salt 1'-methyl-pyridinium iodide by the procedure described in [12, 16]. We recorded the electronic absorption spectra on a SF-56 spectrophotometer (LOMO, Russia); FT-IR spectra of porphyrins 1-2 on a VERTEX 80v spectrophotometer within the wavelength range 4000-400 cm^{-1} ; ^1H NMR spectra in DMSO d_6 on a Bruker 500 spectrophotometer. The water we used for the experiment was distilled twice. We cooled the distillate with conductivity $<10^{-6}$ S cm^{-1} at room temperature, and determined ΔT^r of porphyrin and model salt solutions in the concentration range (10^{-3} - 10^{-4} mol \cdot kg $^{-1}$).





Porphyrins **1** and **2** have a structure in which the functional groups are firstly bonded to one of the ionised nitrogen atoms and secondly distant from the central secondary (=NH) and tertiary (-N=) amino groups, although they are in electronic interaction with them through a conjugated π -system.

Compounds **1** and **2** have a positive (+) charge on the pyridinium nitrogen atom $=\overset{+}{N}-$, which does not change with changing of pH. It is not a coordination centre in solutions for either cations or anions. However, pyridinium cations are strong solvation centres by ion-dipole mechanism. Pyridinium charges are polarising centres (negative induction effect, -I) for the porphyrin N-H bonds of the H_2N_4 reaction centre and for the four -COOH groups (Compound **2**) in particular. Due to the presence of numerous solvation centres, porphyrins are soluble in water, which is unusual for these hydrophobic macroheterocycles.

However, any liquid freezes at the temperature at which the saturated vapour pressure above it becomes equal to the saturated vapour pressure above the crystals. Raoul's law for extremely dilute solutions of a non-volatile solute states that the vapour pressure of the solvent over the solution is always less than that over the pure solvent. It is known that the solution always freezes at a lower temperature than the pure solvent. The cryoscopic constant does not depend on the nature of the dissolved substance and its concentration, but is determined by the properties of the pure solvent; its physical meaning is that it is numerically equal to ΔT_{fr} of a solution whose molality is 1 mol per 1 kg of solvent. For water, the most common solvent, $K_{cr}(H_2O) = 1,86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$.

The lowering of the solution freezing temperature is determined by the equation:

$$\Delta T_{fr} = T_{fr}^0 - T_{fr},$$

where ΔT_{fr} is the decrease of the solution freezing temperature compared to the pure solvent; T_{fr}^0 is the freezing temperature of the pure solvent; T_{fr} is the freezing temperature of the solution.

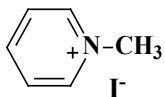
The colligative properties of solutions depend on the total number of the dissolved substance particles. The concentration of a solution is usually stated in terms of formula units (molecules). As a result of electrolytic dissociation of a dissolved substance (electrolyte), the number of its particles in solution increases. The isotonic coefficient (i) is introduced into the equations describing the colligative properties of electrolyte solutions to accommodate this factor.

$$\Delta T_{fr} = i \cdot K_{cr} \cdot C_m,$$

where T_{fr}^0 is the freezing temperature of the pure solvent; T_{fr} is the freezing temperature of the solution; C_m is the molar concentration of the solution; K_{cr} is the cryoscopic constant; i is the isotonic coefficient.

Table 1 shows the values of ΔT_{fr} and i in aqueous electrolyte for porphyrins (**1-2**) and 1-methyl-pyridinium iodide, as well as potassium chloride and carbonic acid diamide salts, for which the number of ions in solution is known. We determined the values of ΔT_{fr} experimentally.

**Table 1.** Values of ΔT_{fr} and i for porphyrins (1-2) and 1-methyl-pyridinium iodide in aqueous electrolyte

Compound	m , g	$m(\text{H}_2\text{O})$, g	ΔT_{fr}	i	M_{calc} , g/mol
(NH ₂) ₂ CO	0.30090	50.0078	0.190	1.019 \approx 1	58.9039
	0.90015	49.9897	0.560	1.004 \approx 1	59.8080
	3.01542	50.2878	1.840	0.991 \approx 1	60.6150
	3.00240	49.9871	1.850	0.995 \approx 1	59.7423
	3.00240	49.9871	1.860	0.999 \approx 1	60.0635
KCl	0.37265	50.0025	0.372	2.001 \approx 2	37.2631
	0.37271	50.0092	0.373	2.005 \approx 2	37.1642
	1.86590	65.1527	1.380	1.931 \approx 2	38.6002
	1.86590	50.1427	1.770	1.906 \approx 2	39.1039
	3.72760	49.9908	3.540	1.902 \approx 2	39.1785
(1)	0.05954	60.33765	0.007	5.202 \approx 5	262.202
	0.05954	50.56095	0.008	4.982 \approx 5	273.789
	0.05954	40.51995	0.01	4.991 \approx 5	273.308
	0.12274	50.0039	0.016	4.780 \approx 5	285.348
(2)	0.05379	49.7100	0.016	9.338 \approx 9	125.7913
	0.10630	76.0504	0.020	9.036 \approx 9	129.9914
	0.10630	67.7305	0.023	9.255 \approx 9	126.9211
	0.10630	49.9990	0.030	8.911 \approx 9	131.8146
	1.10493	49.9985	0.371	1.995 \approx 2	110.7941
	1.10500	49.9960	0.370	1.989 \approx 2	111.1061
	1.90924	60.0026	0.531	1.983 \approx 2	111.4574
	1.90924	50.0013	0.630	1.961 \approx 2	112.7331
	2.93741	50.0077	0.960	1.942 \approx 2	113.8071

According to the experimental data (see Table 1), a weak dependence of i values on C_m can be observed. Data show the decrease of i value with increasing molality of solutions of both porphyrins and salts, indicating possible incomplete dissociation. The number of the dissolved model salt particles, 1-methyl-pyridinium iodide, is close or equal to two, as expected. For porphyrin **1**, the value of i was close to five, which indicates dissociation of the substance into four tosylate anions and a large porphyrin cation. For porphyrin **2**, the number of particles in solution is close to nine. This fact corresponds with the results of [17], in which experimental data on the pH change of solution due to ionisation of four $\geq\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COOH}$ groups are presented, the true constants of step ionisation (true - since the concentrations of ions in solution are small) of porphyrin **2** are calculated, and the equivalence of all four $\geq\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COOH}$ groupings of carboxymethyl-substituted porphyrin and the possibility of their cleavage of H^+ in solution are discussed. Due to the very strong proton-acceptor properties of the pyridinium cation $=\overset{+}{\text{N}}-$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$ correspond in strength to the acetic acid halogen derivatives $\text{HalCH}_2\text{COOH}$, $\text{Hal}_2\text{CNCOOH}$ and even $\text{Hal}_3\text{CNCOOH}$. Since the electron acceptor field $4 = \text{N}^+ <$ extends to the H_2N_4 reaction centre of tetrapyrridylporphine, a significant decrease in the basic properties of the tertiary nitrogen atoms ($=\text{N}-$) and a strong increase in the acidic properties of the N-H groups are expected.

Conclusions and recommendations

The data obtained allow us to evaluate the state of polyfunctional macrocyclic compounds in solution. In particular, the water-soluble porphyrins studied in this paper are organic salts.



According to the results of the experiment in the specified concentration range, these salts in dilute solutions are almost completely dissociated.

References

1. **Berezin, B.D.** (1985) Porphyrins: spectroscopy, electrochemistry, application. M.: Nauka (in Russian).
2. **Abramov, I.G., Baklagin, V.L., Makarova, E.S. & Kleikova, D.E.** (2021) Nitrogen-containing heterocyclic O-, and s-nucleophiles in reactions with 4-nitrophthalonitrile and 4-bromo-5-nitrophthalonitrile, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(4), pp. 43-49 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4> (in Russian).
3. **Koifman, O.I.** (2020) Macroheterocyclic compounds – a key building block in new functional materials and molecular devices, *Macroheterocycles*, (13), pp. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
4. **Masa, J., Ozoemena, K., Schuhmann, W. & Zagal, J.H.** (2012) Oxygen reduction reaction using N₄-metallomacrocyclic catalysts: fundamentals on rational catalyst design, *J. Porphyrins and Phtalocyanines*, (16), pp. 761-784. DOI: 10.1142/S1088424612300091.
5. **Kuzmin, S.M., Chulovskaya, S.A., Parfenyuk, V.I. & Koifman, O.I.** (2020) Poly-5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin as a material for photovoltaic devices, *Mendeleev Communications*, 30(6), pp. 777-780. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.11.030.
6. **Zamadar, M., Orr, Ch. & Uherek, M.** (2016) Water Soluble Cationic Porphyrin Sensor for Detection of Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺, *Journal of Sensors*, (216). DOI: 10.1155/2016/1905454.
7. **Grin, M.A., Suvorov, N.V. & Mironov, A.F.** (2020) Natural chlorins as a promising platform for creating targeted theranostics in oncology, *Mendeleev Communications*, 30(4), pp. 406-418. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.003.
8. **Kustov, A.V., Berezin, D.B., Strelnikov, A.I. & Lapochkina, N.P.** (2020) Antitumour and antimicrobial photodynamic therapy: mechanisms, targets, clinical and laboratory studies. M.: Largo (in Russian).
9. **Giancola, C., Caterino, M., D'Aria, F., Kustov, A.V., Belykh, D.V., Khudyaeva, I.S., Starseva, O.M., Berezin, D.B., Pylina, Y.I., Usacheva, T. & Amato, J.** (2020) Selective binding of a bioactive porphyrin-based photosensitizer to the G-quadruplex from the KRAS oncogene promoter, *International Journal of Biological Macromolecules*, (145), pp. 244-251. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.152.
10. **Kruk, N.N.** (2019) Structure and optical properties of tetrapyrrole compounds. Minsk: BSTU (in Russian).
11. **Gu, J, Peng, Y, Zhou, T, Ma, J., Pang, H. & Yamauchi, Y.** (2022) Porphyrin-based framework materials for energy conversion, *Nano Research Energy*, 1(e9120009). DOI: 10.26599/NRE.2022.9120009.
12. **Berezina, N.M., Berezin, M.B. & Semeikin, A.S.** (2019) Solvation interactions and photostability of tetrakis(1-methylpyridyl)porphyrin derivatives, *Journal of Molecular Liquids*, (290). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111196.
13. **Amorim, C.F., Iglesias, B.A., Pinheiro, T.R., Lacerda, L.E., Sokolonski, A.R., Pedreira, B.O., Moreira, K.S., Burgo, L.T.A., Meyer, R., Azevedo, V. & Portela, R.W.** (2023) Photodynamic inactivation of different *Candida* species and inhibition of biofilm formation induced by water-soluble porphyrins, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 42(103343). DOI: 10.1016/j.pdpdt.2023.103343.
14. **Fialkov, Y., Ya.** (1990) Solvent as a chemical process control tool. L.: Khimiya (in Russian).
15. **Himanshu, P. & Khare, A.** (2005) Cryoscopic studies of α -amino acids in water, *Journal of Molecular Liquids*, (122), pp. 61-64.
16. **Berezina, N.M., Berezin, M.B., Minh, D.N. & Bazanov, M.I.** (2017) Solvation and coordination interactions of tetrapyrrolylporphyrin in aqueous solutions. Thermal stability, *Rossiiskij zhurnal obshhej khimii*, 87(3), pp. 639-650. DOI: 10.1134/S1070363217030422 (in Russian).
17. **Berezina, N.M., Bazanov, M.I. Semeikin, A.S. & Berezin, M.B.** (2009) The physicochemical properties of complexones, tetrapyrrolylporphyrin derivatives, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 83(5), pp. 903-910 (in Russian).
18. **Berezina, N.M., Bazanov, M.I. Semeikin, A.S. & Berezin, M.B.** The physicochemical properties of complexones, tetrapyrrolylporphyrin derivatives, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 85(5), pp. 785-791. DOI: 10.1134/S0036024409050185.

Received 01.09.2023

Approved 08.09.2023

Accepted 19.09.2023



EFFECT OF CHEMICAL MODIFICATION OF A COTTON CELLULOSE BY ANTHRANILIC ACID ON THE SORPTION OF Cu(II) AND Fe(II) IONS

T. E. Nikiforova

Tatiana E. Nikiforova, Doctor of Chemistry, Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, tatianaenik@mail.ru

Keywords:
cotton cellulose,
modification,
anthranilic acid,
sorption, ions Cu(II)
and Fe(II)

Abstract. The authors modified cotton cellulose with anthranilic acid to obtain a new sorbent capable of efficient extraction of heavy metal ions from aqueous solutions. We conducted the modification in two stages: at the first stage, we obtained dialdehyde cellulose by oxidation of cellulose with sodium metaperiodate; at the second stage, we treated dialdehyde cellulose with anthranilic acid to obtain a ready-made sorbent. The authors determined the optimum conditions for modifying cotton cellulose to achieve maximum sorption of iron(II) and copper(II) ions. We studied the equilibrium-kinetic characteristics of the original and modified cotton cellulose. Also, we have processed the results of the kinetic experiment within the framework of pseudo-first- and pseudo-second-order kinetics models. We selected sorption isotherms, processed them within the framework of the Langmuir model, and determined the values of the ultimate sorption capacity (A_{∞}). The modification of cotton cellulose enables to increase its sorption capacity significantly. According to the results, the A_{∞} of the modified sorbent is about 4-5 times higher than the ultimate sorption capacity of native cotton cellulose to Cu(II) and Fe(II) ions. In contrast, we obtained and compared the IR spectra of anthranilic acid-modified cellulose and native cellulose. Additionally, we obtained SEM images of the modified sorbent and the native cotton cellulose surface structure.

For citation:

Nikiforova, T.E. (2023) Effect of chemical modification of cotton cellulose by anthranilic acid on the sorption of Cu(II) and Fe(II) ions, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(3), pp. 81-89 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Introduction

Nowadays, there is a worldwide growth of environmental pollution by harmful substances of different nature - heavy metals, radionuclides, petroleum products, etc. Studies devoted to the environmental pollution by heavy metals note their high toxicity to living organisms even in relatively low concentrations, as well as their ability to bioaccumulation [1]. Their introduction into the environment is caused by the activity of various industries, motor transport, boiler housing, incinerators, and agriculture. Volcanic eruptions, destruction of rocks, etc. are among the natural sources of environmental pollution by heavy metals. [2]. To reduce the environmental hazard of various industries, different methods of heavy metal



removal from wastewater, such as adsorption, precipitation, ion exchange, membrane treatment, electrocoagulation, electrodeposition, etc. are developed and applied [3].

The sorption is a very effective method of purification of water contaminated with heavy metal ions. It allows one to extract contaminants in a relatively wide range of concentrations. Sorption method is a challenging approach to wastewater treatment in terms of the environment. Nowadays, activated carbon is the most used adsorbent due to its high specific surface area. However, the application of activated carbon is limited due to the high cost of its production and regeneration process. Therefore, the actual task is the search for new, cheaper, and more effective sorption materials [4].

Mesoporous silica, zeolite, magnetic adsorbents, alumina, clay are widely used among sorbents of inorganic nature. Modern methods of mineral sorbents synthesis are presented in [5-7].

Biosorbents of polysaccharide nature, especially agro-industrial wastes, generated during the processing of agricultural raw materials, attract scientist's attention recently. Researchers have widely used plant biomass based on sorbents, particularly agricultural wastes, as an alternative to conventional sorbents due to their low cost, availability, renewability, biodegradability, and sorption potential. The feasibility of industrial applications and cost-effectiveness are the key factors playing the most important role in selecting the most suitable sorbent for biosorption of heavy metals from aqueous effluents [8].

The adsorption capacity of biosorbents can be significantly improved by chemical, physical, or biochemical methods. The use of agro-industrial wastes in unmodified (rice husks, chitosan, coffee cake, wheat bran, soya flour, ground olive seeds, apple pomace, mushroom biomass, yeast, algal and bacterial biomass), and in modified form (sugar cane, modified wheat bran, modified coconut waste, modified orange peel waste, modified sawdust, modified eggshells), which are the most studied adsorbents [9-10].

The main advantages of biosorbents are their nontoxicity and safety for humans and the environment. Biosorbents are able to remove heavy metals in low concentrations effectively and are relatively widely used for this purpose [11].

Sorption materials can be both water-soluble and insoluble in water, including cross-linked. They can be used in the form of membranes, fibres, gels, or beads [12-13]. Notable, hybrid materials are also of great interest for the removal of metal cations from aqueous solutions. The incorporation of inorganic materials such as silica, for example, can improve diffusion or physical properties, increase the stability of the sorbents, and facilitate separation at the end of the sorption process [14].

The efficiency of a sorbent is known to depend both on its specific surface area and on the number and type of sorption centres [14-16]. Polymeric sorbents containing acidic groups (carboxylic, sulfogroups, etc.) are of great interest. Depending on the nature of the functional groups, the polymeric sorbent can demonstrate either chelate properties or act as a polyelectrolyte, which determines the mechanism of metal ion binding [16]. Therefore, the development and application of biopolymeric sorbents with acidic functional groups for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions, including wastewater, is an urgent scientific task.

The purpose of this study is to develop a sorbent based on cotton cellulose with high sorption characteristics for effective purification of aqueous media from heavy metal ions.



Main body

We used cotton cellulose (GOST 595-79) as a sorbent in the experimental part of the study. For purification from impurities we boiled the cellulose for 30 minutes with 5% NaHCO₃ solution at a solution/sorbent modulus of 20, then washed with distilled water to pH = 7 and dried to constant weight. Air-dried cellulose samples had a moisture content of 8.5%.

We used sodium metaperiodate NaIO₄ and anthranilic acid C₇H₇NO₂ as modifying agents; we used iron and copper sulfates FeSO₄·7H₂O and CuSO₄·5H₂O to prepare model solutions for sorption experiments. All reagents were "chemically pure".

We performed the modification of cotton cellulose with anthranilic acid in two steps:

- oxidation of cellulose by sodium metaperiodate forming dialdehyde cellulose;
- modification of dialdehyde cellulose with anthranilic acid.

We oxidised cellulose with sodium metaperiodate and determined the content of aldehyde groups in the sorbent as described in [17]. The dialdehyde cellulose [18] obtained during periodate oxidation was subsequently treated with anthranilic acid. For this purpose, we placed oxidized cotton cellulose containing 12% aldehyde groups in an amount of 1 g in a flask containing 1% anthranilic acid solution (solution/sorbent modulus 50). We conducted the modification process for 45-60 min at a temperature of 40–45 °C and pH = 7–10 with continuous stirring. After cooling, we washed the modified sorbent with distilled water to neutral reaction, and dried.

Kinetics and equilibrium of sorption. We studied the kinetics of heavy metal ions sorption in static under stirring by the limited solution volume method [19]. The initial concentration of metal ions (C_0) was $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. We then separated the solution from the sorbent by filtration and determined its equilibrium concentration of metal ions (C_τ) by atomic absorption spectroscopy on a 210VGP instrument.

The degree of (α , %) metal ion extraction we determined as follows:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100. \quad (1)$$

To obtain sorption isotherms, we placed 0.1 g sorbent suspensions into a series of test tubes and poured them into 10 ml of aqueous metal sulfate solution with metal concentrations in the range of $1.5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Then we were stirring them to establish the equilibrium. We then separated the solution from the sorbent by filtration and determined its equilibrium concentration of metal ions (C) by atomic absorption spectroscopy on a 210VGP.

We determined the equilibrium sorption capacity A (mol/kg) by the formula

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V, \quad (2)$$

where C is the equilibrium concentration of metal ions, mol/l; m is the mass of the sorbent suspension, g; V is the volume of solution, litres.

We calculated the relative bias of the experiments on the basis of experimental data, where each point represents the average of two parallel experiments [20]. The bias of the experiment did not exceed 10%.



Discussion of the results of the study

We calculated the kinetic curves of sorption of Cu(II) and Fe(II) ions to determine the time to reach sorption equilibrium in the heterophase system "cellulose sorbent - aqueous solution of metal sulphate". The experimental results are shown on Fig. 1.

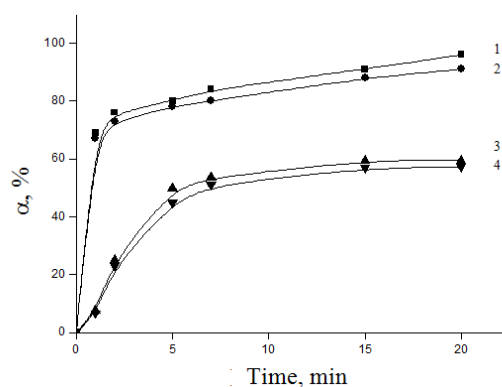


Fig. 1. Kinetic curves of sorption of Cu²⁺ (1, 3) and Fe²⁺ (2, 4) ions from aqueous solutions of native (3, 4) and modified (1, 2) cotton cellulose

Fig. 1 shows significantly increasing of heavy metal ions extraction degree in the case of using cellulose modified with anthranilic acid compared to native cellulose. According to it, the time to reach sorption equilibrium is 20 minutes.

To determine the reaction order, we processed the experimental data using pseudo-first (3) and pseudo-second (4) order kinetic models:

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t}), \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}}. \quad (4)$$

Table 1 shows the results of processing the kinetic curves of heavy metal ion sorption by native and modified cotton cellulose in the framework of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models using the Origin programme. However, the highest correlation coefficients (0.99) were obtained when processing the data of the kinetic experiment using the pseudo-second-order model.

Table 1. Results of the treatment of heavy metal ion sorption kinetic curves of native and modified cotton cellulose within the framework of chemical kinetics models

Ion of metal	Equilibrium sorption value	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		q_e , mg/g	k_1 , min ⁻¹	R^2	q_e , mg/g	k_2 , mg min/g	R^2
Non-modified cellulose							
Cu(II)	0.55	0.46	0.18	0.80	0.64	0.29	0.99
Fe(II)	0.53	0.49	0.18	0.89	0.62	0.23	0.99
Anthranilic acid modified cellulose							
Cu(II)	0.93	0.61	0.27	0.98	0.95	1.17	0.99
Fe(II)	0.87	0.69	0.25	0.97	0.81	1.08	0.99



Isotherms of sorption of Cu(II), Fe(II) ions from aqueous solutions of their sulphates were obtained to determine the ultimate sorption capacity of native cotton cellulose and cellulose modified with anthranilic acid. The experimental results are shown on Fig. 2.

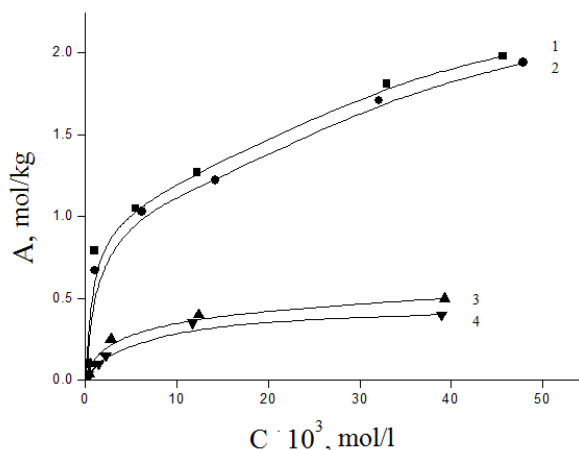


Fig. 2. Sorption isotherms of Cu²⁺ (1, 3) and Fe²⁺ (2, 4) ions from aqueous solutions of native (3, 4) and modified (1, 2) cotton cellulose

The experimental data obtained can be described by the Langmuir adsorption isotherm equation

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)}, \tag{5}$$

where 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.

Linearization of the sorption isotherms according to the equation

$$\frac{C_e}{A} = \frac{C_e}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \tag{6}$$

allows us to determine graphically the values of A_{∞} and K in the Langmuir equation in accordance with the experimental data on the tested sorbate distribution in the heterophase system "aqueous solution - cellulose sorbent".

Table 2 shows the results of processing of heavy metal ion sorption isotherms using Langmuir model of native cotton pulp and cotton pulp modified with anthranilic acid.

Table 2. Processing parameters of heavy metal ion sorption isotherms of original cellulose and cotton modified cellulose using the Langmuir least squares model

Metal cation	K , l/mol	$1/A_{\infty}$	Correlation coefficient	A_{∞} , mol/kg
Non-modified cellulose				
Cu(II)	909.1	$2,0 \pm 0,02$	0.99	0.50
Fe(II)	961.5	$2,5 \pm 0,02$	0.99	0.40
Anthranilic acid modified cellulose				
Cu(II)	217.4	0.50 ± 0.03	0.99	2.00
Fe(II)	325.5	0.51 ± 0.04	0.98	1.96



The experimental data on the sorption of copper and iron ions by native and modified cotton cellulose are well approximated by the Langmuir equation. As follows from the data presented on Fig. 2 and Table 2, the ultimate sorption capacity (A_{∞}) of cotton pulp modified with anthranilic acid is four times higher than A_{∞} of native pulp for Cu(II) ions and about five times higher for Fe(II) ions. The values of $A_{\infty} \approx 2$ mol/kg obtained for the sorption of Cu(II) and Fe(II) ions by modified cellulose indicate good binding capacity of the sorbent towards these metals.

We can explain the significant increase in the ultimate sorption capacity of modified cotton cellulose in comparison with native cellulose by the fact that, as a result of modification, new functional groups capable of effectively binding heavy metal ions appear in the fibre structure.

IR spectra analysis. We obtained IR spectra of the original cotton cellulose as well as cellulose oxidized with sodium metaperiodate (dialdehyde cellulose) and cellulose modified with anthranilic acid to detect new sorption centres formed on the sorbent surface during the modification process (Fig. 3, curves 1-3).

Comparison of the IR spectra obtained reveals the differences among the cellulose samples under study. In the range 1780–1600 cm^{-1} the presence of absorption bands is due to valence vibrations of the C=O bond for aldehydes, ketones, and carboxylic acids. In this range, a shift of the peak at 1729 cm^{-1} to the position 1741 cm^{-1} is observed for the cellulose sample modified with anthranilic acid compared to the original cellulose, which is due to the appearance of carboxyl groups in its structure.

We observe a band shift of the spectrum of dialdehyde cellulose from the 1640 cm^{-1} position for the original cotton cellulose to the 1632 cm^{-1} position, associated with the appearance of aldehyde groups during the oxidation of cellulose by sodium metaperiodate.

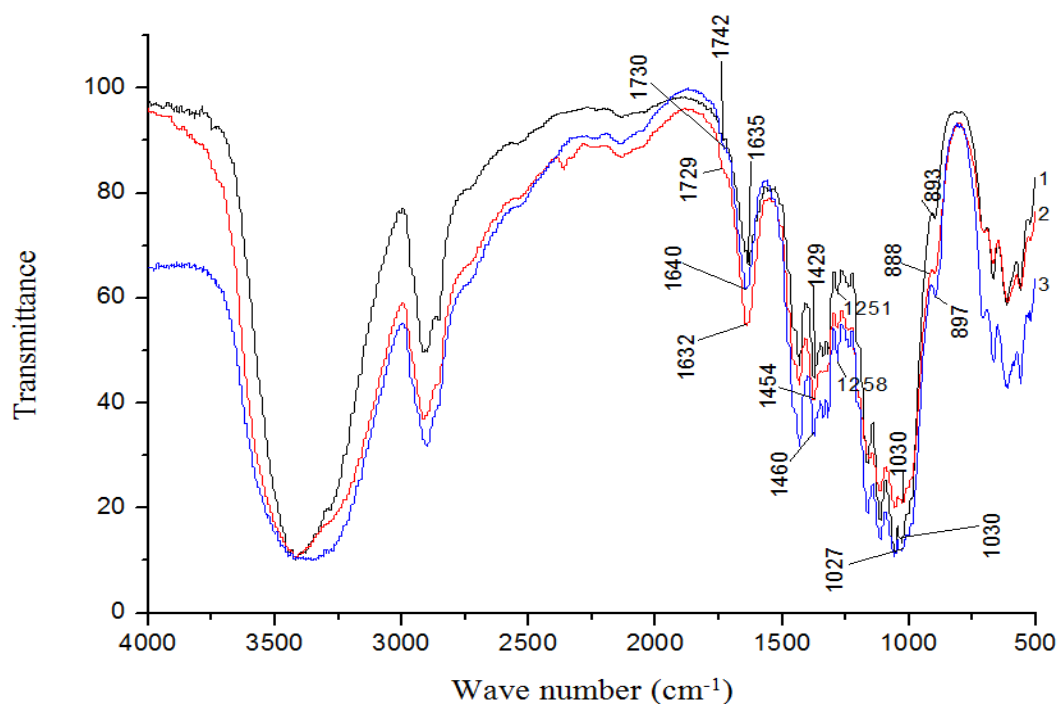


Fig. 3. IR spectra of native cotton cellulose (1), dialdehyde cellulose (2), anthranilic acid modified cellulose (3)



We also observe changes in the spectrum of cellulose modified with anthranilic acid compared to the spectrum of the original cellulose. The changes occur in the range of $1300\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, where the valence vibrations of the C-N bond in amides appear. Therefore, we can assert that the modification of the sorbent results in the anchoring of anthranilic acid on its surface. Thus, the results of IR spectroscopy confirm the presence of cellulose modification with anthranilic acid through the stage of dialdehyde-cellulose formation causes occurring of new sorption-active groups in the structure of sorbents.

Microscopic study of sorbents structure. The study of the surface structure of the original cotton cellulose and modified sorbent by electron microscopy showed the modification changes of the sorbent surface microrelief. Thus, the surface of the original cotton cellulose (Fig. 4, *a*) is homogeneous but has with few folds. Modification with anthranilic acid causes the surface of the sorbent to become rougher and an abundance of folds and scales is observed (Fig. 4, *b*), which indicates a change in the surface layer.

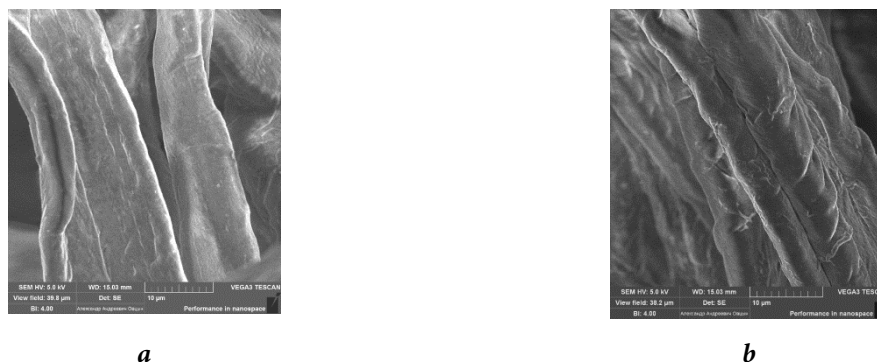


Fig. 4. SEM images of the original cotton pulp surface (*a*) and the cotton pulp surface modified with anthranilic acid (*b*)

We obtained a sorbent with a different structure from the original cotton cellulose, characterised by enhanced sorption properties towards heavy metal ions as a result of the modification.

Conclusions

We have developed a new effective sorbent for the extraction of heavy metal ions from aqueous solutions by sequential treatment of cotton cellulose with sodium metaperiodate and anthranilic acid. The authors studied the sorption process of heavy metal ions on cotton cellulose and the modified sample. We found the sorption characteristics of the modified sorbent with respect to Cu^{2+} and Fe^{2+} ions to be significantly higher than those of native cotton cellulose. The kinetics of sorption of heavy metal ions by the sorbents under study is described most adequately (with a correlation coefficient of 0.99) by the kinetic model of pseudo-second order. There is a good description of the experimental isotherms of sorption of copper and iron ions in the framework of the Langmuir model. Moreover, the maximum sorption capacity of anthranilic acid-modified cotton pulp increases compared to native cotton pulp for Cu^{2+} and Fe^{2+} ions from 0.5 and 0.4 mol/kg to 2 and 1.96 mol/kg, respectively.

IR spectra of samples of original cellulose and cellulose modified with anthranilic acid indicate occurring of new sorption-active groups in the sorbent structure.

SEM microscopic studies show the presence of changes in the surface structure of cotton cellulose based sorption material compared to the original sample.



Acknowledgements

The research was conducted using the resources of the ISUCT Centre for the Collective Use of Scientific Equipment (supported by the Russian Ministry of Education and Science, Agreement No. 075-15-2021-671).

The study was conducted within the framework of a government research assignment. Project № FZZW-2020-0010.

References

1. Humelnicu, D., Lazar, M.M., Ignat, M., Dinu, I.A., Dragan, E.S. & Dinu, M.V. (2019) Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores, *J. Haz. Mat.*, 381, 120980 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120980>
2. 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, *A review Journal of Water Process Engineering*, 42, 102148 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
3. Agarwal, A., Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S.A. & Patel, C.M. (2020) A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater, *J. Water Proc. Eng.*, 38, 101602 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602>
4. Meseldzija, S., Petrovic, J., Onjia, A., Volkov-Husovic, T., Nesic, A. & Vukelic, N. (2019) Utilization of agro-industrial waste for removal of copper ions from aqueous solutions and mining-wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, pp. 246–252 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.031>
5. Prokofev, V.Y. & Gordina, N.E. (2013) A study of thermal treatment and hydrothermal crystallization stages in production of granulated NAA zeolite from mechanically activated metakaolin, *Zhurnal prikladnoj khimii*, 86(3), pp. 332-338 (in Russian).
6. Prokofev, V.Yu., Gordina, N.E. & Zhidkova, A.B. (2011) Synthesis of granulated zeolites with NAA structure from kaolin, *Izvestija vuzov. Khimija i khimicheskaja tehnologija*, 54(12), pp. 77-80 (in Russian).
7. Gordina, N.E., Prokofev, V.Y., Hmylova, O.E. & Kul'pina, Y.N. (2017) Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(3), pp.1415-1427.
8. Saavedra, M.I., Miñarro, M.D., Angosto, J.M. & Fernández-López, J.A. (2019) Reuse potential of residues of artichoke (*Cynara scolymus* L.) from industrial canning processing as sorbent of heavy metals in multimetallic effluents, *Industrial Crops & Products*, 141, 111751 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111751>
9. Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A.P., Kim, H.Y. & Joshi, M.K. (2021) Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
10. Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A., Rodionova, M.V. & Modina, E.A. (2009) Sorption of zinc ions by products containing cellulose and protein components, *Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija*, 52(3), pp. 27-31 (in Russian)
11. Nazaripour, M., Reshadi, M.A.M., Mirbagheri, S.A., Nazaripour, M. & Bazargan, A. (2021) Research trends of heavy metal removal from aqueous environments, *Journal of Environmental Management*, 287, 112322 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112322>
12. Kozlov, V.A., Nikiforova, T.E., Loginova, V.A. & Koifman, O.I. (2015) Mechanism of protodesorption – exchange of heavy metal cations for protons in a heterophase system of H₂O-H₂SO₄-MSO₄ – cellulose sorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 299, pp. 725-732. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.004.
13. Singha, B. & Das, S.K. (2013) Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 107, pp. 97–106 [online]. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.01.060>



14. **Nikiforova, T.E. & Kozlov, V.A.** (2012) Comparison of models of copper (II) and nickel (II) cations sorption from aqueous solutions by cotton cellulose, *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 86(10), pp. 1724-1729 (in Russian).
15. **Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. & Islyaikin, M.K.** (2012) Acid-base interactions and complex formation while recovering copper(ii) ions from aqueous solutions using cellulose adsorbent in the presence of polyvinylpyrrolidone, *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 86(12), pp. 1974-1984 (in Russian).
16. **Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. & Islyaikin, M.K.** (2012) Acid-base interactions and complex formation while recovering copper(ii) ions from aqueous solutions using cellulose adsorbent in the presence of polyvinylpyrrolidone, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 86(12), pp. 1974-1984.
17. **Beaugeard, V., Muller, J., Graillot, A., Ding, X., Robin, J.-J. & Monge, S.** (2020) Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review, *Reactive and Functional Polymers*, 152(3), 104599 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>
18. **Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. & Sofronov, A.R.** (2023) Effect of chemical modification of cotton cellulose by aminoacetic acid on the sorption of Cu(II) and Fe(II) ions, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(1), pp. 32-42 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1> (in Russian).
19. **Klemm, D., Philipp, B., Heinze, D., Heinze, U. & Wagenknecht, W.** (1998) *Comprehensive cellulose chemistry. Vol. 1: Fundamentals and Analytical Methods*. Wiley-WCH, Weinheim, Germany.
20. **Kokotov, Yu.A. & Pasechnik, V.A.** (1970) Equilibrium and kinetics of ion exchange. L.: Khimiya (in Russian).
21. **Ahnazarova, S.L. & Kafarov, V.V.** (1985) *Methods of experiment optimisation in chemical technology*. Moscow: Vysshaya Shkola (in Russian).

Received 10.08.2023

Approved 18.08.2023

Accepted 08.09.2023



QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE ACIDITY OF 3,4-DIHYDRO-2H-THIOPYRAN-1,1-DIOXIDES

M. V. Starostin, N. E. Dolbnev, K. L. Ovchinnikov

Mikhail V. Starostin, Postgraduate Student; Nikita E. Dolbnev, Master's Student; Konstantin L. Ovchinnikov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia

misha.starostin@yandex.ru; dolbnevne.19@edu.ystu.ru; ovchinnikovkl@ystu.ru

Keywords:

3,4-Dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxides, acidity, quantum-chemical modelling, REVPBE0 method

Abstract. We conducted quantum chemical modelling by REVPBE0 3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide, 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide and their anions. The authors calculated the Gibbs free energies for the reaction of their interaction with hydroxide anion as a base. We have found a difference in the acidic properties of the protons of the 2H-thiopyran rings and the positions of the reaction centres in the subsequent reactions involving the formed anions.

For citation:

Starostin, M.V., Dolbnev, N.E. & Ovchinnikov, K.L. (2023) Quantum chemical study of the acidity of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxides, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(3), pp. 90-94 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Introduction

Compounds containing thiopyran fraction are of interest as promising biologically active substances [1]. Nevertheless, they are poorly studied organic compounds due to the preparative complexity of their preparation and further functionalisation [1, 2]. Therefore, the comprehensive development of thiopyranes chemistry is an urgent task.

It is known [3] that double bond migration of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide can occur in the presence of bases (Fig. 1).

In the presence of aqueous NaOH solution for 24 h, the authors [3] observed isomerisation of 1 to 2 with a conversion of 67%. It is also noted the formation of isomers 1 and 2 in the equilibrium mixture in the ratio of 5:95 occurred on exposure to a weaker base DBU (6 eq.) for 7 days.

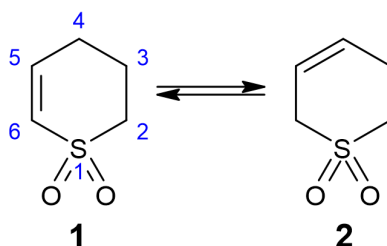


Fig. 1. General scheme of double bond migration in the ring of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide



The present paper deals with the problem of the thiopyran ring acidity using unsubstituted 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-1,1-dioxide and trisubstituted 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-1,1-dioxide as examples.

It is necessary to determine the possibility of the different anions formation of 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-1,1-dioxides not only to analyse the possible migration of the double bond, but also to study the reactions involving the probable anions. We have made such an assessment using quantum-chemical calculations.

Quantum chemical studies of the synthesis of substituted 3,4-dihydro-2*H*-thiopyrans [4, 5], synthetic precursors of 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-1,1-dioxides, were previously conducted

Main body

We calculated all quantum-chemical parameters using the Orca software, version 5.0.3 [6-8] using the electron density functional method REVPBE0 (updated PBE0 method) [9, 10] with the Grimme dispersion correction D4 [11, 12] in the valence-splitting triple-exponential 3 ζ basis with polarisation functions Def2-TZVPPD [13-15]. The approximations of Coulomb interactions and exchange HF-integrals by the RIJCOSX method [16] in the additional Def2/J [14] and Def2-TZVPPPD/C [17, 18] bases in the calculations were used. The polarisable continuum model C-PCM, solvent - DMFA [19] was used in calculations that take solvation into account.

We calculated all theoretically possible anions of 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-1,1-dioxide and 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-1,1-dioxide to determine the acidity of different positions of the thiopyran ring. We calculated the Gibbs free energy change for the reaction of their interaction with hydroxide anion as base. Table 1 presents the results. The Gibbs energy change was calculated for a temperature of 293K.

Table 1. Gibbs free energy of deprotonation of 3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-1,1-dioxide and 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-1,1-dioxide by hydroxide anion (REVPBE0/def2-TZVPPD method, C-PCM(DMF), $T = 293$ K). The numbering of atoms is according to the scheme of Fig. 1.

Deprotonation position in the thiopyran ring	ΔG , kcal/mol	
	3,4-dihydro-2 <i>H</i> -thiopyran-1,1-dioxide	3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2 <i>H</i> - thiopyran-1,1-dioxide
2	7.580	1.713
3	26.220	8.951
4	-7.578	-23.056
5	15.694	13.754
6	3.584	-

According our research, deprotonation of the **C4** atom is the most energetically favourable for both compounds. The ease of deprotonation is related to the stability of the formed anion, which is largely determined by the electron density distribution. At detachment of a proton from the **C4** atom, the formed anion is resonance-stabilised due to interaction with electrons of the **C6** atom (Fig. 2).

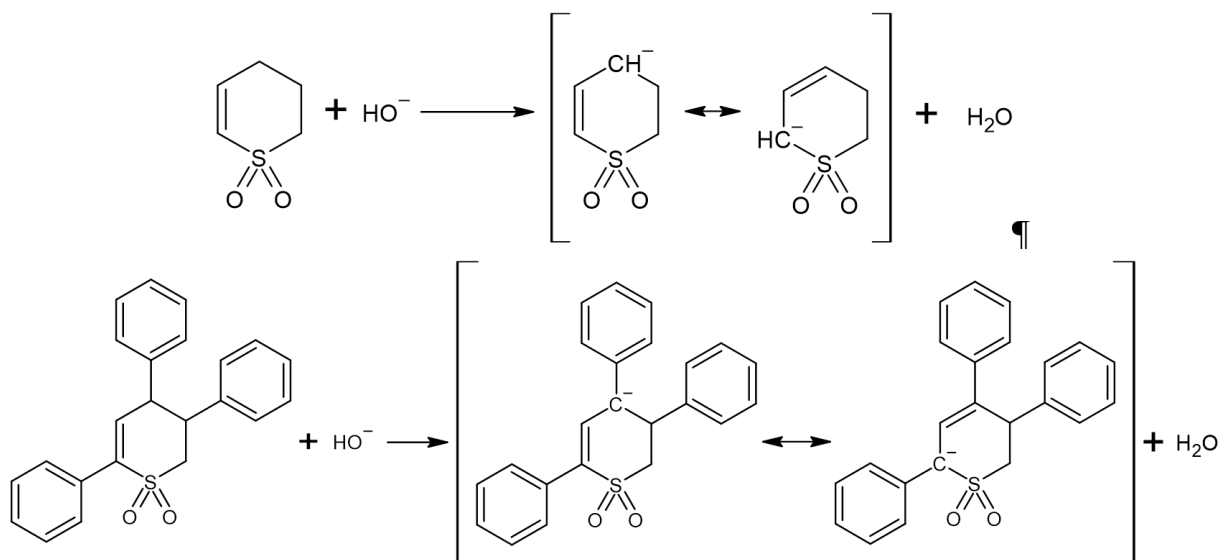


Fig. 2. Scheme of anion formation upon deprotonation of C4 3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide and 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide atoms

These same atoms host the bulk of the highest occupied molecular orbital (HOMO), as can be seen in Fig. 3. The localisation of the HOMO also demonstrates the active reaction centres of the anion - atoms C4 and C6.

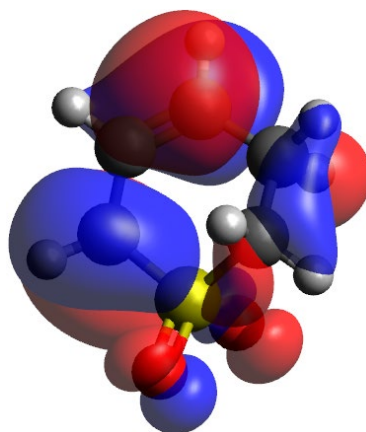


Fig. 3. Distribution of HOMO in the anion of 3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide (C4 deprotonated)

Comparing the Gibbs energies of deprotonation of C4 2H-thiopyran-1,1-dioxide (-7.578 kcal/mol) and 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide (-23.056 kcal/mol), it is possible to conclude that 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide has more acidic properties. The distribution of HOMO in the resulting anion, shown in Fig. 4 provides an explanation for this fact. The phenyl fragments at the 4 and 6 positions participate in the electron density distribution and stabilize the anion.

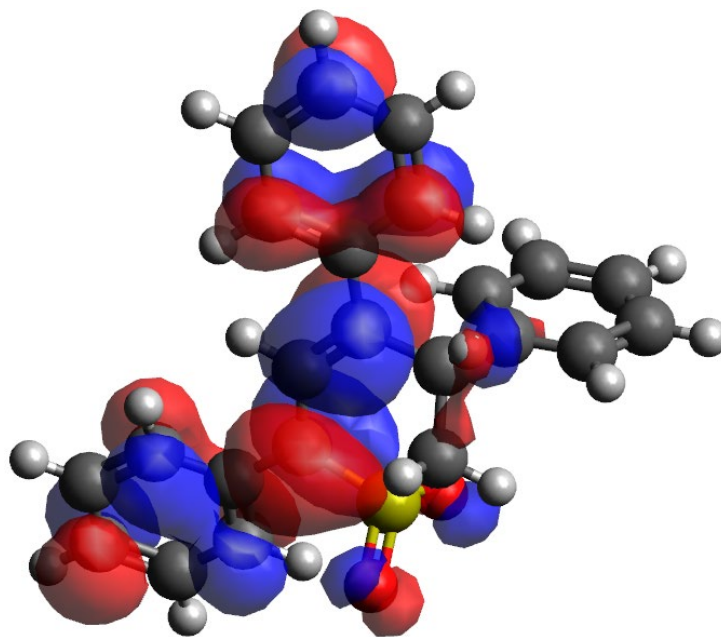


Fig. 4. Distribution of HOMO in the anion of 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide (C4 deprotonated)

Predicting the reactivity of the formed anions in subsequent chemical reactions, it is expected to be higher for the 3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide anion, due to the greater localization of the HOMO on the carbons of the 2H-thiopyran ring and the smaller influence of the steric factor. The C4 and C6 atoms can act as reaction centres in subsequent reactions involving these anions, since it is on them that the major part of the anion's HOMO is localised.

Moreover, there is a minor participation of the sulfone group in the distribution of HOMO, which is consistent with the calculated low acidity of the C2 atom.

Conclusions and recommendations

As a result of quantum-chemical Gibbs free energy calculations, it was found that in 3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide and 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide, the strongest acidic properties are exhibited by the proton at the carbon in the 4 position of the thiopyran ring. Phenyl fragments in the 4 and 6 positions of 3,4,6-triphenyl-3,4-dihydro-2H-thiopyran-1,1-dioxide participate in the electron density distribution of the anion, thereby enhancing the acidic properties of this compound. Therefore, the localization of HOMO in anions allows us to assume that C4 and C6 atoms will act as reaction centres in subsequent reactions involving these anions.

References

1. Merkulova, E.A., Kolobov, A.V. & Ovchinnikov, K.L. (2019) A Convenient Synthesis of 3,4-Dihydro-2H-thiopyran-2,3-dicarboxylic Acid Derivatives, *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.*, 68(3), pp. 606-609. DOI: 10.1007/s11172-019-2462-y.
2. Merkulova, E.A., Kolobov, A.V., Ovchinnikov, K.L., Khrustalev, & V.N., Nenajdenko, V.G. (2021) Unsaturated Carboxylic Acids in the One-pot Synthesis of Novel Derivatives of 3,4-Dihydro-2H-thiopyran, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 57(3), pp. 245-252. DOI: 10.1007/s10593-021-02900-y.



3. **Chabanenko, R.M., Mykolenko, S.Yu., Kozirev, E.K. & Palchykov, V.A.** (2018) Multigram Scale Synthesis of 3,4- and 3,6-Dihydro-2*H*-thiopyran 1,1-Dioxides and Features of their NMR Spectral Behavior, *Synthetic Communications*, 48(17), pp. 2198-2205. DOI: 10.1080/00397911.2018.1486427.
4. **Ovchinnikov, K.L., Starostin, M.V. & Larionov, N.N.** (2021) Quantum-chemical Study of the Regioselectivity of the Diels-Alder Heteroreaction of α,β -Unsaturated Thiocarbonyl Compounds with Unsymmetrical Dienophiles, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(3), pp. 110-114. DOI: 10.52957/27821900_2021_03_110 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-2>
5. **Ovchinnikov, K.L., Karpov, I.D., Starostin, M.V. & Kolobov, A.V.** (2021) Comparative Quantum-Chemical Analysis of the Reactivity of 1-Phenylbut-2-en-3-ynone and 2-(*N*-pyrrolidinyl)pent-2-en-4-ynone as Heterodienes in the Diels-Alder Reaction, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(4), pp. 77-80. DOI: 10.52957/27821900_2021_04_77 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-3>
6. **Neese, F.** (2012) The ORCA program system, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2(1), pp 73-78. DOI: 10.1002/wcms.81.
7. **Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U. & Riplinger, C.** (2020) The ORCA quantum chemistry program package, *J. Chem. Phys.*, 152(22), 224108. DOI: 10.1063/5.0004608.
8. **Neese, F.** (2022) Software update: The ORCA program system - Version 5.0, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, e1606. DOI: 10.1002/wcms.1606.
9. **Perdew, J.P., Burke, K. & Ernzerhof, M.** (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), pp. 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
10. **Ernzerhof, M. & Scuseria, G.E.** (1999) Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional, *J. Chem. Phys.*, 110(11), pp. 5029-5036. DOI: 10.1063/1.478401.
11. **Caldeweyher, E., Ehlert, S., Hansen, A., Neugebauer, H., Spicher, S., Bannwarth, C. & Grimme, S.** (2019) A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction, *J. Chem. Phys.*, 150(15), 154122. DOI: 10.1063/1.5090222.
12. **Caldeweyher, E., Mewes, J.-M., Ehlert, S. & Grimme, S.** (2020) Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22(16), pp. 8499-8512. DOI: 10.1039/D0CP00502A.
13. **Weigend, F. & Ahlrichs, R.** (2005) Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(18), pp. 3297-3305. DOI: 10.1039/B508541A.
14. **Weigend, F.** (2006) Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(9), pp. 1057-1065. DOI: 10.1039/B515623H.
15. **Rappoport, D. & Furche, F.** (2010) Property-optimized Gaussian basis sets for molecular response calculations, *J. Chem. Phys.*, 133(13), 134105. DOI: 10.1063/1.3484283.
16. **Kossmann, S. & Neese, F.** (2010) Efficient Structure Optimization with Second-Order Many-Body Perturbation Theory: The RIJCOSX-MP2 Method, *J. Chem Theory Comput.*, 6(8), pp. 2325-2338. DOI: 10.1021/ct100199k.
17. **Hellweg, A., Hattig, C., Hofener, S. & Klopper, W.** (2007) Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn, *Theor. Chem. Acc.*, 117(4), pp. 587-597. DOI: 10.1007/s00214-007-0250-5.
18. **Hellweg, A. & Rappoport, D.** (2015) Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(2), pp. 1010-1017. DOI: 10.1039/C4CP04286G.
19. **Barone, V., Cossi, M.** (1998) Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model, *J. Phys. Chem. A.*, 102(11), pp. 1995-2001. DOI: 10.1021/jp9716997.

Received 09.09.2023

Approved after reviewing 15.09.2023

Accepted 19.09.2023



STUDY OF THE DETOXIFICATION METHOD OF MINERALISED WATER SEDIMENTS BY NATURAL SORBENTS

E. L. Nikitina¹, I. G. Tikhonova¹, A. S. Danilova¹, S. N. Lednev²

Elena L. Nikitina, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Irina G. Tikhonova, Master's Student, Angelina S. Danilova, Engineer, Sergey N. Lednev, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

¹Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, nikitinael@ystu.ru, danilovaas@ystu.ru

²P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia

Keywords: reagent treatment, humic substances, detoxification, complexation
Abstract. Sediments after reagent treatment of mineralised water are a rather complex mixture of various substances of mineral and organic composition. It is necessary to recycle these sediments in order to reduce the negative impact on the environment. The article considers the possibility of sediments detoxification by natural sorbents to bind organic and inorganic toxicants into non-toxic complexes and reduce the negative effect on the environment.

For citation:

Nikitina, E.L., Tikhonova, I.G., Danilova, A.S. & Lednev, S.N. (2023) Study of the method of detoxification of mineralised water sediments by natural sorbents, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(3), pp. 95-100 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Introduction

Nowadays, many environmental protection and restoration issues have no optimal solutions due to the lack of cheap, accessible, and environmentally friendly technologies in environmental protection. The most appropriate solution to reduce the negative impact of sewage treatment sludge is the use of humic substances. Humic compounds fulfil the functions of natural adaptogens, detoxicants and have a wide range of biological effects. They improve soil structure and are environmentally safe to use [1]. The advantage of this raw material is its availability worldwide. Humic substances (HS) largely determine soil fertility, but their origin, molecular structure, and stability are a matter of debate [2, 3]. Humic substances are organic compounds of very complex composition containing about 15 types of functional groups: carboxyl, phenol-hydroxyl, alcohol, amide, carbonyl, etc. (Fig. 1 [4]). The number of methoxyl groups, according to L.N. Aleksandrova, depends on the degree of humification and composition of the original plant residues. However, they are residual in the macromolecule of humic acids [5, 6]. Hydroxyl groups and phenolic hydroxyls, containing hydrogen capable for substitution, determine the acidic properties of humic acids.

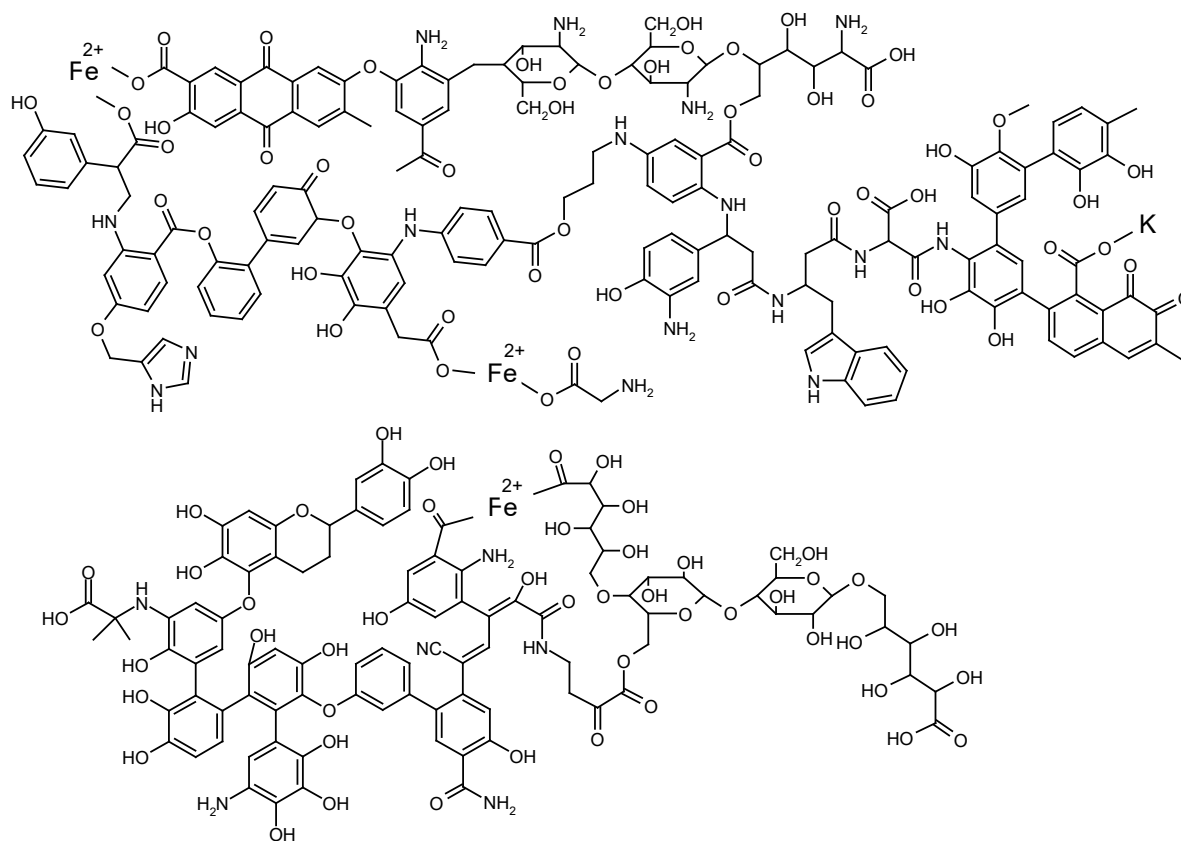


Fig. 1. Hypothetical formula of humic acids [4]

The qualitative composition of functional groups in fulvic acids and humic acids is similar. However, in fulvic acids, hydroxyl and methoxyl groups predominate in the quantitative composition. Free amino groups are not detected. Moreover, the presence of many functional groups such as $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, and $-SH$ allows us to consider HFs as highly reactive substances capable of reacting with a wide class of chemical compounds [7]. Therefore, humic acid molecules are randomised polymers of aromatic and aliphatic structural fragments containing a variety of functional groups capable to react with many chemical substances in the soil.

Main body

Most humic substances occur in a bonded state in the soil and are insoluble in water. The activator of peat organic matter in laboratory conditions was aqueous solutions of alkalis. The activator of peat organic matter in laboratory conditions was aqueous solutions of alkalis, which were used to produce humic compounds in the form of humates and humic acids by extraction followed by their precipitation in acidic medium. We analyzed the obtained humic acids by infrared spectroscopy. We recorded infrared absorption spectra on a FT-IR spectrometer RX (Perkin Elmer) with an NPVO Spectrum Two attachment in the frequency range of $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, with a resolution of 4 cm^{-1} . We quantified the content of functional groups of humic acids based on the ratios of the optical densities of the absorption bands of oxygen-containing groups to the optical densities corresponding to aromatic polyconjugated systems at 1600 cm^{-1} and aliphatic substituents at 2920 cm^{-1} (Table 1).

**Table 1.** Ratio of optical densities of absorption bands of humic acids of upland peat

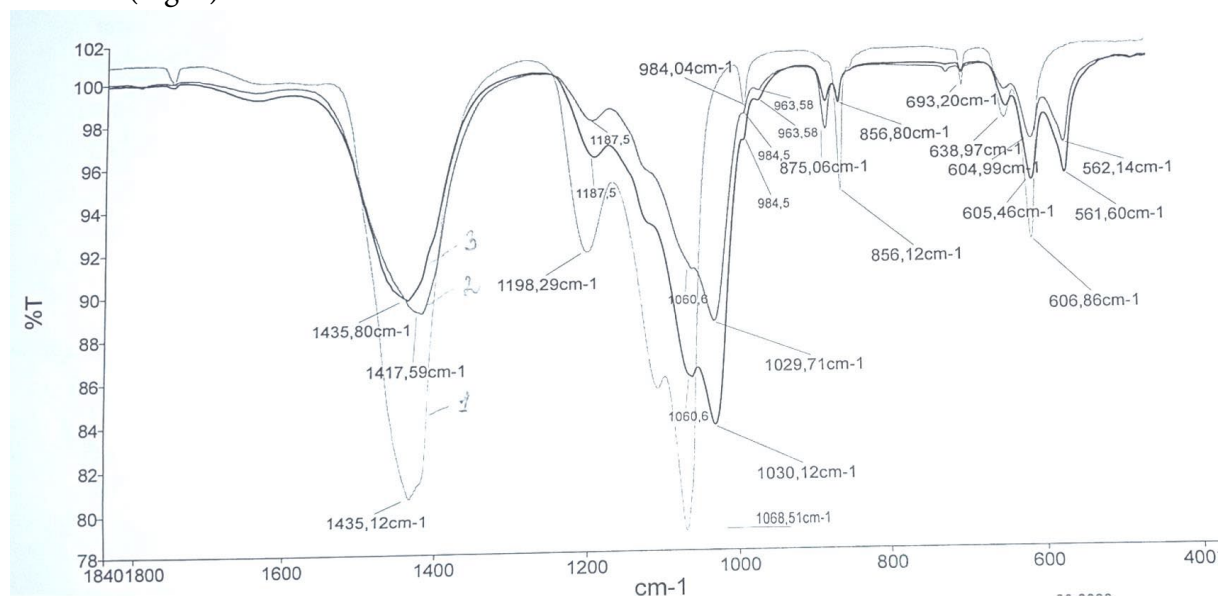
Peat type	$\frac{A_{OH\ 3300}}{A_{C=C\ 1600}}$	$\frac{A_{C=O\ 1700}}{A_{C=C\ 1600}}$	$\frac{A_{alk\ 2920}}{A_{C=C\ 1600}}$	$\frac{A_{1039}}{A_{1600}}$	$\frac{A_{C-O-C\ 1210}}{A_{alk\ 2920}}$	$\frac{A_{C=O\ 1700}}{A_{alk\ 2920}}$	$\frac{A_{OH\ 3300}}{A_{alk\ 2920}}$
Upland	1.5	1.0	1.3	1.5	0.97	0.67	1.0

Table 1 shows the ratio of $A_{alk\ 2920}/A_{C=C\ 1600}$ is greater than one, indicating the predominance of alkyl structures over aromatic structures. A high content of hydroxyl and carbonyl groups ($A_{3300}/A_{1600} > 1$ and $A_{1700}/A_{1600} = 1$) as well as substituted hydrogen atoms can be observed in the aromatic ring. Humic acids of upland peat are characterised by aromatic and carbonyl-containing structures ($A_{C=O\ 1725}/A_{C=C\ 1600} < 1$). The high content of hydroxyl groups may indicate the presence in the structure of HAs of flavonoid structures involved in natural immunity, resistance to pathogenic factors of bacterial, viral, and fungal origin [3, 5].

The articles [7-10] deal with the presence of hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups in combination with aromatic structure provides the ability of HAs to enter into ion-exchange and donor-acceptor interactions, form hydrogen bonds, participate in sorption processes, form complexes with metals, and adducts with various classes of organic compounds. Bound substances lose their toxicity. It explains the use of HAs as natural detoxicants.

Sediments formed during the reagent treatment of mineralised water under mining were studied as an object of humic substances interaction. Sludge after treatment of open pit water is a rather complex mixture of various substances of mineral and organic composition. The technology of reagent treatment sludge utilisation using natural components of organic nature is the most environmentally friendly.

We dried the samples at $T = 105\ ^\circ\text{C}$ after treating the sediments with a solution of humic acid with a concentration of $1\ \text{g}/\text{dm}^3$ and obtained IR spectra of the samples under study. We obtained the spectra of sediments treated with humic acid containing calcium, barium, and sulphate compounds on a Perkin Elmer RX FTIR spectrometer (RX Perkin Elmer) with an NPVO Spectrum Two attachment at the frequency range of $400\text{-}4000\ \text{cm}^{-1}$, with a resolution of $4\ \text{cm}^{-1}$ (Fig. 2).

**Fig. 2.** IR spectra of sediments of reagent treatment with humic acid: 1 - with the content of barium compounds in sediment $0.047\ \text{mol}/\text{dm}^3$; 2 - with the content of calcium and barium compounds in sediment $0.12\ \text{mol}/\text{dm}^3$; 3 - with the content of calcium and barium compounds in sediment $0.095\ \text{mol}/\text{dm}^3$.



According to results of the research, the interaction of barium with sulfates causes their complete sedimentation, characterised by an increase in the absorption bands in the 1198 cm^{-1} and 983 cm^{-1} regions compared to samples pretreated with calcium compounds followed by barium sedimentation. The most intense vibrations observed in the IR spectrum are obtained at the valence vibrational range $\nu_3\ 950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, characteristic of sulphates. We observed characteristic bands of valence and strain vibrations of the sulfate group in the region of $605, 1070\text{ cm}^{-1}$ in the spectra of all samples and is associated with the formation of insoluble barium sulfate. Additionally, we observed a shift of the absorption bands for the SO_4^{2-} bond in the region of $1080\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$ in samples pretreated with calcium compounds and then with barium compounds. It is associated with an increase in the proportion of free sulfate in the sediment.

The presence of insoluble calcium and barium carbonates is characterised by a strong absorption band in the region of $1410\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, which was found in all samples; the highest intensity of the band was observed in the sediment treated with barium compounds only.

The interaction of humic acid with the sediment is predominantly adsorptive [4, 10]. The proposed mechanism is confirmed by the high content of sulfates, metal cations in the adsorption complex of HA with sediment. The content of iron, calcium, barium, phosphates, sulfates increases in the precipitate compared to the content of compounds in humic acid. It correlates with the results obtained on X-ray fluorescence spectrophotometer EDX6000B with SDD silicon detector EDX Pocket Series. Table 2 presents the results of the analyses.

Table 2. Content of elements in samples of reagent treatment sediments with humic acid, % wt.

Element	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	Mo	Al	P	S	Ba	K
Concentration of calcium and barium compounds in the sediment 0.095 mol/dm^3	9.746	0.435	0.046	0.212	0.046	0.455	0.145	1.363	6.237	17.701	0
Concentration of calcium and barium compounds in the sediment 0.12 mol/dm^3	14.11	0.427	0	0.2	0.086	0.415	0.821	1.314	3.694	31.098	0
Concentration of barium compounds in the sediment 0.047 mol/dm^3	0	0.215	0.156	0	0.175	0.37	0.088	0.128	3.487	35.323	0
Humic acid concentration, g/dm^3	1.082	1.099	0.041	0	0	1.351	0.424	0.104	0	0	6.912

According to the papers [11, 12], humic substances have a significant ability to form complex and intra-complex compounds (chelates) with iron, aluminium, copper, and other polyvalent cations. The possibility of formation of complex alumina-iron humic compounds is described in [4, p. 127; 13, 14].

The papers [15, 16] suggested that "the process of salt formation, apparently, is accompanied by adsorption and complexation". Adsorption complexes are considered



as products of interaction of humic substances with crystalline and amorphous minerals of soils or organomineral products of humic substances absorption by minerals. The formation of adsorption complexes is possible due to the intermolecular bonds (adsorption proper) and due to ionic and coordination bonds (chemisorption) [16, 17]. The high content of carboxyl groups and phenolic structures allows humic acids (HAs) to bind heavy metals into stable complexes, while the polyaromatic basis of the structure ensures the binding of organic pollutants.

The interaction of magnesium ions with HAs has a donor-acceptor and ion-ionic mechanism [18]. The mass fraction of magnesium ions in the complex with humic acids decreases more than twice as compared to the initial content.

Conclusions and recommendations

Thus, humic acids (HAs) are considered as perspective natural detoxicants with high reactivity towards heavy metal ions due to a wide range of functional groups (carboxyl, hydroxyl, carbonyl, nitrogen-, and sulfur-containing). In combination with aromatic fragments humic acids are able to bind organic toxicants into non-toxic complexes. It allows us to reduce the harmful impact on the environment. Moreover, it provides the new opportunities for resource-saving technologies and methods of decontamination of pollutants based on natural processes of self-purification.

References

1. **Bazhina, N.L. & Dergacheva, M.I.** (2021) Fluorescent properties of soil humic acids under different conditions of formation, *Pochvy i okruzhajushhaja sreda*, 4(4), pp. 1-18 (in Russian).
2. **Xia, M.M., Dong, G.M., Yang, R.J. & Li, X.Ch.** (2020) Qian Chen Study on fluorescence interaction between humic acid and PAHs based on two-dimensional correlationspectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, 1217, pp. 1-6. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128428.
3. **Popov, A.I.** (2004) *Humic substances: properties, structure, formation*. SPb.: Izd-vo S.-Peterb. un-ta (in Russian).
4. **Iskhakov, H.A.** (2010) Humic complexes, *Vestnik Kuzbasskogo tehničeskogo universiteta. Himičeskaja tehnologija*, 6(82), pp. 126-129 (in Russian).
5. **Bazhina, N.L., Ondar, E.E. & Deryabina, Y.M.** (2014) Specificity of light absorption in the visible and ultraviolet spectrum by humic acids of soils in the western part of the territory of Tuva, *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 6(167), pp. 189-194 (in Russian).
6. **Komissarov, I.D. & Loginov, L.F.** (1993) Molecular structure and reactivity of humic acids, *Guminovyje veshchestva v biosfere: sb. statey*. Moscow: Nauka, pp. 36-43 (in Russian).
7. **Siqi, L., Marc, F., Benedetti, W.H. & Korshin, G.V.** (2020) Comparison of the properties of standard soil and aquatic fulvic and humic acids based on the data of differential absorbance and fluorescence spectroscopy, *Chemosphere*, 261(129189), pp. 1-13. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128189.
8. **Yagovkin, A.K., Mironova, Yu.V. & Mironov, A.A.** (2009) Development of ideas about the molecular organisation of complex organic systems - humic acids, *Vestnik Jugorskogo gosudarstvennogo universiteta*, 3(14), pp. 80-86 (in Russian).
9. **Bogolitsyn, K.G., Boitsova, T.A., Kuznetsova, I.A., Larionov, N.S., Palamarchuk, I.A., Aksenov, A.S. & Brovko, O.S.** (2011) Features of complexing and sorption properties of humic acids of upland peat of the Arkhangelsk region, *Vestnik MGOU. Estestvenniye nauki*, (3), pp. 132-139 (in Russian).
10. **Ioselis, P., Ikan, R. & Frenkel, M.** (1979) Thermal degradation of metal-complexed humic substances, *Phys. and Chem. Earth*, (2), pp. 567-577.
11. **Vozbutskaya, A.E.** (1968) *Soil Chemistry*. Moscow: Vysshaya shkola (in Russian).



12. **Kholodov, V.A., Konstantinov, A.I., Kudryavtsev, A.V. & Perminova, I.V.** (2011) Structure of humic acids of soils of zonal series according to C^{13} NMR spectroscopy, *Pochvovedenie*, (9), pp. 1064-1073 (in Russian).
13. Akatova, E.V., Dmitrieva, E.D., Syundyukova, K.V., Leontieva, M.M. & Muzafarov, E.N. (2017) Detoxifying ability of humic substances of different origin peats in relation to heavy metal ions, *Khimija rastitel'nogo syr'ja*, (1), pp. 119-127 (in Russian).
14. **Dong, C., Chen, W., Liu, C., Liu, Y., & Liu, H.** (2014) Synthesis of magnetic chitosan nanoparticle and its adsorption property for humic acid from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (446), pp. 179-189. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.069.
15. **Koroleva, R.P., Alybakova, N. & Nazarova, N.I.** (1970) Interaction of humic acids with element salts and their solubility, *Materialy 1-y konferentsii molodykh uchenykh AN Kirg. SSR: sb. statey*. Frunze: Ilim, pp. 300-302 (in Russian).
16. **Urazova, T.S., Bychkov, A.L. & Lomovskii, O.I.** (2015) Sorption capacity of lignocellulosic materials toward humic acid, *Russian Chemical Bulletin*, 64(5), pp. 1183-1188.
17. **Orlov D.S.** (1990) *Humus acids of soils and general theory of humification*. Moscow: Izd-vo MSU (in Russian).
18. **Avvakumova, N.P., Krivopalova, M.A. & Zhernov, Yu.V.** (2010) IR spectroscopic study of magnesium and silver humates of peloids, *Izvestija Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk*, 12(1/8), pp. 2003-2006 (in Russian).

Received 14.07.2023

Approved 16.09.2023

Accepted 08.09.2023



ACETYLATION OF HERACLEUM SOSNOWSKYI MANDEN AS A LOCAL CONTROL METHOD TO PREVENT ITS EXPANSION

A. V. Pavlov¹, V. V. Martazova¹, S. A. Ivanovsky²

Alexander V. Pavlov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor; Valentina V. Martazova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Sergey A. Ivanovsky, Candidate of Chemical Sciences, Senior Scientific Officer

¹Yaroslavl State Technical University Yaroslavl, Russia, pavlovav@ystu.ru; martasovavv@ystu.ru

²Research Institute "M.V. Dorogov Pharmaceutical Technology Transfer Center", Yaroslavl, Russia, main_engine@mail.ru

Keywords:

Heracleum sosnowskyi Manden, apple vinegar, injections into stems, necrosis of the aerial part of plant, furanocoumarins, liquid chromatography

Abstract. *The article proposes the way to control aggressive invasive plant Heracleum sosnowskyi Manden. This method excludes contact of the plant dangerous sap with human skin, and based on injecting of 6% apple vinegar in optimal volumes into the stems of the plant before its fructification. Injection of apple vinegar into the hollow part of the stems causes complete necrosis of the aerial part of the plant within 48 hours. At the same time, acetylation is an exclusively selective process characteristic for Heracleum sosnowskyi Manden only. This reaction does not have the negative environmental effects observed when using glyphosate, imidazolinine, sulfonylurea, and other herbicides. The article confirms the exceptional selectivity of injections on Heracleum sosnowskyi Manden. According to the research, the injections of 6% apple vinegar do not affect on the hollow stems of *Sónchus oleráceus*. Indeed, the injections of water into the stems of both types of plants under study do not cause the death of their aerial parts. Moreover, the high-performance liquid chromatography of stems after injections with 6% apple vinegar shows an induced increase in the content of furanocoumarins in 48 hours as a response to an irritant dangerous to the plant. Moreover, the content of xanthotoxin increased by 1.7 times.*

For citation:

Pavlov, A.V., Martazova, V.V. & Ivanovsky, S.A. (2023) Acetylation of Heracleum sosnowskyi Manden as a local control method to prevent its expansion, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(3), pp. 101-108 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/issue/view/2023-4-3>

Introduction

The extensive mass media propaganda concerning with the exceptional danger of *Heraculum sosnowskyi Manden* based on scientific research and real results forms an opinion of the need for total destruction of this plant. Mechanical destruction of *Heracleum sosnowskyi Manden* includes slanting of aerial parts of the plant up to three times per season, from April to September [1]. When slanting, the sap containing furanocoumarins fall on the skin and can cause painful photo-burns from any source of ultraviolet radiation [2]. When burning



thickets of *Heracleum sosnowskyi* Manden there are problems related to prolonged smouldering of this plant, and its failure to maintain an open flame when burning [3, 4]. This plant is considered to have no natural pests, and the role of moth caterpillars and elephant beetle larvae is not significant in controlling the plant expansion [5]. Herbicidal treatment is effective and environmentally justified only in places remote from human activity. Its treatment with herbicides based on glyphosate, imidazolinine, and sulfonyleurea near the railway track stops the plant growth and expansion; ensures the safety of railway transport [6]. The chemical effect of herbicides, in the cases specified in [7], provides for their integral effect - the treatment of the entire plant landscape in a particular territory. Indeed, all known methods of *Heracleum sosnowskyi* Manden control require considerable labor, and the results are not immediately obvious. The absence of federal laws on the organization of this invasive plant control causes non-uniform *Heracleum sosnowskyi* Manden destroying [8]. Meanwhile, in Europe and North America this kind of activity slightly decreased [16, 17]. Mainly, there is monitoring of its expansion through the aerial photography.

The development and implementation of "green" chemical technologies for the production and use of valuable and useful substances extracted from *Heracleum sosnowskyi* Manden are under-invested. This article presents the results of point or differentiated chemical treatment of *Heracleum sosnowskyi* Manden by injection with 6% apple vinegar. However, this method minimizes labour costs, eliminates contact with the poisonous sap of the plant under study, and protect the growing plant landscape intact.

Main body

The choice of 6% apple vinegar as a tool in the *Heracleum sosnowskyi* Manden control is not accidental. The peoples of the Caucasus still pickle the stems of this plant and use them for food; 6% red grape vinegar is used for pickling [9]. Therefore, it is of particular interest to make contact of this plant with acetic acid (acetylation) in the natural conditions of its growth in Russia. Point or differentiated chemical treatment of *Heracleum sosnowskyi* Manden was reduced to injection with a medical syringe with 6% apple vinegar into the hollow stems of the plant. In early works, the resistance of *Heracleum sosnowskyi* Manden to sodium chlorate [10] and electrolysis products of aqueous solutions of NaCl was studied [11].

The picking of the original and processed with 6% apple vinegar according to GOST 32097-2013 [12] *Heracleum sosnowskyi* Manden was provided on the territory of the Yaroslavl municipal district (Karabikhskoye rural settlement 57°53'55"5 north latitude and 39°76'74"2 east longitude) during the last decade of July. The stems were processed both before the formation of inflorescences and after the flowering of the plant. Stems were taken from the selected plant with a height of no more than 110 cm before treatment (initial), and after necrosis of the aerial parts of the plant after injection with a medical syringe with 6% apple vinegar. To confirm the selective effect of vinegar on *Heracleum sosnowskyi* Manden, comparative injections into this plant with water for injection of FS 2.2.0019.18 were performed. The selectivity of the 6% apple vinegar action on *Heracleum sosnowskyi* Manden only was tested in compare with the garden wasp *Sónchus olecàceus*, which was also injected with 6% apple vinegar and water similar to *Heracleum sosnowskyi* Manden.



Table 1 presents data on the effect of the 6% apple vinegar injection volume on the rate of necrosis of the *Heracleum sosnowskyi* Manden aerial parts.

By Table 1, any volume of injections in the selected range from 2.5 to 30.0 ml causes a necrosis of the aerial parts of *Heracleum sosnowskyi* Manden, namely stems before the formation of inflorescences and stems after flowering.

Table 1. The effect of the 6% apple vinegar injection volume on the necrosis rate of the *Heracleum sosnowskyi* Manden aerial parts

Quantity of plants	Injection volume, ml	Necrosis rate, h		
		24	36	48
Stems of <i>Heracleum sosnowskyi</i> Manden before the formation of inflorescences				
15	2.5	46,7%	60%	100%
15	5.0	80%	100%	-
15	7.5	86,7%	100%	-
15	10.0	100%	-	-
10	20.0	100%	-	-
10	30.0	100%	-	-
Stems of <i>Heracleum sosnowskyi</i> Manden after flowering				
10	2.5	70%	100%	-
10	5.0	90%	100%	-
10	10.0	100%	-	-
10	20.0	100%	-	-

With an increase in the volume of injections (starting from 10 ml of 6% apple vinegar), necrosis occurs in 24 hours. The rate of necrosis was assessed by the time the plant completely fell to the soil and its leaves color changing and drying.

Fig. 1 shows photos of the plants under study before (a) and after injections (b) with 6% apple vinegar in a volume of 2.5 ml within 48 hours.



(a)



(b)

Fig. 1. Photos of the plants under study before (a) and after (b) injections of 6% apple vinegar in a volume of 2.5 ml within 48 hours

We pick shoots from the plant shown in Fig. 1, a. They were picked for 1 hour before processing with vinegar, crushed in a RHB-2944 blender, and their sap was pressed out on a cast-iron press (juicer) Juicer Machine. However, we pick the shoots of *Heracleum sosnowskyi* Manden within 48 hours after injections with 6% apple vinegar (see Fig. 1, b). Notable, it was impossible to obtain sap from the leaves subjected to necrosis. We press sap according to the technology described above.



Also, we subject the sap to chloroform extraction to obtain furanocoumarins, which can cause photochemical burns of the skin [13].

Moreover, we extract the sap twice with constant stirring on a UED-10 magnetic stirrer for 24 hours at a temperature of (25 ± 3) °C. We separate the organic phase with furanocoumarins on a dividing funnel and dried under vacuum on a rotary evaporator at a temperature of 50 °C.

Then, we wash the 300 ml of dry residue off with a solution of 10% NaOH under heating in a water bath to (65 ± 5) °C, and extract furanocoumarins on a separation funnel with 100 ml chloroform portions four times; combine the chloroform extracts, add 200 ml of 5% sodium carbonate, mix them intensively for 10 minutes, separate the organic phase again using a separation funnel, and dried it with anhydrous sodium sulfate within 24 hours [14].

Then, we wash the 300 ml of dry residue off with a solution of 10% NaOH in under heating in a water bath to (65 ± 5) °C, and extract furanocoumarins on a separation funnel with 100 mL chloroform portions four times; distil chloroform off on a rotary evaporator, add 30 ml of acetonitrile, treat with ultrasound for 5 minutes, and filter it on a Nylon membrane filter with a pore diameter of 0.45 microns. Meanwhile, we use the filtrate as a test solution for high-performance liquid chromatography (HPLC).

Chromatography conditions:

- Welch Xtimate C18 150*4.6 mm, 3 microns column;
- mixture of water and acetonitrile in a ratio of 60:40 was used as the mobile phase. The flow rate was maintained at 1000.00 $\mu\text{L}/\text{min}$;
- detection was performed by a spectrophotometric detector at a wavelength of 250 nm using the Multichrome program. The sample volume is 20 μl . The analysis time is 20 minutes.

Fig. 2 shows a chromatogram of furanocoumarins extracted from the sap of *Heracleum sosnowskyi* Manden before injection with apple vinegar.

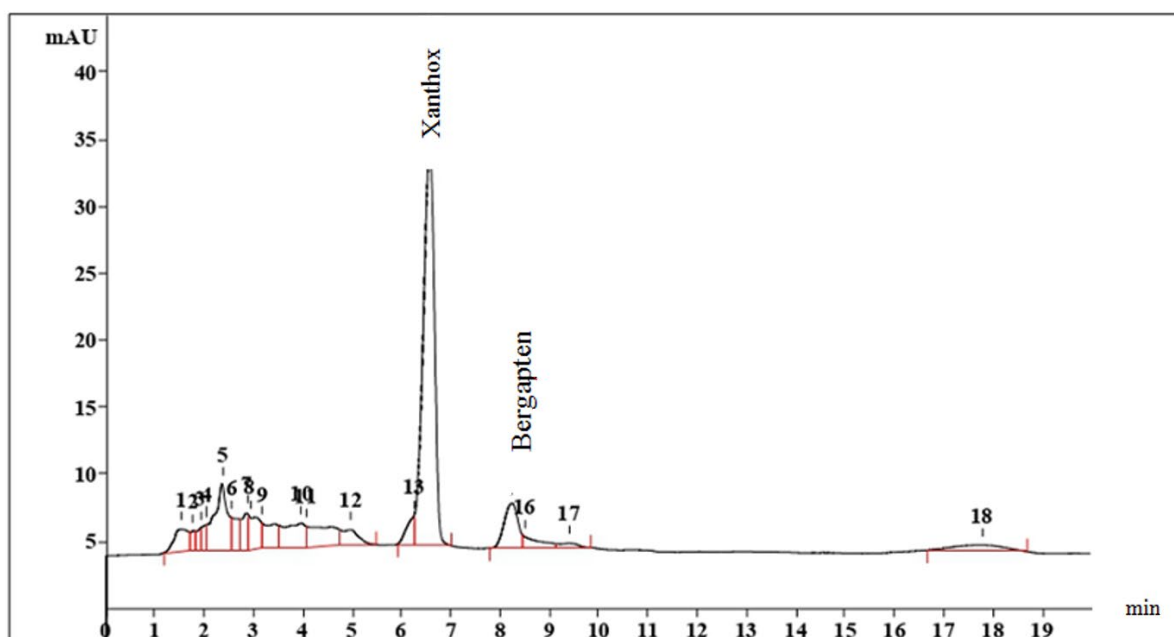


Fig. 2. Chromatogram of furanocoumarins extracted from the sap of *Heracleum sosnowskyi* Manden before injection with 6% apple vinegar



The chromatogram has 18 peaks, of which four are characteristic of linear and angular shapes of furanocoumarin molecules. The major peaks are those characterizing linear furanocoumarins (Fig. 3): xanthoxin and bergapten (Table 2), which exhibit stronger photosensitizing effects compared to furanocoumarins having angular shapes of molecules (Fig. 4), the phototoxic effect of which is noticeably weaker (peak 5 for angelicin, peak 9 for sphondyl) [18].

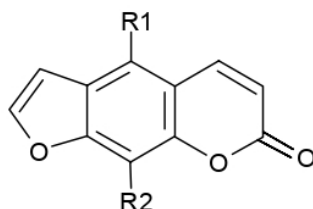
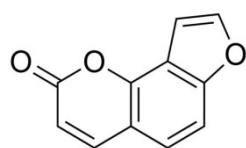


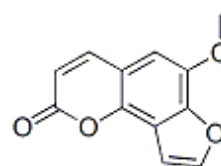
Fig. 3. The structure of major linear forms of furanocoumarins *Heracleum sosnowskyi* Manden

Table 2. Substituents of the *Heracleum sosnowskyi* Manden major linear furanocoumarins

Title	R1	R2
Xanthoxin	H	-OCH ₃
Bergapten	-OCH ₃	H



(A) angelicin



(A) angelicin

Fig. 4. The structure of the *Heracleum sosnowskyi* Manden major linear forms of furanocoumarins

After injections with 6% apple vinegar in 48 hours, the chromatogram of furanocoumarins presented in Fig. 5 changed. Due to the response of *Heracleum sosnowskyi* Manden to an external chemical stimulus, there is an induced increase in the content of xanthoxin in the sap by 1.7 times. It leads to necrosis of the aerial parts of the plant from the phototoxic effect due to an excess of furanocoumarins. Xanthoxin causes oxidative stress. Oxidative stress reflects an imbalance between the reactive oxygen species in the plant and the ability of the biological system to clean itself of reaction intermediates and repair the damage caused. Violation of the cells redox status causes toxic consequences through the production of peroxides and free radicals, which damage all cells components, including proteins, lipids, and DNA. During oxidative metabolism, an oxidative stress causes chemical damage and ruptures DNA strands [19]. The oxidative stress caused by xanthoxin starts a regulated process of programmed cell death, cellular apoptosis, as a result of which the cell breaks up into separate apoptotic bodies limited by the plasma membrane.

For verification of major chromatogram peaks affiliation to xanthotoxin and bergapten, chromatograms of the pharmaceutical product "Ammifurin" Pharmcentre VILAR ZAO (Russia) were obtained. They presented in Fig. 6.

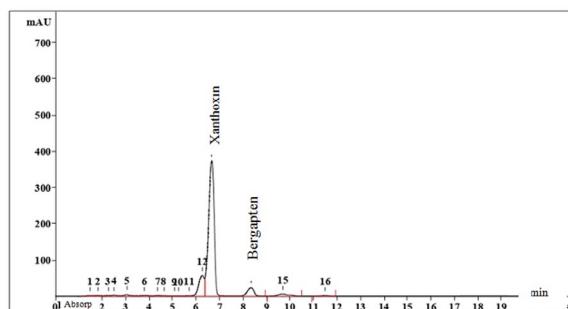


Fig. 5. Chromatogram of furanokoumarins extracted from the *Heraculum sosnowskyi Manden* sap after injections with 6% apple vinegar within 48 hours

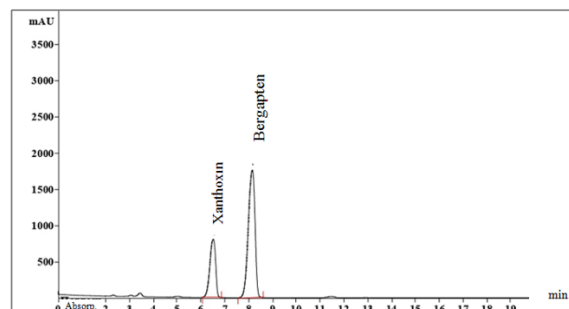


Fig. 6. Chromatogram of furanocoumarins extracted from the pharmaceutical product "Ammifurin" Farmcenter VILAR ZAO (Russia)

Table 3 presents the results of calculations of the chromatographic peaks areas of xanthotoxin and bergapten from the substances under study.

Table 3. Results of calculations of chromatographic peak areas of xanthotoxin and berkapten (in %) from the substances under study

Substance	Furanokumarin		Total peak area, %
	Xanthotoxin	Bergapten	
Pharmaceutical product Ammifurin	28.23	71.77	100
Sap of <i>Heracleum sosnowskyi Manden</i> before injections	45.17	6.05	51.22
Sap of <i>Heracleum sosnowskyi Manden</i> after injections with 6% apple vinegar	76.83	5.41	82.24

To confirm the results obtained, experiments were conducted on water injections into hollow stems of *Heracleum sosnowskyi Manden* and *Sónchus oleráceus*. Injections were external mechanical stimuli for plants. As a result of these injections, none of the plants underwent necrosis of the aerial parts (Table 4) within 48 hours or more.

Table 4. The effect of the injections composition on the necrosis rate of the plants aerial parts

Sample size	Injection volume, ml		Necrosis rate, h		
	6% apple vinegar	Water for injection	24	36	48
Stems of <i>Heracleum sosnowskyi Manden</i> before the formation of inflorescences					
15	-	2.5	-	-	-
15	-	5.0	-	-	-
15	-	10.0	-	-	-
15	-	20.0	-	-	-
Stems of <i>Sónchus oleráceus</i>					
10	2.5	-	-	-	-
10	5.0	-	-	-	-
10	10	-	-	-	-
10	20	-	-	-	-
15	-	5.0	-	-	-
15	-	10.0	-	-	-
15	-	20.0	-	-	-



The injections of 6% apple vinegar into the stems of *Sónchus oleráceus*, which sap does not contain furanocoumarins [15], in the studied volume range did not cause a necrosis of the aerial parts of the plants under study.

Conclusion

Therefore, injections of 6% apple vinegar (acetylation) in volumes from 2.5 to 30.0 ml into the stems of *Heraculum sosnowskyi Manden* before its fruiting cause necrosis of the plants aerial parts within 24-48 hours. The cause of necrosis is an induced increase in the content of linear furanocoumarins due to the response of *Heraculum sosnowskyi Manden* to an external chemical stimulus. Injections with 6% apple vinegar resulted in a 1.7-fold increase in the xanthoxin content of the plant sap as determined by HPLC, causes a necrosis of the plant from phototoxic effects due to the excess of this furanocoumarin. The proposed method of control *Heraculum sosnowskyi Manden* excludes human contact with the dangerous sap of this plant released during mechanical slanting. In general, the method is based on point contact of a chemical irritant with the plant through injections, eliminating contamination with herbicides of large areas of natural landscapes during their spraying.

Hence, acetylation is an exclusively selective process, characteristic for *Heraculum sosnowskyi Manden* only. According to our research, injections of 6% apple vinegar are inactive on the hollow stems of *Sónchus oleraceus*. Indeed, the injections of water into the stems of both types of plants under study do not cause their aerial parts plant failure.

This method of control allows us to remove *Heraculum sosnowskyi Manden* locally (differentially) from natural landscapes without disturbing the growth of other decorative and/or harmless plant species. With the massive overgrowth of *Heraculum sosnowskyi Manden*, it is necessary to use well-known integrated methods of control. It can provide for multiple mechanical slanting of its shoots over a vast territory, one-time treatment with gentle herbicides, agrotechnical processing of the soil, etc. [1].

References

1. **Dobrinov, A.V., Trifanov, A.V. & Chugunov, S.V.** (2020) Development of technological methods for fighting sosnowsky's hogweed, *Agroekoinzheneriya*, 2(105), pp. 126–133 [online]. Available at: <https://doi.org/10.24411/0131-5226-2020-10272> (in Russian).
2. **Sharonina, N.V., Lyubin, N.A., Dezhatkina, S.V. & Shishkov, N.K.** (2015) *Medicinal and poisonous plants: study aids*. Ulyanovsk: USAA (in Russian).
3. **Polina, I.N., Mironov, V.M. & Bely, V.A.** (2021) Thermogravimetric and kinetic study of fuel pellets from biomass *Heraculum sosnowsky Manden*, *Izvestiya vuzov. News of universities. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*, 64(4), pp. 15-20. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6338 (in Russian).
4. **Baranova, N.D. & Pavlov, A.V.** (2020) Investigation of the properties of wood-petiole pellets, *73 vserossiyskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov vysshih uchebnyh zavedenij s mezhdunarodnym uchastiem. 20 aprelya 2020 g. Yaroslavl. Sbornik materialov konferenciy. V 2 ch. Ch. 1*. Yaroslavl: Izdat. dom YaGTU, pp. 252-255. CD-ROM. Text: electronic (in Russian).
5. **Pavlov, A.V., Ermakova, K.V. & Dolgopolov, I.E.** (2020) Frachnik larvae – natural pests of *Heracleum sosnowskyi Manden*, *Estestvoznaniye: issledovaniya i obuchenie: materialy konferencii «Chteniya Ushinskogo» 5-6 marta 2020 g.; pod nauch. red. K.E. Bezuch.* Yaroslavl: RIO YSPU, pp. 242-246 (in Russian).

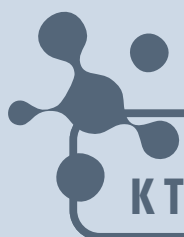


6. **Filatov, V.I. & Polyansky, N.V.** (1985) Control of *Heracleum sosnowskyi* Manden as a weed of biocenosis with herbicides, *Izvestiya Timiryazevskoj sel'skohozyajstvennoj akademii*, (5), pp. 34-40 (in Russian).
7. *Land Code of the Russian Federation of 25.10.2001* No.136-F3 Article 13. Part 2 (ed. from 06.04.2023) (in Russian).
8. **Pavlov, A.V. & Solovyov, V.V.** (2021) Features of extraction of *Heracleum sosnowskyi* Manden fruits, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 2(2), pp. 81-88 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-2> (accessed 02.07.2023) (in Russian).
9. **Hovsepyan, R.A. & Stepanyan-Gandilyan, N.P.** (2021) The use of plants in traditional medicine molokan of Armenia: preliminary data, *Etnografija*, 2(12), pp. 98-117 [online]. Available at: https://etnografija.kunstkamera.ru/archive/2021_02/ovsepyan_r_a_stepanyangandilyan_n_p_ispolzovanie_ra_stenij_v_narodnoj_medicine_molokan_ (accessed 12.06.2023) (in Russian).
10. **Pavlov, A.V., Grishina, M.V. & Ovchinkina, Ya.Yu.** (2014) Analysis of the operation of an electrolyzer for the production of sodium chlorate with a horizontal arrangement of electrodes, *67th vserossijskaya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya studentov, magistrantov i aspirantov vysshih uchebnyh zavedenij s mezhdunarodnym uchastiem. 23 aprelya 2014 g. Yaroslavl. Sbornik materialov konferencij. V 2 ch. Ch. 1.* Yaroslavl: Izdat. dom YaGTU, pp. 17-20 (in Russian).
11. **Efimova, T.N.** (2019) Products of electrolysis of NaCl aqueous solutions as a mean of *Heracleum sosnowskyi* Manden control, *Mezhdunarodnyj molodezhnyj nauchnyj forum: sb. materialov foruma «LOMONOSOV-2019»*. Moscow: MAX Press, pp. 1-2 (in Russian).
12. GOST 32097-2013. *Vinegars from food raw materials. General technical specifications* (in Russian).
13. **Orlin, N.A.** (2010) The extraction of coumarins from *Heracleum sosnowskyi* Manden, *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, (3), pp. 13-14 (in Russian).
14. **Ageev, V.P., Shlyapkina, V.I., Kulikov, O.A., Zaborovsky, A.V. & Tararina, L.A.** (2022) Qualitative and quantitative analysis of the main psoralen derivatives of *Heracleum sosnowskyi* Manden, 71(3), pp. 10-17 [online]. Available at: <https://doi.org/10.29296/25419218-2022-03-02> (accessed 12.07.2023) (in Russian).
15. **Karomatov, I.J. & Abduvokhidov, A.T.** (2017) The use of a weed plant *Sonchus oleraceus* for medicinal purposes (literature review), *Biologiya i integrativnaya medicina*, (5) [online]. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-sornogo-rasteniya-osot-ogorodnyy-v-lechebnyh-tselyah-obzor-literatury> (accessed 10.08.2023) (in Russian).
16. **Grzedziska, E.** (2022) Invasion of the Giant Hogweed and the Sosnowsky's Hogweed as a Multidisciplinary Problem with Unknown Future: A Review, *Earth*, 3(1), pp. 287-312 [online]. Available at: <https://doi.org/10.3390/earth3010018> (accessed 01.05.2023).
17. **Cuddington, K., Sobek-Swant, S., Drake, J., Lee, W. & Brook, M.** (2022) Risks of giant hogweed (*Heracleum mantegazzianum*) range increase in North America, *Biological Invasions*, (24), pp. 299-314.
18. **Bruni, R., Barreca, D., Protti, M.** (2019) Botanical Sources, Chemistry, Analysis, and Biological Activity of Furanocoumarins of Pharmaceutical Interest, *Molecules*, 24(11). 2163. DOI: 10.3390/molecules24112163.
19. **Fu, K., Zhang, J., Wang, L., Zhao, X. & Luo, Y.** (2022) Xanthotoxin induced photoactivated toxicity, oxidative stress and cellular apoptosis in *Caenorhabditis elegans* under ultraviolet A, *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol*, 251: 109217. DOI: 101016/j.cbpc.2021.109217.

Received 23.08.2023

Approved 04.09.2023

Accepted 08.09.2023



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 4, ВЫПУСК 3, 2023