

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

**ТОМ 5
ВЫПУСК**

4

2024

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 5
Выпуск 4

Ярославль 2024

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. САФАРМАМАДОВ (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:	Л.А. Тюкина
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 5
Issue 4**

Yaroslavl 2024

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. SAFARMAMADOV (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: L.A. Tyukina
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

- 8 *Васильева Е.А., Полунина П.В., Балбуцкий Е.А., Проскурина И.К., Ивановский С.А., Шетнев А.А., Корсаков М.К.*
О-алкилирование 4-гидроксibenзолсульфонамида N-замещенными 2-хлорацетамидами и 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолами
- 16 *Поленов Ю.В., Егорова Е.В.*
Взаимодействие N,N'-замещенных диимидов бинафтилгексакарбоновой кислоты с дитионитом натрия в водно-щелочном растворе кислоты
- 26 *Николайчук П.А.*
Интегральные УФ-спектрофотометрические методы определения клопидогрела и метамизола натрия в смывных водах с промышленного оборудования
- 35 *Ковалев Р.Ю.*
Исследование влияния термообработки среднетемпературного электродного пека на выход карбонизата
- 43 *Бондарь П.Н.*
Оценка биодеструкции ароматических нитросоединений и фенола в промышленных стоках микромицетами
- 51 *Корсаков А.В., Недорубов А.С., Пашков А.И., Шалыгина Т.А., Ворончихин В.Д., Власов В.В.*
Исследование модификации эпоксидной смолы малеиновым ангидридом и возможность ее применения в составе защитных покрытий
- 58 *Макарова Е.С., Чиркова Ж.В., Урядова А.М., Карандеева А.С., Богданова Н.А.*
Селективная модификация тетрагидрохромено[2,3-d]пиримидин-2-онов
- 66 *Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Покровская Е.А., Никитин К.А., Шеханов Р.Ф.*
Жидкофазное гидрирование 4-нитрофенолята натрия в условиях частичной дезактивации никелевого катализатора
- 74 *Морева Н.А., Разговоров П.Б.*
Поведение полимерных поверхностно-активных веществ в водных растворах и перспективы их применения в качестве диспергаторов красок



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 88 *Vasilieva E.A., Polunina P.V., Balbutsky E.A., Proskurina I.K., Ivanovsky S.A., Shetnev A.A., Korsakov M.K.*
O-alkylation of 4-hydroxybenzolsulfonamide by N-substituted 2-chloroacetamides and 5-(chloromethyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles
- 96 *Polenov Yu.V., Egorova E.V.*
Interaction of N,N'-substituted diimides of binaphthylhexacarboxylic acid with sodium dithionite in aqueous-alkaline acid solution
- 105 *Nikolaychuk P.A.*
Integral UV-spectrophotometric methods for determination of clopidogrel and sodium metamizole in flush water off industrial equipment
- 113 *Kovalev R.Yu.*
Study of the heat treatment effect of medium-temperature electrode pitch on carbonisate yield
- 121 *Bondar P.N.*
Assessment of aromatic nitro compounds and phenol biodegradation by micro-mycetes in industrial effluents
- 128 *Korsakov A.V., Nedorubov A.S., Pashkov A.I., Shalygina T.A., Voronchikhin V.D., Vlasov V.V.*
Study of epoxy resin modification with maleic anhydride and the possibility of its application for the protective coatings
- 134 *Makarova E.S., Chirkova Zh.V., Uryadova A.M., Karandeeva A.S., Bogdanova N.A.*
Selective modification of tetrahydrochromeno[2,3-d]pyrimidin-2-ones
- 142 *Prozorov D.A., Afineevskiy A.V., Pokrovskaya E.A., Nikitin K.A., Shekhanov R.F.*
Liquid-phase hydrogenation of sodium 4-nitrophenolate under conditions of nickel catalyst partial deactivation
- 149 *Moreva N.A., Razgovorov P.B.*
Activity of polymeric surfactants in aqueous solutions and prospects of their application as paint dispersants



Научная статья

УДК 547.793

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-8-15

О-АЛКИЛИРОВАНИЕ 4-ГИДРОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДА N-ЗАМЕЩЕННЫМИ 2-ХЛОРАЦЕТАМИДАМИ И 5-(ХЛОРМЕТИЛ)-3-АРИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛАМИ

Е. А. Васильева¹, П. В. Полунина², Е. А. Балбуцкий², И. К. Проскурина²,
С. А. Ивановский², А. А. Шетнев³, М. К. Корсаков²

Елена Андреевна Васильева, аспирант; Полина Владимировна Полунина, студент;
Егор Алексеевич Балбуцкий, студент; Ирина Константиновна Проскурина, канд. биол. наук, доцент;
Сергей Александрович Ивановский, канд. хим. наук, доцент; Антон Андреевич Шетнев, канд. хим. наук,
доцент; Михаил Константинович Корсаков, доктор. хим. наук, профессор

¹Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия

²Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, Ярославль, Россия

³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, Россия

s.ivanovskiy@yspu.org, shetnev.aa@mipt.ru

Ключевые слова:

сульфаниламид, оксадиазол,
О-алкилирование,
карбоангидраза,
моноаминоксидаза

Аннотация. Разработан способ синтеза новых представителей класса первичных бензолсульфонамидов, перспективных агентов для лечения открытоугольной глаукомы и нейродегенеративных заболеваний. Была разработана методика О-алкилирования 4-гидроксибензолсульфонамида алкилирующими агентами различной природы, обеспечивающая мягкие условия и селективность процесса. Показана необходимость активации N-замещенных 2-хлорацетамидов и 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолов каталитической добавкой йодида калия в реакциях О-алкилирования фенолов. Применимость разработанной методики продемонстрирована на 12 примерах синтеза О-алкилпроизводных 4-гидроксибензолсульфонамида, полученных с выходами от 28 до 86%. Чистота и строение новых соединений доказаны совокупностью методов ЯМР ¹H, ¹³C и элементного анализа.

Для цитирования:

Васильева Е.А., Полунина П.В., Балбуцкий Е.А., Проскурина И.К., Ивановский С.А., Шетнев А.А., Корсаков М.К. О-алкилирование 4-гидроксибензолсульфонамида N-замещенными 2-хлорацетамидами и 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолами // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 8-15. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>

Введение

Первичный сульфонамидный фармакофор входит в состав широкого круга лекарственных препаратов, направленных на лечение инфекционных заболеваний [1], болевого синдрома [2], таргетной и адъювантной терапии рака [3-5]. Недавние поисковые исследования показали, что бензолсульфонамид-содержащие



фармакологические агенты могут с успехом применяться для снижения внутриглазного давления при глаукоме и нормализации уровня дофамина в синоптической щели головного мозга при болезни Паркинсона [6-9].

В этой связи поиск рациональных путей синтеза новых первичных бензолсульфонамидных производных является актуальной задачей органического синтеза.

Известны пути введения сульфонамидного фрагмента в результате прямого сульфохлорирования ароматических субстратов хлорсульфоновой кислотой с последующей обработкой образующегося сульфохлорида аммиаком [10]. Описан путь получения первичных сульфонамидов по реакции диазотирования [11, 12]. Однако, подобные подходы зачастую неселективны, требуют применения жестких условий реакции и агрессивных сред, как правило, несовместимых с малоустойчивыми лекарственно-подобными молекулярными остовами. Значительно удобнее в синтетическом плане осуществлять введение сульфонамидного фрагмента, эксплуатируя конвергентный подход с использованием в качестве реагентов уже готовых полифункциональных бензолсульфонамидных билдинг-блоков. Одним из таких коммерчески-доступных реагентов является 4-гидроксибензолсульфонамид, содержащий помимо сульфонамидного фрагмента еще один нуклеофильный центр – пригодную для функционализации гидроксигруппу.

Основная часть

В настоящей работе были изучены возможности региоселективного *O*-алкилирования 4-гидроксибензолсульфонамида *N*-замещенными 2-хлорацетамидами и 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолами, обеспечивающего расширение ряда доступных первичных бензолсульфонамидов – потенциальных ингибиторов моноаминоксидазы и карбоангидразы человека (схема 1).

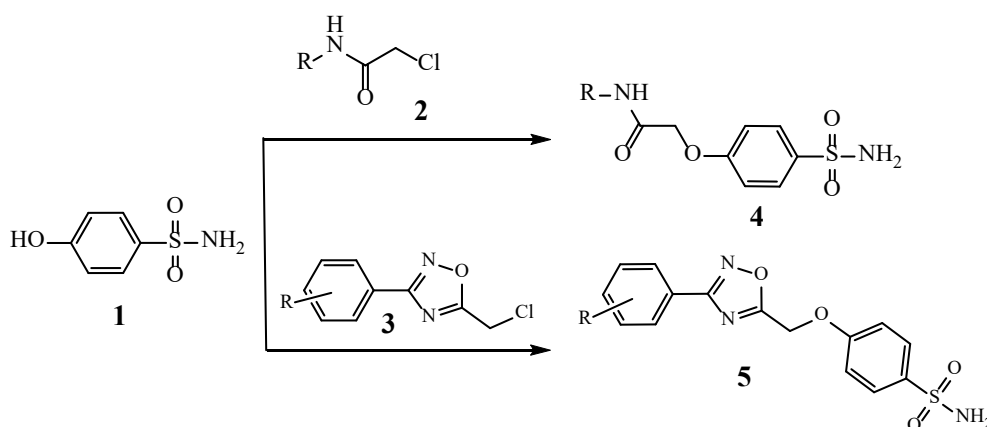


Схема 1. *O*-Алкилирование 4-гидроксибензолсульфонамида 2-хлорацетамидами (2) и 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолами (3)

Известно, что взаимодействие фенолов с различными алкилирующими агентами проводят в различных системах: K_2CO_3 /ДМФА, K_2CO_3 /ацетонитрил, K_2CO_3 /KI/ДМФА, KOH/ДМФА [13]. Использование алкилирующих агентов средней силы – галогенацетоамидов и слабоактивированных хлорметанов – предполагает проведение



реакции в сильноосновной – ионизирующей среде и при повышенной температуре. В тоже время наличие второго азотсодержащего нуклеофильного центра в молекуле 4-гидроксибензолсульфонамида накладывает ограничения на возможности применения сильных оснований в синтезе *O*-алкилпроизводных. Для получения препаративных выходов целевых продуктов требовалось найти компромиссные условия, обеспечивающие селективность и приемлемую скорость процесса.

На примере взаимодействия 4-гидроксибензолсульфаниламида с 2-хлор-*N*-(3,4-диметоксифенил)ацетамидом (схема 2) был осуществлен подбор условий реакции, результаты которого представлены в табл. 1.

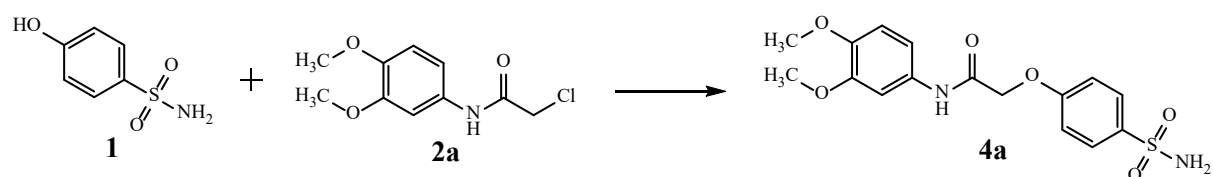


Схема 2. Модельная реакция 4-гидроксибензолсульфаниламида с 2-хлор-*N*-(3,4-диметоксифенил)ацетамидом

Таблица 1. Подбор оптимальных условий взаимодействия 4-гидроксибензолсульфаниламида с 2-хлор-*N*-(3,4-диметоксифенил)ацетамидом (2a)

№	2a, экв	K ₂ CO ₃ (экв)	KI (экв)	Растворитель	Температура	Выход %
1	1	1	-	Ацетонитрил	20	-
2	1.2	2	-	Ацетонитрил	50	-
3	1	2	-	ДМФА	20	-
4	1.2	2,5	-	ДМФА	50	-
5	1	2	0.25	ДМФА	20	60
6	1.2	2	0.25	ДМФА	20	58
7	1.2	2	0.25	ДМФА	50	32

Было показано, что в отсутствие катализа йодидом калия реакция *O*-алкилирования не протекает, и взаимодействие 4-гидроксибензолсульфаниламида с 2-хлор-*N*-(3,4-диметоксифенил)ацетамидом проходит только в условиях, близких к реакции Филккенштейна [14, 15]. Нагревание реакционной смеси приводит к образованию смеси побочных продуктов и затрудняет выделением *O*-алкилпроизводных. Также установлено, что увеличение продолжительности процесса, а также применение избытка алкилирующего агента не способствует повышению выхода целевого продукта.

Данное исследование показало, что оптимальными для проведения *O*-алкилирования 4-гидроксибензолсульфонамида являются следующие условия: *N*-замещенный 2-хлорацетамид: 4-гидроксибензолсульфаниламид: K₂CO₃ : KI : ДМФА (*N,N*-диметилформамид) в соотношении 1 : 1 : 2 : 0.25; температура реакции 20-25 °С; время реакции 10 – 12 часов. Условия алкилирования 4-гидроксибензолсульфаниламида, описанные выше, также позволяют синтезировать целевые продукты взаимодействия указанного фенола с 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолами, полученными по методикам [16, 17]. В данных условиях был синтезирован ряд новых бензолсульфонамидных производных с умеренными и хорошими выходами 28-86 % (рис. 1).

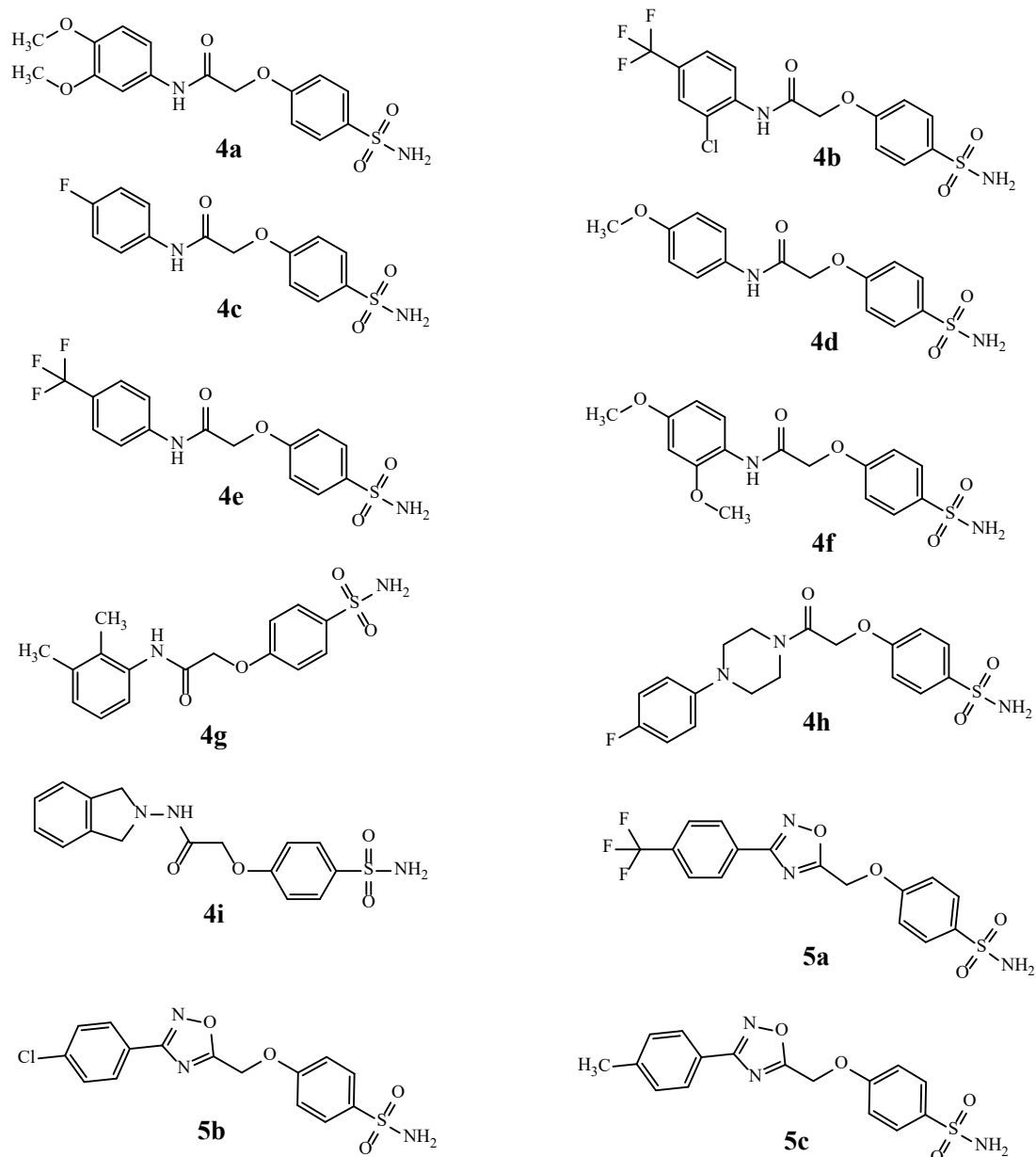


Рис. 1 Примеры синтезированных соединений

Выводы и рекомендации

Была разработана методика *O*-алкилирования 4-гидроксibenзолсульфонамида алкилирующими агентами различной природы, обеспечивающая мягкие условия и селективность процесса. Показана необходимость активации *N*-замещенных 2-хлорацетамидов и 5-(хлорметил)-3-арил-1,2,4-оксадиазолов каталитической добавкой йодида калия в реакциях *O*-алкилирования фенолов.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворители («Aldrich», «Acros») являются коммерчески доступными и были использованы без предварительной очистки. Контроль над протеканием реакции проводили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле на алюминиевых



пластинках Silufol UV с использованием элюента следующего состава – толуол : ацетон : петролейный эфир в объемном соотношении 3:5:5. Элементный анализ проводился на приборе «PerkinElmer 2400». Температуру плавления определяли на аппарате для определения точки плавления и кипения «Büchi M-560». Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Varian XL – 400» для растворов в ДМСО- d_6 и $CDCl_3$ при 25 °С. В качестве эталона для отсчета химических сдвигов были выбраны сигналы остаточных протонов растворителя – ДМСО в ЯМР 1H (δ_H 2.50 м.д.) или ЯМР ^{13}C (δ_C 39.5 м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана, форма сигналов с – синглет, д – дублет, т – триплет, дд – дублет дублетов, тд – триплет дублетов, м – мультиплет.

Общая методика О-алкилирования 4-гидроксибензолсульфаниламида

В 4 мл ДМФА растворяли 0,002 моль N-замещённого 2-хлорацетамида, добавляли 0,004 моль K_2CO_3 и 0.0005 моль KI. Смесь перемешивали в течение 10 минут, далее присыпали 0,002 моль 4-гидроксибензолсульфаниламида. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 10–12 часов. Полноту протекания реакции контролировали с помощью ТСХ. Реакцию завершали по исчерпанию 4-гидроксибензолсульфаниламида. Реакционную смесь выливали в десятикратный объем воды при интенсивном перемешивании. Выпавшие вещества фильтровали и очищали перекристаллизацией из ацетонитрила.

N-(3,4-диметоксифенил)-2-(4-сульфамойлфенокси)ацетамид (4a) Выход 47%. Осадок серого цвета, т.пл. 201 – 203 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 9.95 (с, 1H), 7.82 – 7.73 (м, 2H), 7.32 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H), 7.18 (д, $J = 9.3$ Гц, 2H), 7.17 – 7.11 (м, 3H), 6.90 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H), 4.77 (с, 2H), 3.73 (с, 6H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 166.19, 160.89, 149.19, 145.85, 137.45, 132.52, 128.31, 115.43, 112.65, 112.32, 105.50, 67.77, 56.38, 56.06. Найдено, %: С 52.53; Н 4.91; N 7.69. $C_{16}H_{18}N_2O_6S$. Вычислено, %: С 52.45; Н 4.95; N 7.65.

N-(2-хлор-5-(трифторметил)фенил)-2-(4-сульфамойлфенокси)ацетамид (4b) Выход 41%. Порошок бежевого цвета, т.пл. 220 – 221 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 8.25 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H), 8.07 (с, 1H), 7.89 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.86 – 7.74 (м, 4H), 7.55 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.17 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 4.92 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 167.72, 160.65, 138.80, 137.64, 136.31, 132.01, 131.44, 130.94, 128.96, 128.63, 128.35, 127.38, 123.29, 122.24, 115.47, 67.67, 52.82. Найдено, %: С 44.12; Н 2.94; N 6.90. $C_{15}H_{12}ClF_3N_2O_4S$. Вычислено, %: С 44.07; Н 2.96; N 6.85.

N-(4-фторфенил)-2-(4-сульфамойлфенокси)ацетамид (4c) Выход 28%. Порошок белого цвета, т.пл. 185 – 187 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 10.16 (с, 1H), 7.77 (с, 2H), 7.64 (с, 2H), 7.19 (с, 2H), 7.15 (с, 4H), 4.79 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 166.63, 160.86, 160.19, 157.80, 137.50, 135.32, 128.33, 122.33, 122.25, 116.11, 115.89, 115.44, 67.75, 41.09. Найдено, %: С 51.93; Н 4.01; N 8.62. $C_{14}H_{13}FN_2O_4S$. Вычислено, %: С 51.85; Н 4.04; N 8.64.

N-(4-метоксифенил)-2-(4-сульфамойлфенокси)ацетамид (4d) Выход 86 %. Порошок белого цвета, т.пл. 190 – 192 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 10.00 (с, 1H), 7.76 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.53 (д,д, $J = 8.8, 4.0$ Гц, 2H), 7.22 (с, 2H), 7.14 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 6.89 (д, $J = 9.0$ Гц, 2H), 4.76 (с, 2H), 3.72 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6)



δ , м.д.: 166.17, 160.91, 156.28, 137.47, 132.04, 128.32, 122.04, 121.46, 115.44, 114.56, 67.83, 55.87. Найдено, %: С 53.63; Н 4.75; N 8.37. $C_{15}H_{16}N_2O_5S$. Вычислено, %: С 53.56; Н 4.79; N 8.33.

N-(4-(трифторметил)фенил)-2-(4-сульфамойлфенокси)ацетамид (4e) Выход 78%. Порошок белого цвета, т.пл. 185 – 186 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 10.52 (с, 1H), 7.85 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.77 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.69 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.23 (с, 2H), 7.15 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 4.86 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 167.37, 160.82, 142.59, 137.54, 128.34, 126.76, 120.24, 115.43, 67.69, 41.08, 26.12. Найдено, %: С 48.23; Н 3.54; N 7.54. $C_{15}H_{13}F_3N_2O_4S$. Вычислено, %: С 48.13; Н 3.50; N 7.48.

N-(2,4-диметоксифенил)-2-(4-сульфамойлфенокси)ацетамид (4f) Выход 57%. Порошок серого цвета, т.пл. 218 – 220 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 9.17 (с, 1H), 7.81 – 7.73 (м, 3H), 7.24 (с, 2H), 7.15 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 6.66 – 6.61 (м, 1H), 6.50 (д, $J = 8.9$ Гц, 1H), 4.81 (с, 2H), 3.82 (с, 3H), 3.74 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 166.22, 160.64, 157.74, 151.88, 137.64, 128.34, 123.66, 120.21, 115.50, 104.88, 99.59, 67.79, 56.54, 56.01. Найдено, %: С 52.51; Н 4.98; N 7.71. $C_{16}H_{18}N_2O_6S$. Вычислено, %: С 52.45; Н 4.95; N 7.65.

N-(изоиндолин-2-ил)-2-(4-сульфамойлфенокси)ацетамид (4g) Выход 52%. Порошок бежевого цвета, т.пл. 202 – 204 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 8.00 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.82 – 7.70 (м, 2H), 7.27 (д, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.19 (д, $J = 13.9$ Гц, 2H), 7.14 (д,д, $J = 8.0, 5.6$ Гц, 3H), 7.06 – 6.98 (м, 1H), 5.05 (с, 2H), 4.16 (т, $J = 8.4$ Гц, 2H), 3.20 (т, $J = 8.5$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 166.00, 161.19, 143.35, 137.10, 132.19, 128.15, 127.74, 125.58, 124.34, 116.48, 115.34, 66.66, 46.37, 28.34. Найдено, %: С 55.38; Н 4.9; N 12.16. $C_{16}H_{17}N_3O_4S$. Вычислено, %: С 55.32; Н 4.93; N 12.10.

N-(2,3-диметилфенил)-2-(4-сульфамойлфенокси)ацетамид (4h) Выход 46%. Порошок белого цвета, т.пл. 197 – 198 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 9.62 (с, 1H), 7.79 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.23 (с, 2H), 7.20 – 7.12 (м, 3H), 7.11 – 7.01 (м, 2H), 4.82 (с, 2H), 2.25 (с, 3H), 2.05 (с, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 166.83, 160.84, 137.70, 137.50, 135.93, 132.24, 128.30, 128.03, 125.93, 124.44, 115.46, 67.73, 20.80, 14.65. Найдено, %: С 57.49; Н 5.46; N 8.42. $C_{16}H_{18}N_2O_4S$. Вычислено, %: С 57.47; Н 5.43; N 8.38.

4-(2-(4-(4-фторфенил)пиперазин-1-ил)-2-оксоэтокси)бензолсульфаниламид (4i) Выход 42%. Порошок бежевого цвета, т.пл. 222 – 225 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 7.73 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.20 (с, 1H), 7.07 (д,т, $J = 8.6, 4.4$ Гц, 5H), 6.99 (дд, $J = 8.6, 5.3$ Гц, 2H), 5.00 (с, 2H), 3.60 (т, $J = 5.0$ Гц, 4H), 3.14 (с, 2H), 3.06 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 166.02, 161.17, 148.34, 137.09, 128.16, 118.49, 118.41, 116.16, 115.94, 115.35, 66.42, 50.05, 49.71, 44.60, 41.80. Найдено, %: С 54.98; Н 5.16; N 10.72. $C_{18}H_{20}FN_3O_4S$. Вычислено, %: С 54.95; Н 5.12; N 10.68.

4-((3-(4-(трифторметил)фенил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метокси) бензолсульфонамид (5a) Выход 45%. Порошок бежевого цвета, т.пл. 188–189 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 8.24 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.96 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 7.80 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.27 (д, $J = 8.6$ Гц, 4H), 5.74 (с, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (101 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 176.64, 167.55, 160.19, 138.26, 130.29, 128.70, 128.48, 127.03, 115.63, 61.80, 41.14, 21.70. Найдено, %: С 48.18; Н 3.10; N 10.58. $C_{16}H_{12}F_3N_3O_4S$. Вычислено, %: С 48.12; Н 3.03; N 10.52.



4-((3-(4-хлорфенил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метокси)бензолсульфаниламид (5b)
Выход 57%. Порошок коричневого цвета, т.пл. 186–189 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 8.05 – 7.98 (м, 2H), 7.84 – 7.76 (м, 2H), 7.68 – 7.61 (м, 2H), 7.30 – 7.22 (м, 4H), 5.71 (с, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 176.33, 167.69, 160.18, 138.22, 137.25, 130.23, 129.59, 128.47, 125.26, 115.60, 61.75. Найдено, %: С 49.311; Н 3.35; N 11.52. С₁₅H₁₂ClN₃O₄S. Вычислено, %: С 49.25; Н 3.31; N 11.49.

4-((3-(*p*-толил)-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метокси)бензолсульфонамид (5c) Выход 50%. Порошок бежевого цвета, т.пл. 198 – 200 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 7.94 – 7.87 (м, 2H), 7.83 – 7.76 (м, 2H), 7.38 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.27 (д, *J* = 3.1 Гц, 2H), 7.26 – 7.22 (м, 2H), 5.69 (с, 2H), 2.38 (с, 3H). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, ДМСО-*d*₆) δ, м.д.: 175.88, 168.42, 160.22, 142.51, 138.19, 130.58, 128.47, 127.71, 123.62, 115.60, 61.75, 21.77. Найдено, %: С 55.71; Н 4.42; N 12.19. С₁₆H₁₅N₃O₄S. Вычислено, %: С 55.64; Н 4.38; N 12.17.

Статья подготовлена в рамках государственного задания Ярославского государственного педагогического университета им. К. Д. Ушинского на 2024 год от Минпросвещения РФ по теме «Разработка нового лекарственного средства для лечения нейродегенеративных заболеваний на основе ингибитора моноаминоксидазы» (номер реестровой записи 720000Ф.99.1.БН62АА12000)

Список источников

1. Крицман В.А., Станцо В. В. Лекарственные вещества. Энциклопедический словарь юного химика. 2-е изд. 1990. С. 134–136.
2. Sarnpitak P., Mujumdar P., Morisseau C., Hwang S.H., Hammock B., Iurchenko V., Krasavin M. Potent, orally available, selective COX-2 inhibitors based on 2-imidazoline core // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. 84. pp. 160-172. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.07.023.
3. Verweij J., Sleijfer S. Pazopanib, a new therapy for metastatic soft tissue sarcoma // *Expert Opin Pharmacother.* 2013, 14(7), 929–935. DOI: 10.1517/14656566.2013.780030.
4. Mboge M. Y., Combs J., Singh S., Andring J., Wolff A., Tu C., Frost S. C. Inhibition of Carbonic Anhydrase Using SLC-149: Support for a Noncatalytic Function of CAIX in Breast Cancer // *J Med Chem.* 2021. 64(3). 1713–1724. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.0c02077.
5. Kalinin S, Malkova A, Sharonova T, Sharoyko V, Bunev A, Supuran CT, Krasavin M. Carbonic Anhydrase IX Inhibitors as Candidates for Combination Therapy of Solid Tumors // *Int J Mol Sci.* 2021. 22(24):13405. DOI: 10.3390/ijms222413405.
6. Khokhlov A. L., Shetnev A. A., Korsakov M. K., Fedorov V. N., Tyushina A. N., Volkhin N. N., Vdovichenko V. P. Pharmacological Properties of Sulfonamide Derivatives, New Inhibitors of Carbonic Anhydrase // *Bull Exp Biol Med.* 2023. 175(2). 205-209.
7. Gasilina O. A., Romanycheva A. A., Shetnev A. A., Korsakov M. K. Synthesis, Antibacterial, and Antimonooxidase Activity of 4-(2-Methyl-1, 3-oxazol-5-yl) benzenesulfonamide // *Rus. J. Gen Chem.* 2023. 93(11). 2749-2755.
8. Krasavin M., Shetnev A., Baykov S., Kalinin S., Nocentini A., Sharoyko V., Supuran C. T. Pyridazinone-substituted benzenesulfonamides display potent inhibition of membrane-bound human carbonic anhydrase IX and promising antiproliferative activity against cancer cell lines // *Eur. J. Med Chem.* 2019. 168. 301-314.
9. Shetnev A., Shlenev R., Efimova J., Ivanovskii S., Tarasov A., Petzer A., Petzer, J. P. 1, 3, 4-Oxadiazol-2-ylbenzenesulfonamides as privileged structures for the inhibition of monoamine oxidase B // *Bioorg Med Chem Lett.* 2019. 29(21). 126677.



10. Bao, X., Song, D., Qiao, X., Zhao, X., & Chen, G. The Development of an Effective Synthetic Route of Belinostat // *Org Process Res Dev.* 2016. 20(8). 1482-1488. DOI: 10.1021/acs.oprd.6b00170.
11. Патент США 10064869 MTH1 inhibitors for treatment of inflammatory and autoimmune conditions / Scobie M., Wallner O., Koolmeister T., Vallin K.S.A., Henriksson C.M., Homan E., Helleday T., Jacques S., Desroses M., Jacques-Cordonnier M.-C. Опубл. 2018.
12. Дядюченко Л. В., Дмитриева И. Г., Назаренко Д. Ю., Стрелков В. Д. Синтез некоторых замещенных пиридин-сульfoxлоридов, сульфокислот и сульфониамидов // *Химия гетероциклических соединений.* 2014. № 9. С. 1366-1377.
13. Flipo M., Willand N., Lecat-Guillet N., Hounsou C., Desroses M., Leroux F., Déprez B. Discovery of Novel N-Phenylphenoxyacetamide Derivatives as EthR Inhibitors and Ethionamide Boosters by Combining High-Throughput Screening and Synthesis // *J. Med. Chem.* 2012. 55(14). 6391-6402. DOI:10.1021/jm300377g.
14. Baughman T. W., Sworen J. C., Wagener K. B. The facile preparation of alkenyl metathesis synthons // *Tetrahedron.* 2004. 60. 10943-10948.
15. Куликова Е. А., Басанова Е. И., Перевалов В. П., Никитина П. А. Алкилирование 1-гидроксиимидазолов // *Успехи в химии и химической технологии.* XXXVI. 2022. № 8. С. 97-99.
16. Поплавская И. А., Курмангалиева Р. Г. Химия амидоксимов. Алма-Ата: Наука. 1988. 144 с.
17. Dürüst Y., Karakus H., Kaiser M., Tasdemir D. Synthesis and antiprotozoal activity of novel dihydropyrrolo[3,4-d][1,2,3]triazoles // *Eur. J. Med. Chem.* 2012. V. 48. P. 296-304. DOI: 10.1016/j.ejmech.2011.12.028.

Поступила в редакцию 01.11.2024

Одобрена после рецензирования 18.11.2024

Принята к опубликованию 19.11.2024



Научная статья

УДК 544.43:[547.661.2;547.469.3]

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-16-25

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N,N' -ЗАМЕЩЕННЫХ ДИИМИДОВ БИНАФТИЛГЕКСАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИТИОНИТОМ НАТРИЯ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ КИСЛОТЫ

Ю. В. Поленов, Е. В. Егорова

Юрий Владимирович Поленов, д-р хим. наук, профессор; Елена Владимировна Егорова, канд. хим. наук, доцент

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,

polyurij@yandex.ru; egorova306@yandex.ru

Ключевые слова:

N,N' -замещенные диимида бинафтилгексакарбонической кислоты, производные диимида перилентетракарбонической кислоты, спектрофотометрия, вольтамперометрия, механизм реакции

Аннотация. Исследованы закономерности реакции взаимодействия ряда N,N' -замещенных диимидов бинафтилгексакарбонической кислоты (кубогенов) с дитионитом натрия, протекающей при образовании периленовых красителей в технологии крашения и печатания хлопчатобумажных тканей. Обнаружено, что в начальной стадии реакции происходит быстрое образование промежуточных продуктов – тетраанионов исходных соединений за счет перехода двух электронов от дитионит-анионов. В дальнейшем указанные промежуточные соединения могут превращаться в исходные дианионы за счет окисления либо кислородом воздуха, либо сульфитом, образующимся из дитионита на первой стадии, а также, в зависимости от природы заместителей при атомах азота в исходных молекулах диимидов, возможна параллельная химическая стадия циклизации с образованием периленовых производных. Наличие обратимой редокс-стадии образования тетрааниона подтверждается также возможностью ее протекания электрохимически на углесталловом электроде. Образование периленовых производных показано методами элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии поглощения. На основании полученных экспериментальных данных для реакций взаимодействия кубогенов, имеющих различные заместители при атомах азота, с дитионитом натрия предложен общий стехиометрический механизм реакции. Полученные результаты могут быть использованы в практике отделки текстильных материалов кубогенами, а также при жидкофазном получении тонкослойных фотоактивных материалов на основе периленовых производных.

Для цитирования:

Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Взаимодействие N,N' -замещенных диимидов бинафтилгексакарбонической кислоты с дитионитом натрия в водно-щелочном растворе кислоты // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 16-25. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>



Введение

Производные N,N'-диимидов 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (ДБГКК), известные под общим названием кубогены, с 70-х годов прошлого века нашли применение в качестве красителей хлопчатобумажных, льняных и вискозных материалов [1, 2]. В текстильной технологии используется их свойство к циклизации и образованию на тканях прочных периленовых красителей под действием «мягких» восстановителей, таких как дитионит натрия, диоксид тиомочевины, ронгалит [3, 4].

В последнее время наблюдается большой интерес к производным N,N'-диимидов 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты, так как они нашли применение в преобразователях солнечной энергии [5-9], биосенсорах [10-13], лазерной технике [14-17]. Общим методом их получения является конденсация перилентетракарбоновой кислоты или ее диангидрида с соответствующими аминами в среде высококипящих органических растворителей или в водной среде под давлением [18]. В результате образуются нерастворимые в водных растворах и плохо растворимые в органических растворителях соединения. Получение производных N,N'-диимидов 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (ДПТКК) путем циклизации кубогенов, которые хорошо растворимы в водно-щелочных растворах, является хорошей альтернативой, позволяющей синтезировать периленовые производные на различного рода волокнистых, пористых, гладких поверхностях, образовывать тонкие пленки различной толщины и структуры. Так, в работе [19] показано, что нанесение производных ДПТКК на пористый оксид титана путем восстановительной циклизации производных ДБГКК в водно-щелочном растворе позволяет получать композиты, обладающие фотоактивными свойствами.

Исследованию стехиометрического механизма реакции восстановительной циклизации указанных производных посвящен целый ряд работ [3, 4, 20-22]. В них показано, что состав и количество образующихся продуктов реакции зависят как от природы заместителей при атомах азота в составе молекул ДБГКК, так и от природы серокислородного восстановителя (дитионит натрия, диоксид тиомочевины, гидроксиметансульфинат натрия). Так, при взаимодействии N,N'-(2,5-диметилфенил)диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты с гидроксиметансульфинатом натрия выход продукта циклизации – периленового производного – составляет 93-97% [20], при взаимодействии с дитионитом натрия в тех же условиях – 35-50%, а с диоксидом тиомочевины – не выше 2%. Показано также, что состав и количество промежуточных и конечных продуктов циклизации зависят от концентрации восстановителя и наличия в растворе кислорода воздуха [4]. Данные закономерности объясняются тем, что в указанных серокислородных соединениях восстановительной активностью обладают не сами по себе молекулы, а различные по природе и реакционной способности интермедиаты, образующиеся при распаде названных соединений: анионы сульфоксильной кислоты, дитионита, анион-радикалы диоксида серы [3, 23].

Во всех цитируемых работах отмечается, что на первой стадии реакции взаимодействия производных ДБГКК с серокислородными восстановителями образуется промежуточный продукт, который невозможно выделить из раствора и



полностью идентифицировать. Предполагается, что он является либо дианионом, либо анион-радикальной частицей исходной молекулы кубогена, а дальнейшее его взаимодействие с восстановительными частицами приводит к образованию продуктов циклизации либо с отщеплением двух карбоксильных групп от исходных молекул производных ДБГКК (реакция с гидроксиметансульфинатом натрия), либо без отщепления карбоксильных групп (реакция с диоксидом тиомочевины).

Целью настоящей работы явилось выявление природы промежуточного соединения, образующегося в ходе первичной стадии восстановления кубогенов дитионитом натрия, так как именно его образование определяет дальнейший ход реакции и выход продуктов циклизации.

Экспериментальная часть

Исходные образцы кубогенов (табл. 1) получены и очищены сотрудниками государственного научного центра «НИОПИК» (г. Москва). В качестве восстановителя использовали дитионит натрия компании «ALBITESRL» (Италия) с содержанием основного вещества 89,2%.

Масс-спектры регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF). Инфракрасные спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре TENSOR II (Bruker AXS Gmbb). Элементный анализ проводили на анализаторе углерода, водорода, азота, серы и кислорода с электронными микровесами FLASH EA1112 Termo Quest. Электронные спектры поглощения получали с использованием спектрофотометра марки LEKISS 2110 UV (Финляндия) и кварцевых кювет.

Для получения циклических вольтамперных зависимостей использовали вольтамперметрический анализатор Экотест-ВА (Россия) с трехэлектродной системой, состоящей из вращающегося углесталлового рабочего электрода, вспомогательного – импрегнированного – графитового и насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М4.

Методика проведения реакции взаимодействия кубогенов с дитионитом натрия.

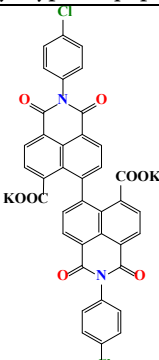
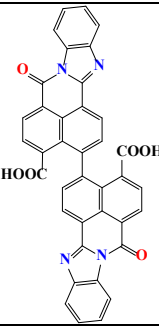
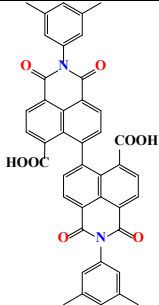
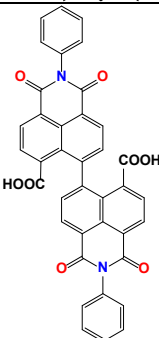
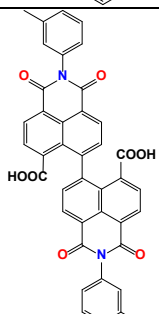
Навески кубогенов массой приблизительно 0,003 г растворяли в 50 мл 0,13 М раствора гидроксида натрия. В мерной колбе на 50 мл растворяли дитионит натрия и доводили до метки дистиллированной водой. Полученные растворы смешивали и наливали в кювету спектрофотометра, если реакцию проводили в аэробных условиях. При проведении реакции в анаэробных условиях через приготовленные растворы перед их смешением в течение 5-7 минут продували аргон. Все опыты проводили при температуре, равной 300 К.

N,N'-ди(3,5-диметилфенил)диимид-3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты. Осадок красного цвета, образующийся после окончания реакции кубогена bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub и выдержки реакционной массы на воздухе, отфильтровывали, сушили и анализировали. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1642 с (C=O), 1722 с (C=O), 1665 с (C-N_{имид}), 792 с, 1260 с, 1460 с (перилен), 2800 сл (-CH₃). Электронный спектр поглощения



(хлороформ), λ_{\max} , нм: 524, 564, 611. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) 600,5 (99). Найдено, %: С 79.80; Н 4.53; N 4.42. $C_{40}H_{28}N_2O_4$. Вычислено, %: С 80.00; Н 4.66; N 4.51.

Таблица 1. Структурные формулы и названия исследуемых кубогенов

№	Структурная формула	Название
(1)		bis(Cl-Ph)Cub – калиевая соль N,N'-ди(4-хлорфенил)диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты; M = 777.65 г/моль
(2)		bis(BZI)Cub – N,N'-ди(бензимидазол)диимид 1,1'-бинафтил-4,4',8,8'-дикарбоновой кислоты; M = 626.58 г/моль
(3)		bis(3,5-(CH ₃) ₂ Ph)Cub – N,N'-ди(3,5-диметилфенил)диимид 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты; M = 688.69 г/моль
(4)		bis(Ph)Cub – N,N'-ди(фенил)диимид 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты; M = 632.58 г/моль
(5)		bis(3-(CH ₃)Ph)Cub – N,N'-ди(3-метилфенил)диимид 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты; M = 660.64 г/моль



N,N'-ди(бензимидазол)диимид-3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты. Осадок фиолетового цвета, образующийся после окончания реакции кубогена bis(BZI)Cub и выдержки реакционной массы на воздухе, отфильтровывали, сушили и анализировали. ИК спектр, ν , см^{-1} : 800-750 с (C-H_{бензимидазол}), 1642 с (C=O), 1722 с_p (C=O), 1665 с (C-N_{имид}), 792 с, 1260 с, 1460 с (перилен). Электронный спектр поглощения (водно-щелочной раствор), λ_{max} , нм [I_{ге}]: 330 [3,51], 421 [3,85]. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %) 536,54 (99). Найдено, %: С 80,37; Н 3,13; N 10,50. C₃₆H₁₆N₄O₂. Вычислено, %: С 80,58; Н 3,01; N 10,44.

Основная часть

При взаимодействии всех исследуемых кубогенов с дитионитом натрия в водно-щелочном растворе наблюдаются изменения в электронных спектрах поглощения. При этом во всех случаях как в аэробной, так и в анаэробной атмосфере наблюдается гипсохромное смещение полосы поглощения, имеющей максимум при 330 нм, и появление более интенсивной полосы при 317 нм, как это показано на рис.1 на примере калиевой соли N,N'- ди(4-хлорфенил)диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты.

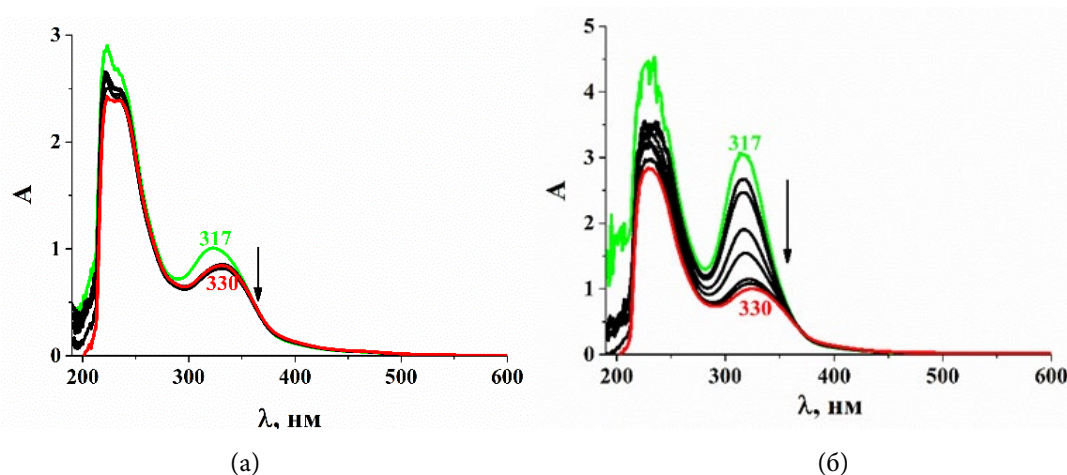


Рис.1. Изменение электронных спектров поглощения при взаимодействии bis(Cl-Ph)Cub в водно-щелочном растворе ($C_{\text{NaOH}} = 0.13$ моль/л) при малой ($C_{\text{red}} = 3.68 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (а) и большой ($C_{\text{red}} = 1.84 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (б) концентрациях дитионита натрия. $T = 306$ К, $C_{\text{куб.}} = 3.9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Зеленый спектр – раствор после смешения реагентов, красный спектр – раствор после завершения реакции.

Указанные изменения в спектрах кубогенов происходят практически мгновенно при смешении реагентов. В дальнейшем, с течением времени, интенсивность спектральной полосы с максимумом 317 нм медленно уменьшается, и, в конечном итоге, спектры поглощения трансформируются в исходные спектры кубогенов с максимумом при 330 нм для всех изученных кубогенов и 330 и 420 нм для bis(BZI)Cub. При этом необходимо отметить, что уменьшение интенсивности полосы с максимумом 317 нм быстрее происходит в аэробной атмосфере, в то же самое время в анаэробной для всех кубогенов происходит медленнее, а для bis(3-(CH₃)Ph)Cub и bis(Ph)Cub в анаэробной атмосфере при больших концентрациях дитионита натрия ее интенсивность может сохраняться неизменной в течение нескольких суток.



При взаимодействии bis(BZI)Cub с дитионитом натрия как в аэробной, так и в анаэробной атмосфере при больших концентрациях в спектрах поглощения появляются полосы поглощения с максимумами при 536 и 685 нм, причем в электронных спектрах наблюдается изобестическая точка, что свидетельствует о том, что в реакции имеет место последовательная стадия образования одного из продуктов (рис. 2). Подобные изменения в спектрах наблюдались также для кубогенов bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub и bis(Ph)Cub, однако интенсивности полос в длинноволновой части спектра были незначительными.

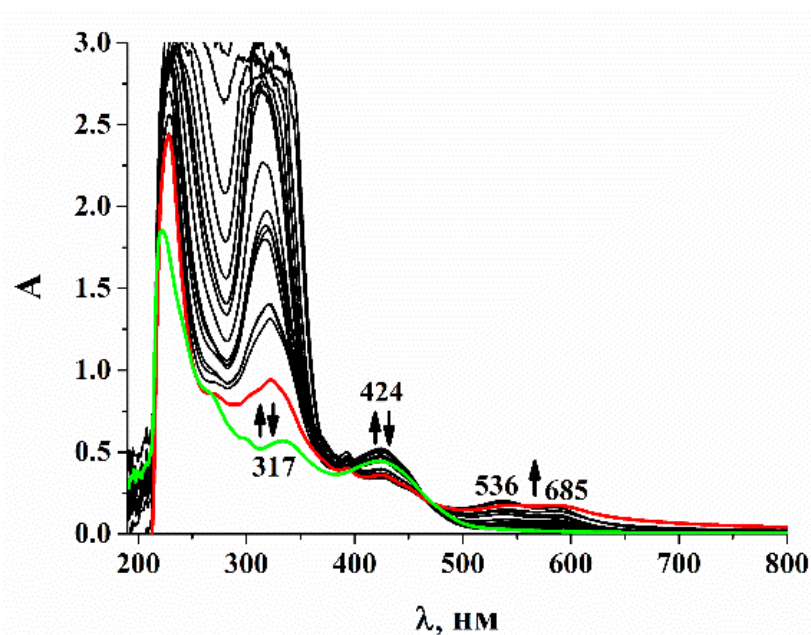


Рис.2. Изменение электронных спектров поглощения при взаимодействии bis(BZI)Cub с дитионитом натрия в аэробных условиях в водно-щелочном растворе. $C_{\text{NaOH}} = 0,13$ моль/л; $C_{\text{восст}} = 1,84 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{куб}} = 3,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $T = 300$ К. Зеленый спектр – раствор после смешения реагентов, красный спектр – раствор после завершения реакции.

Как было показано во введении, в результате действия восстановителей на производные ДБГКК происходит циклизация молекул с образованием периленовых производных. Анализы конечных продуктов реакций взаимодействия bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub и bis(BZI)Cub с дитионитом, результаты которых приведены в экспериментальной части работы, показали, что полосы поглощения с максимумами при 536 и 685 нм принадлежат продуктам циклизации указанных кубогенов – N,N'-диимидам перилентетракарбоновых кислот с соответствующими заместителями. В водно-щелочном растворе эти соединения присутствуют в виде дианионов.

Полосы поглощения в электронных спектрах с максимумами при 317 нм для всех исследуемых кубогенов можно отнести к соответствующим тетраанионам исходных соединений, которые образуются за счет присоединения двух электронов от восстановителя – аниона дитионита $-S_2O_4^{2-}$. В нашей работе [22] показано, что тетраанионы bis(BZI)Cub образуются также при электрохимическом восстановлении исходного кубогена в водно-щелочном растворе на углесталловом электроде.

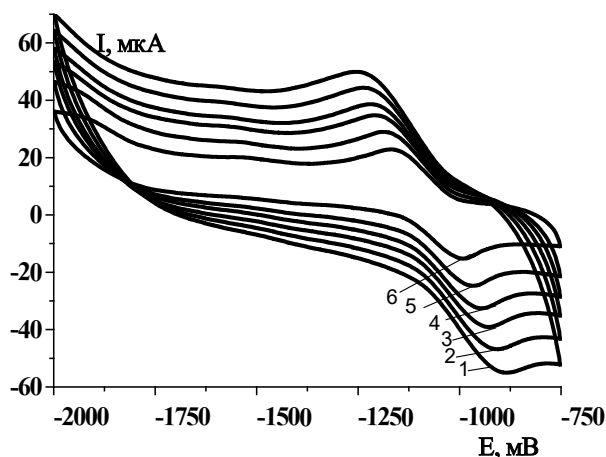


Рис. 3. [22] Влияние скорости развертки потенциала (скорости сканирования) на вольтамперные кривые. v , мВ/с: 1-20; 2-40; 3-60; 4-80; 5-100; 6-120.

На рис. 3 приведены вольтамперные зависимости, на которых имеются два пика, отвечающие катодному и анодному процессам превращения кубогена, что свидетельствует об обратимости электродной реакции.

Анализ приведенных зависимостей показал, что в обратимом электродном процессе участвуют два электрона. В то же время дитионит натрия является также двухэлектронным восстановителем.

На основании вышеприведенных данных можно предположить общий стехиометрический механизм реакции взаимодействия N,N' -диимидов 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты (ДБГКК) с дитионитом натрия (схема 1). В первичной стадии реакции взаимодействия дитионита натрия с кубогенами (1) происходит обратимое восстановление исходных молекул с образованием тетраанионов (2), а в дальнейшем, в зависимости от условий (природа заместителя при атомах азота, концентрация дитионита, аэробная или анаэробная атмосфера) протекает химическая стадия циклизации с отщеплением двух карбоксильных групп и образуется дианион диимида перилентетракарбоновой кислоты (3).

Обратная стадия перехода тетраанионов (2) в исходный кубоген (1) может протекать за счет кислорода воздуха, на что указывает влияние атмосферы (табл. 2), а также за счет взаимодействия с продуктами окисления дитионита (сульфит-анионы). При контакте с кислородом воздуха дианион (3) превращается в твердое соединение (4).

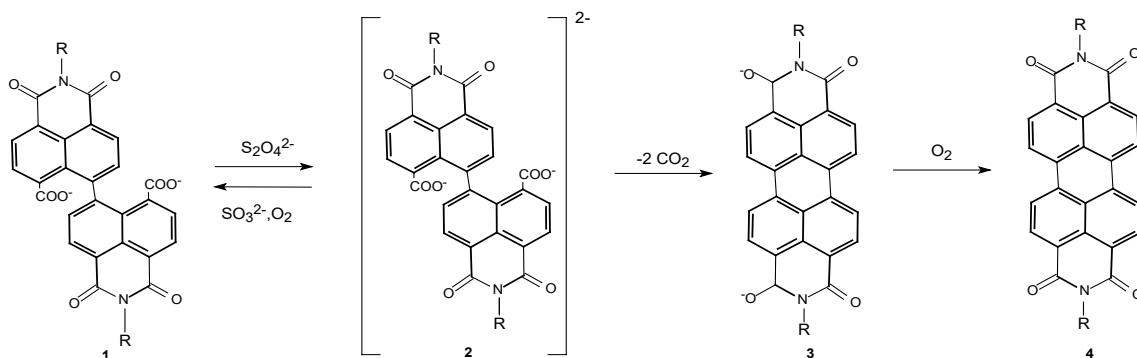


Схема 1. Стехиометрический механизм реакции взаимодействия ДБГКК с дитионитом натрия в водно-щелочном растворе ($R = Ph; Cl-Ph; 3,5-(CH_3)_2Ph; 3-(CH_3)Ph$).

**Таблица 2.** Состав продуктов реакции в зависимости от природы кубогена и условий проведения реакции.

№ п/п	Кубоген	Аэробные условия		Анаэробные условия	
		Малая концентрация дитионита	Большая концентрация дитионита	Малая концентрация дитионита	Большая концентрация дитионита
1	bis(Cl-Ph)Cub	тетраанион в малых количествах	тетраанион в больших количествах	тетраанион в малых количествах	тетраанион в больших количествах
2	bis(BZI)Cub	продукты отсутствуют	тетраанион в больших количествах + продукт циклизации	тетраанион в больших количествах	тетраанион в больших количествах + продукт циклизации
3	bis(3,5-(CH ₃) ₂ Ph)Cub	продукты отсутствуют	тетраанион в больших количествах + продукт циклизации в малых	тетраанион в малых количествах	тетраанион в больших количествах + продукт циклизации в малых
4	bis(Ph)Cub	продукты отсутствуют	тетраанион + продукт циклизации в малых количествах	тетраанион в малых количествах	тетраанион в больших количествах
5	bis(3-(CH ₃)Ph)Cub	тетраанион в малых количествах	тетраанион в больших количествах	тетраанион в малых количествах	тетраанион в больших количествах

В табл. 2 приведены данные, показывающие влияние природы заместителей, концентрации дитионита и газовой среды, в которой протекает реакция, на относительные количества промежуточного соединения (2) и конечного продукта (3) в растворе. Оценка количества образующихся в результате реакции анионов проведена по величине оптической плотности растворов на максимумах поглощения.

Анализ приведенных данных показывает, что в аэробных условиях при малых концентрациях восстановителя реакция либо не протекает, либо тетраанионы образуются в небольших количествах. При больших концентрациях дитионита натрия тетраанионы образуются как в инертной атмосфере, так и в воздушной. Циклизация тетраанионов с образованием периленового цикла протекает в заметных количествах только в случае bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub и bis(BZI)Cub, что, по-видимому, связано с размерами заместителей при атомах азота.

Выводы и рекомендации

В результате выполненной работы установлено, что в реакции взаимодействия N,N'-замещенных диимидов бинафтилгексакарбоновой кислоты (кубогенов) с дитионитом натрия в водно-щелочном растворе на первой стадии реакции образуются тетраанионы исходных соединений, которые в дальнейшем могут либо переходить в



исходное состояние, либо утрачивать две группы CO_2 и трансформироваться в дианионы $\text{N,N}'$ -замещенных диимидов-3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты.

Полученные результаты необходимо учитывать в технологии отделки текстильных материалов с использованием кубогенов, а также при жидкофазном получении тонких пленок фотоактивных материалов на основе периленовых производных.

Благодарности

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

Список источников

1. Докунихин Н.С., Ворожцов Г.Н., Алексеев В.И., Филиппова М.С., Шулепова О.И., Масанова Н.Н., Рябинин В.А. Кубогены – красители нового типа // *Химическая индустрия*. 1981. № 10. С. 592-595.
2. Патент СССР № 919342 / **Ворожцов Г.Н., Масанова Н.Н., Алексеев В.И., Соломатин Г.Г.** Оpubл. 1983.
3. **Polenov Yu.V., Budanov V.V.** Redox transformations in reductive cyclization of binaphthylhexacarboxylic acid dianhydride and diimide under the action of rongalite and sodium dithionite // *Russ. J. Appl. Chem.* 1996. V. 69, No. 12. P. 1837-1840.
4. **Polenov Y.V., Nikitin K.S., Egorova E.V., Patrusheva D.A.** Reaction of 2,2'-di(4-chlorophenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H- 6,6'- di(benzo[de]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic acid with thiourea dioxide in water-alkaline solution // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91, No. 4. P. 631-635. DOI: 10.1134/S1070363221040095.
5. **Alessio P., Braunger M.L., Aroca R.F., Olivati C.A., Constantino C.J.L.** Supramolecular Organization-Electrical Properties Relation in Nanometric Organic Films // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119, No. 21. P. 12055 - 12064. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03093.
6. **Canto-Aguilar E., Gutiérrez-Moreno D., Sastre-Santos A., Mori-kawa D., Abe M., Fernández-Lázaro F., Oskam G., Mori S.** Identification of the loss mechanisms in TiO_2 and ZnO solar cells based on blue, piperidinyl-substituted, monoanhydride perylene dyes // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 355. Art. 136638. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136638.
7. **Deng M., Zhang G., Yu L., Xu X., Peng Q.** Noncovalent interaction enables planar and efficient propellerlike perylene diimide acceptors for polymer solar cells // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426, No. 12. Art. 131910. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
8. **Echeverry C.A., Cotta R., Insuasty A., Ortíz A., Martín N., Echegoyen L., Insuasty B.** Synthesis of novel light harvesters based on perylene imides linked to triphenylamines for Dyes Sensitized Solar Cells // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 153. P. 182-188. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
9. **Singh R., Kim M., Lee J.-J., Ye T., Keivanidis P.E., Cho K.** Excimer formation effects and trap-assisted charge recombination loss channels in organic solar cells of perylene diimide dimer acceptors // *J. Mater. Chem. C*. 2020. No. 8. P. 1686-1696. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
10. **Georgiev N.I., Sakr A.R., Bojinov V.B.** Design and synthesis of novel fluorescence sensing perylene diimides based on photoinduced electron transfer // *Dyes and Pigments*. 2011. V. 91, No. 3. P. 332-339. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.04.015.
11. **Lv Z., Liu J., Bai W., Yang S., Chen A.** A simple and sensitive label-free fluorescent approach for protein detection based on a Perylene probe and aptamer // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 64. P. 530-534. DOI: 10.1016/j.bios.2014.09.095.
12. **Sekida S., Kameyama T., Koga T., Hadano S., Watanabe S., Niko Y.** Highly lipophilic and solid emissive N-annulated perylene bisimide syn-thesis for facile preparation of bright and far-red excimer fluorescent



- nano-emulsions with large Stokes shift // *J. Photoch. Photobio. A*. 2018. V. 364. P. 16-21. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.05.023.
13. **Rostami-Tapeh-Esmail E., Golshan M., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H.** Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and its derivatives: Synthesis, properties and bioapplications // *Dyes and Pigments*. 2020. V. 180. Art. 108488 DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108488.
 14. **Szukalska A., Szukalski A., Stachera J., Zajac D., Chrzumnicka E. Martynski M., Mysliwiec J.** Perylene-Based chromophore as a versatile dye for light amplification // *Materials*. 2022. V. 15(3), No. 980. DOI: 10.3390/ma15030980.
 15. **Zhang F., Ma Y., Chi Y., Yu H., Li Y., Jiang T., Wei X., Shi J.** Self-assembly, optical and electrical properties of perylene diimide dyes bearing unsymmetrical substituents at bay position // *Sci. Rep.* 2018. V. 8 (1), No. 8208. DOI: 10.1038/s41598-018-26502-5.
 16. **Aivali S., Tsimpouki L., Anastasopoulos C., Kallitsis J.K.** Synthesis and Optoelectronic Characterization of Perylene Diimide-Quinoline Based Small Molecules // *Molecules*. 2019. V. 24(23), No. 4406. DOI: 10.3390/molecules24234406.
 17. **Huang C., Barlow S., Marder S.R.** Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics // *J. Org. Chem.* 2011. V. 76. P. 2386–2407. DOI: dx.doi.org/10.1021/jo2001963.
 18. Патент СССР №248870 / **Роговик В.И., Стапвинчук В.Г., Шалимова Г.В., Заботина Е.А.** Опубл. 1969.
 19. **Никитин К.С., Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Патрушева Д.А.** Получение фоточувствительных материалов на основе производных перилена // *Сб. тр. Научно-исследовательская деятельность в классическом университете: традиции и инновации. Материалы международного научно-практического фестиваля*. Иваново. 2022. С. 196-203.
 20. **Шулепова О.И., Рябинин В.А., Стариченко В.Ф., Ворожцов Г.Н.** Механизм восстановительной циклизации N,N'-дизамещенных диимида 1,1'-бинафтил-4,4',5,5',8,8'-гексакарбоновой кислоты в водной щелочной среде // *Журн. орг. химии*. 1993. Т. 29, № 5. С. 1001-1010.
 21. **Поленов Ю.В., Никитин К.С., Егорова Е.В., Патрушева Д.А.** Взаимодействие 2,2'-ди(3,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1h,1'h-6,6'-би(бензо[de]изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты с диоксидом тиомочевины в водно-щелочном растворе // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65, № 9. С. 47-54. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6639.
 22. **Поленов Ю.В., Егорова Е.В.** Взаимодействие 7,7'-диоксо-7H,7'H-3,3'-бензимидазо[2,1-a]бензо[de]изохинолина-4,4'-дикарбоновой кислоты с дитионитом натрия в водно-щелочном растворе // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67, № 6. С. 80-87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.7056.
 23. **Никитин К.С., Поленов Ю.В., Егорова Е.В.** Разложение диоксида тиомочевины в аэробных и анаэробных условиях в водно-щелочном растворе // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94, № 10. С. 1505-1509. DOI: 10.31857/S0044453720100209.

Поступила в редакцию 02.09.2024

Одобрена после рецензирования 19.09.2024

Принята к опубликованию 23.09.2024



Научная статья

УДК 543.38, 543.422.3-76

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-26-34

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЛОПИДОГРЕЛА И МЕТАМИЗОЛА НАТРИЯ В СМЫВНЫХ ВОДАХ С ПРОМЫШЛЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ

П. А. Николайчук

Павел Анатольевич Николайчук

ООО «Велфарм», Курган, Россия

pra@csu.ru

Ключевые слова:

клопидогрел,
метамизол натрия,
водный раствор,
интегральное
спектрофотометрическое
определение, метод
площади под кривой,
смывные воды с
промышленного
оборудования

Аннотация. Предложены методы определения клопидогрела и метамизола натрия в смывных водах с промышленного оборудования с использованием многоволновой УФ-спектрометрии и вычисления площадей под кривыми. Запись спектров осуществляется в водном растворе без предварительного регулирования рН. Численное интегрирование спектров проводится в интервале длин волн от 210 до 290 нм для клопидогрела, и от 220 до 320 нм для метамизола натрия. Методы позволяют определять клопидогрел и метамизол натрия в растворе в интервале концентраций 1 – 100 мг/л, не требуют длительной пробоподготовки и сложного аналитического оборудования и подходят для повседневного определения указанных препаратов в смывных водах с промышленного оборудования.

Для цитирования:

Николайчук П.А. Интегральные УФ-спектрофотометрические методы определения клопидогрела и метамизола натрия в смывных водах с промышленного оборудования // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 26-34 URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>

Введение

При производстве различных препаратов на одной производственной линии неотъемлемой частью фармацевтического производства является очистка промышленного оборудования при замене препарата и определение следовых количеств производимых продуктов на его поверхности и в смывных водах. При этом метод определения должен быть по возможности экспрессным и простым, для того, чтобы определение можно было произвести непосредственно в зоне производства, и чтобы длительная пробоподготовка не тормозила производственный процесс. Поэтому УФ-спектрометрия является предпочтительным методом анализа смывных вод.

Клопидогрел (название ИЮПАК: (+)-(S)-метил-2-(2-хлорфенил)-2-(6,7-дигидротиено[3,2-с]пиридин-5(4H)-ил)ацетат), номер CAS 113665-84-2) является антиагрегатным препаратом, используемым для предотвращения сердечных заболеваний и инсульта у лиц с высоким риском, а также, вместе с аспирином,



при сердечных приступах и после установки стента коронарной артерии. Он включен в список важнейших медицинских препаратов ВОЗ. Метамизол натрия (название ИЮПАК: натриевая соль ((2,3-дигидро-1,5-диметил-3-оксо-2-фенил-1Н-пиразол-4-ил)-метиламино)-метансульфоновой кислоты, номер CAS 68-89-3) – болеутоляющее, спазмолитическое и жаропонижающее средство, один из сильнейших неопиоидных анальгетиков. Оба препарата выпускаются в России несколькими десятками фармацевтических предприятий в промышленных масштабах, поэтому разработка метода анализа смывных вод, содержащих их следовые количества, является важной практической задачей.

Существующие спектрофотометрические методы анализа клопидогрела собраны в табл. 1. УФ-спектр клопидогрела показан на рис. 1.

Таблица 1. Обзор спектрофотометрических методов анализа клопидогрела

Среда	Реагенты	Длина волны	Линейность, мг/л	ОП, %	ОСО, %	Ссылка
Ацетонитрил	Нет	220, 270, 274, 278	4 – 37	0,9	0,5	[1]
Ацетонитрил	Нет	218, 229	5 – 38	0,9	0,5	[1]
Ацетонитрил	Нет	210, 225	5 – 38	1,2	0,8	[1]
Метанол	Нет	203	10 – 26	2,9	4,1	[2]
Вода	0,1 М HCl	271	42 – 336	1,3	1,9	[3]
Вода	0,1 М HCl	280	42 – 336	2,5	0,8	[3]
Вода	0,1 М HCl	269	42 – 336	0,5	1,2	[3]
Вода	0,1 М HCl	276	42 – 336	0,5	1,2	[3]
Метанол + диоксан	2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон	450	5 – 35	1,5	1,3	[4]
Метанол	Лимонная кислота, уксусный ангидрид	560	10 – 20	1,3	1,2	[4]
Вода	N-бромосукцинимид, сульфаниламид	520	4 – 16	1,8	1,6	[4]
Вода	Fe ³⁺ , 1,10-фенантролин	510	10 – 50	0,4	0,4	[4]
Вода / хлороформ	Оранжевый G	Не указана	50 – 250	Не указано	Не указано	[5]
Вода / нитробензол	Тиоцианат кобальта	Не указана	100 – 500	Не указано	Не указано	[5]
Метанол + ацетонитрил	Нет	202	1,25 – 25	3,6	3,8	[6]
Вода	0,1 М HCl	222	40 – 70	1,2	0,9	[7, 8]
Этанол + вода / хлороформ	Бромфеноловый синий	407	15 – 80	0,8	0,8	[9]
Этанол + вода / хлороформ	Бромкрезоловый пурпурный	407	25 – 115	0,9	1,0	[9]
Вода	0,1 М HCl	219	10 – 30	1,7	0,5	[10]
Вода / хлороформ	Бромтимоловый синий	440	2,5 – 25	Не указано	Не указано	[11]
Вода / хлороформ	Оранжевый II	490	2,5 – 20	Не указано	Не указано	[11]
Вода / хлороформ	Метанил желтый	410	2,5 – 15	Не указано	Не указано	[11]
Метанол + вода	Нет	217	2,5 – 20	1,1	1,6	[12]
Вода	Ванилин	517	5 – 40	Не указано	Не указано	[13]
Вода	Нет	235	5 – 40	Не указано	Не указано	[13]
Вода	0,1 М HCl	220	25 – 50	0,9	0,5	[14]
Этанол	Нет	218	2 – 12	1,1	0,6	[15]
Вода	Нет	210 – 290	1 – 100	3,8	4,1	Эта работа



Как видно из рисунка, максимумы поглощения при 270 и 276 нм обладают слишком малой абсорбируемостью, поэтому чувствительность прямого спектрофотометрического определения невелика. В ряде работ [1–3, 6, 10, 12–15] для определения используется дифференциальная спектрофотометрия, однако использование органических растворителей или предварительное регулирование pH раствора неприменимо для анализа смывных вод. В других методах [4, 5, 7–9, 11, 13] предлагается использовать реакцию клопидогрела с различными реагентами с образованием окрашенных продуктов, однако это затрудняет и удлиняет анализ.

Существующие спектрофотометрические методы анализа метамизола натрия собраны в табл. 2, а его УФ-спектр показан на рис. 2. Как видно из рисунка, в спектре отсутствуют максимумы поглощения, и прямое спектрофотометрическое определение затруднено, методы дифференциальной спектроскопии [24, 27] малочувствительны, а методы с образованием окрашенных продуктов реакции [16–23, 25, 26, 28, 29] времязатратны.

Таблица 2. Обзор спектрофотометрических методов анализа метамизола натрия.

Среда	Реагенты	Длина волны	Линейность, мг/л	ОП, %	ОСО, %	Ссылка
Вода	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	690	1 – 40	1,9	1,6	[16, 17]
Вода	Pb^{2+} , пирогалловый красный	520	2 – 16	2,9	0,8	[18]
Вода	$(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$	760	0,5 – 80	Не указано	4,0	[19]
Вода	Хромотроповая кислота	575	0,57 – 5,7	1,3	1,7	[20]
Вода	Азотистая кислота	403	32 – 96	0,8	Не указано	[21]
Вода	Fe^{3+}	642	3,5 – 281	4,0	0,8	[22]
Вода	<i>n</i> -диметиламино-бензальдегид	430	10 – 400	1,0	2,2	[23]
Вода	Нет	244	10 – 70	2,0	2,5	[24]
Вода	Нет	285	10 – 70	2,0	3,4	[24]
Вода	Нет	296	10 – 70	2,0	3,2	[24]
Вода	0,05 М H_2SO_4 , 0,025 М Na_2CO_3	236 – 278	80 – 320	1,2	Не указано	[25]
Метанол	Бром	232	40 – 320	3,7	Не указано	[25]
Вода	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	620	155 – 2490	4,7	5,0	[26]
Вода	Нет	258	8 – 40	7,0	8,3	[27]
	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, ализариновый красный	540	16 – 125	4,0	4,0	[28]
Вода	<i>m</i> -толуидин, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	530	0,4 – 10	2,0	0,7	[29]
Вода	Нет	220 – 320	1 – 100	4,2	5,0	Эта работа



В то же время для определения клопидогрела или метамизола натрия в водном растворе можно использовать интегральную спектроскопию. Поэтому целью настоящей работы является разработка интегральных УФ-спектрометрических методов определения клопидогрела и метамизола натрия непосредственно в смывных водах с промышленного оборудования без использования органических растворителей и контроля pH раствора.

Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование. Бисульфат клопидогрела и метамизол натрия приобретены у *Sigma-Aldrich*. Таблетки, содержащие данные вещества, приобретены в местных аптеках. Для моделирования смывов с промышленного оборудования использовались плоские пластинки из стали 12X12H10T. Для взвешивания использовались аналитические весы *Sartorius Cubis MSA 225P-ICE-DI*. Для отбора аликвот использовались различные микропипетки производства *Thermo Fisher Scientific*. Для фотометрических измерений использовался спектрофотометр *Agilent Cary 60*. Вся используемая посуда имела второй класс точности. Вода для приготовления растворов была предварительно очищена системой *Sartorius Arium Pro VF Ultrapure Water*.

Приготовление растворов из фармацевтических субстанций. Градуировочные и рабочие растворы с различными концентрациями готовились из соответствующих фармацевтических субстанций путем растворения соответствующих навесок в дистиллированной воде. Растворы готовились заново ежедневно.

Приготовление растворов из таблеток. Доступные в аптеках таблетки содержат 75 мг клопидогрела. Содержание десяти таблеток тщательно растерто в фарфоровой ступке, собрано в химический стакан и растворено в 800 мл воды, раствор отфильтрован через фильтр с диаметром пор 12 мкм, перенесен в мерную колбу объемом 1000 мл, и его объем доведен до метки водой. Из полученного раствора приготовлены рабочие растворы различных концентраций.

Доступные в аптеках таблетки содержат 500 мг метамизола натрия. Раствор приготовлен аналогичным образом из десяти таблеток, и из него приготовлены рабочие растворы различных концентраций.

Приготовление модельных смывных вод. Аликвоты 10 мл различных рабочих растворов из фармацевтических субстанций или из таблеток клопидогрела или метамизола натрия помещались на плоские пластинки, изготовленные из нержавеющей стали 12X12H10T, и высушивались в вытяжном шкафу. Были подготовлены пробирки, содержащие по 10,0 мл дистиллированной воды. Ватный тампон на проволоке погружался в воду, и с его помощью сухой остаток смывался с пластинок в течение 2 минут. Использованные ватные тампоны погружались в соответствующие пробирки с водой и перемешивались в течение 5 минут. Полученные растворы переносились в мерные колбы объемом 10 мл, и объем раствора доводился до метки водой.

Построение градуировочных графиков. Приготовлены серии градуировочных растворов клопидогрела или метамизола натрия с концентрациями от 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 40, 60, 80 и 100 мг/л. Растворы помещались в кварцевые кюветы с длиной оптического



пути 1 см, и их УФ-спектры записывались в интервале длин волн от 200 до 350 нм с шагом 0,2 нм относительно дистиллированной воды.

Общая процедура определения. Испытуемый раствор помещался в кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см, и его УФ-спектр записывался в интервале длин волн от 200 до 350 нм с шагом 0,2 нм относительно дистиллированной воды.

Обработка результатов эксперимента. Численное интегрирование градуировочных спектров и спектров испытуемых растворов производилось в интервале длин волн от 210 до 290 нм для клопидогрела (см. рис. 1) и от 220 до 320 нм для метамизола натрия (см. рис. 2). Интегрирование производилось при помощи формулы Симпсона. Затем строились градуировочные зависимости площадей под кривыми от концентрации. Зависимость для клопидогрела показана на рис. 1, а для метамизола натрия – на рис. 2. Концентрация клопидогрела или метамизола натрия в испытуемом растворе определялась по построенной градуировочной зависимости.

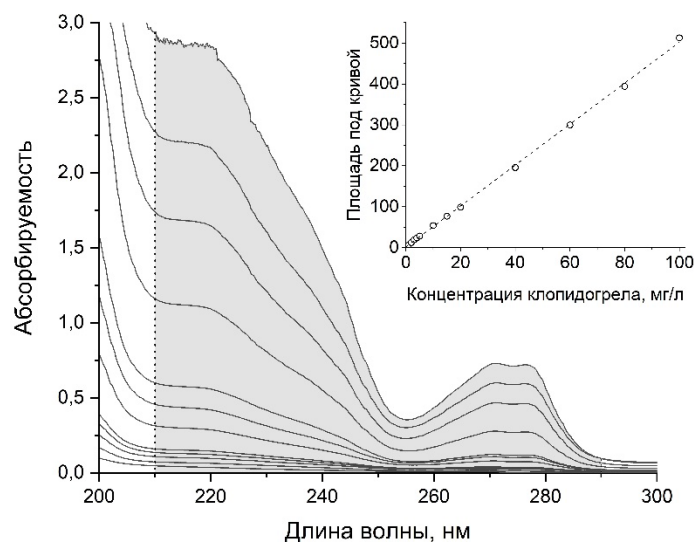


Рис. 1. УФ-спектры водных растворов клопидогрела различных концентраций, интервал вычисления площадей под кривыми и градуировочная зависимость площади под кривой от концентрации клопидогрела

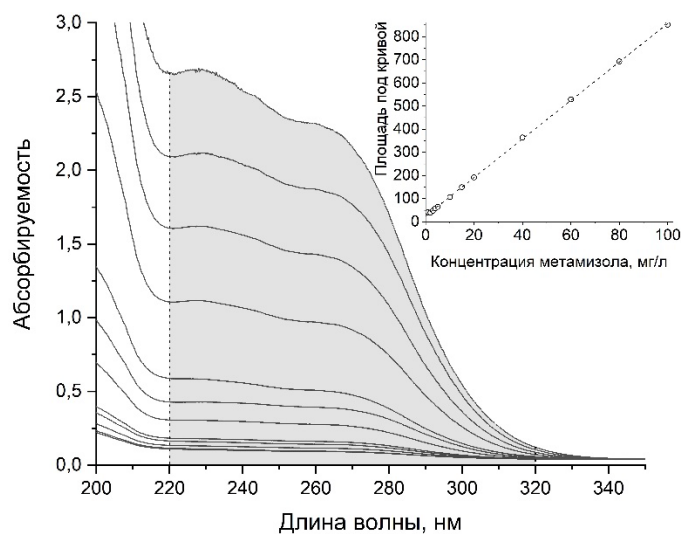


Рис. 2. УФ-спектры водных растворов метамизола натрия различных концентраций, интервал вычисления площадей под кривыми и градуировочная зависимость площади под кривой от концентрации метамизола натрия



Результаты

Аналитические показатели. Аналитические показатели метода определены в соответствии с указаниями Государственной фармакопеи Российской Федерации. Метод проверен на линейность, избирательность, правильность и повторяемость в пределах одного и нескольких дней.

Линейность. Согласно рис. 1 и 2, площади под кривыми УФ-спектров водных растворов клопидогрела и метамизола натрия прямо пропорциональны концентрациям соответствующих веществ в интервале концентраций от 1 до 100 мг/л. При меньших значениях концентраций значения абсорбируемостей растворов становятся сравнимыми с величиной аппаратной погрешности спектрофотометра, а при больших значениях концентраций они начинают превышать 2,5–3 единицы, что также существенно увеличивает погрешность спектрофотометрических измерений. Параметры регрессионной зависимости приведены в таблице 3.

Таблица 3. Параметры регрессионных зависимостей площадей под кривыми от концентраций фармацевтических субстанций

Параметр Определяемое вещество	Значение	
	Клопидогрел	Метамизол натрия
Наклон прямой и его доверительный интервал ($f = 10, p = 95\%$) (л/мг)	$5,00 \pm 0,04$	$8,32 \pm 0,04$
Пересечение и его доверительный интервал ($f = 10, p = 95\%$)	$1,7 \pm 0,1$	26 ± 1
Значение R^2	0,9992	0,9998
Интервал линейности (мг/л)	1 – 100	1 – 100
Предел обнаружения (мг/л)	0,62	0,67
Предел количественного определения (мг/л)	1,89	2,21

Мешающее влияние часто используемых вспомогательных компонентов.

Согласно Государственному реестру лекарственных средств Российской Федерации, обычными вспомогательными компонентами в таблетках, содержащих клопидогрел, являются лактоза, микрокристаллическая целлюлоза, тальк, кросповидон и натриевая соль гликолята крахмала, а в таблетках, содержащих метамизол натрия – сахароза, тальк, крахмал и стеарат магния. Изучено возможное мешающее влияние со стороны этих веществ. Большинство вспомогательных компонентов, кроме лактозы и сахарозы, нерастворимы в воде при комнатной температуре, поэтому после фильтрации раствора не оказывают влияния на УФ-спектры. В свою очередь растворы лактозы и сахарозы в тех количествах, в которых они присутствуют в таблетках, не оказывают мешающего влияния в используемом интервале длин волн 210–320 нм.

Правильность и повторяемость. Приготовлено десять рабочих растворов из фармацевтической субстанции клопидогрела с концентрацией 30 мг/л, десять растворов из таблеток клопидогрела с концентрацией 75 мг/л, десять рабочих растворов из фармацевтической субстанции метамизола натрия с концентрацией 30 мг/л и десять растворов из таблеток метамизола натрия с концентрацией 50 мг/л. Концентрации компонентов растворов вычислены в соответствии с описанной процедурой, определены относительные погрешности и относительные стандартные отклонения. Результаты собраны в табл. 4.



Таблица 4. Правильность и повторяемость метода

Исследуемый раствор	Относительная погрешность, %	Относительное стандартное отклонение в пределах одного дня, %	Относительное стандартное отклонение в пределах нескольких дней, %
Рабочий раствор клопидогрела, 30 мг/л	3,8	4,1	5,4
Раствор клопидогрела из таблеток, 75 мг/л	4,9	4,6	5,8
Рабочий раствор метамизола натрия, 30 мг/л	4,2	5,0	5,7
Раствор метамизола натрия из таблеток, 50 мг/л	5,3	5,9	6,2

Правильность и повторяемость для модельных смывных вод. Приготовлено десять модельных смывов из рабочих растворов из фармацевтической субстанции клопидогрела с концентрацией 30 мг/л, десять модельных смывов из растворов из таблеток клопидогрела с концентрацией 75 мг/л, десять модельных смывов из рабочих растворов из фармацевтической субстанции метамизола натрия с концентрацией 30 мг/л и десять модельных смывов из растворов из таблеток метамизола натрия с концентрацией 50 мг/л. Концентрации компонентов растворов вычислены в соответствии с описанной процедурой, определены относительные погрешности и относительные стандартные отклонения. Результаты собраны в табл. 5.

Таблица 5. Правильность и повторяемость при анализе модельных смывных вод.

Исследуемый раствор	Относительная погрешность, %	Относительное стандартное отклонение, %
Модельный смыв из рабочего раствора клопидогрела, 30 мг/л	8,7	9,3
Модельный смыв из раствора клопидогрела из таблеток, 75 мг/л	10,1	10,6
Модельный смыв из рабочего раствора метамизола натрия, 30 мг/л	7,8	10,1
Модельный смыв из раствора метамизола натрия из таблеток, 50 мг/л	9,2	10,8

Обсуждение

Эксперименты показывают, что предложенные интегральные спектрофотометрические методы пригодны для определения клопидогрела и метамизола натрия в смывных водах с промышленного оборудования. Методы быстрые и простые, не требуют длительной пробоподготовки или сложного оборудования. Широко используемые вспомогательные вещества не оказывают мешающего воздействия. Относительные погрешности и относительные стандартные отклонения при анализе фармацевтических препаратов не превышают 6%, а при анализе модельных смывных вод – 10%. Градуировочные графики зависимостей площадей под кривыми от концентраций сохраняют линейность в широком интервале концентраций от 1 до 100 мг/л. Методы рекомендуются для повседневного анализа клопидогрела и метамизола натрия в смывных водах при промывке промышленного оборудования.



Выводы

Предложены простые интегральные спектрофотометрические методы определения клопидогрела и метамизола натрия в смывных водах с промышленного оборудования. Методы обладают приемлемыми для анализа смывных вод аналитическими показателями, не требуют длительной пробоподготовки и сложного лабораторного оборудования, подходят для повседневного анализа.

Список источников

1. **Zaaza H. E. et al.** Spectrophotometric and spectrodensitometric determination of Clopidogrel Bisulfate with kinetic study of its alkaline degradation // *Talanta*. 2009. Vol. 78. No. 3. P. 874-884. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.12.064.
2. **Antypenko L., Gladysheva S., Vasyuk S.** Development and validation of clopidogrel bisulphate determination in bulk by UV spectrophotometric method // *Scripta Scientifica Pharmaceutica*. 2016. Vol. 3. No. 2. P. 25-30. DOI: 10.14748/ssp.v3i2.1704.
3. **Dermiş S., Aydoğan E.** Rapid and accurate determination of clopidogrel in tablets by using spectrophotometric and chromatographic techniques // *Communications Faculty of Sciences University of Ankara. Series B. Chemistry and Chemical Engineering*. 2009. Vol. 55. No. 1. P. 1-16.
4. **Rao K. M. et al.** Determination of clopidogrel by visible spectrophotometry in pure form and pharmaceutical formulations // *Journal of the Indian Chemical Society*. 2016. Vol. 93. P. 1-8.
5. **Shireesha M., Madhavi L., Tuljarani G.** Spectrophotometric Determination of Clopidogrel in Pharmaceutical Formulations // *Asian Journal of Research in Chemistry*. 2011. Vol. 4. No. 10. P. 1566-1568.
6. **Koçak Ö. F., Kadioğlu Y., Şenol O.** Determination of Clopidogrel in Pharmaceutical Preparation by UV Spectrophotometry and High Performance Liquid Chromatography Methods // *International Journal of Innovative Research and Reviews*. 2020. Vol. 4. No. 1. P. 14-19.
7. **Cholke P. B. et al.** Development and Validation of Spectrophotometric Method for Clopidogrel bisulfate in pure and in film coated tablet dosage form // *Archives of Applied Science Research*. 2012. Vol. 4. No. 1. P. 59-64.
8. **Cholke P. et al.** Development and validation of spectrophotometric method for clopidogrel bisulfate in bulk and formulations // *International Journal of Chemical Sciences*. 2012. Vol. 10. No. 1. P. 449-456.
9. **Mohamed S.H., Issa Y.M., Salim A.I.** Quantitative Determination of Clopidogrel Bisulfate using Validated Spectrophotometric Methods // *Asian Journal of Advances in Research*. 2020. Vol. 3. No. 1. P. 180-190.
10. **Gurav S., Venkatamahesh R.** Development and Validation of Derivative UV-Spectrophotometric Methods for Quantitative Estimation of Clopidogrel in Bulk and Pharmaceutical Dosage Form // *International Journal of ChemTech Research*. 2012. Vol. 4. No. 2. P. 497-501.
11. **Padmalatha M., Prakash K.V.** Extractive Spectrophotometric Determination of Clopidogrel Bisulphite In Pharmaceutical Formulation // *Research Journal of Pharmacy and Technology*. 2009. Vol. 2. No. 4. P. 727-729.
12. **Rajendra V. B. et al.** Spectrophotometric method for the estimation of Clopidogrel bisulphate residue in swab samples // *World Journal of Pharmaceutical Research*. 2012. Vol. 1. No. 3 P. 850-858.
13. **Jane J., Jasminkumar M.V., Prasanth D.** Estimation of Clopidogrel in Bulk and Pharmaceutical Formulations // *Asian Journal of Research in Chemistry*. 2010. Vol. 3. No. 4. P. 1086-1089.
14. **Gurav S. et al.** Spectrophotometric determination of clopidogrel bisulfate in pharmaceutical formulations // *American Journal of PharmTech Research*. 2011. Vol. 1. No. 4. P. 258-263.
15. **Thejomoorthy K. et al.** Method Development and Validation for the Quantification of Clopidogrel Bisulphate in Bulk and its Dosage form // *International Journal of Pharma Research and Health Sciences*. 2019. Vol. 7. No. 1. P. 2882-2885. DOI: 10.21276/ijprhs.2019.01.04.
16. **Gavat C.C.** Quantitative Analysis Method of Sodium Metamizole in Tablets by Visible (VIS) Spectrophotometry: Spectrophotometric Analysis Method in Visible Range (VIS) // *ScienceOpen Preprints*. 2024. DOI: 10.14293/PR2199.000614.v1.



17. **Chiruță C. et al.** The spectrophotometric analysis method of metamizole from pharmaceutical tablets: investigation of linearity, limit of detection and limit of quantification // *Universitatea de Stiinte Agricole Si Medicina Veterinara Ion Ionescu de la Brad Iasi, Seria Horticultura*. 2018. Vol. 61. No. 1. P. 47-52.
18. **Bautista J.A.G. et al.** Indirect catalytic spectrophotometric determination of metamizol following oxidation by lead dioxide immobilized in a polyester resin bed // *Analytical Letters*. 1996. Vol. 29. No. 15. P. 2667-2678. DOI: 10.1080/00032719608002271.
19. **Al-Shwaiyat M. et al.** Sequential injection spectrophotometric determination of analgine in pharmaceutical formulations using 18-molybdo-2-phosphate heteropoly anion as chromogenic reagent // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія «Хімія»*. 2013. №. 2. Вип. 19. С. 7-18. DOI: 10.15421/081301.
20. **Sakiara K.A. et al.** Spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical preparations by using chromotropic acid // *Il Farmaco*. 1999. Vol. 54. No. 9. P. 629-635. DOI: 10.1016/S0014-827X(99)00073-7.
21. **Abdine H., Soliman S.A., Morcos M.G.** Colorimetric determination of dipyrone // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 1973. Vol. 62. No. 11. P. 1834-1836. DOI: 10.1002/jps.2600621121.
22. **Suarez W.T. et al.** Flow injection spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations using Fe (III) as reagent // *Analytical Letters*. 2011. Vol. 44. No. 1-3. P. 340-348. DOI: 10.1080/00032719.2010.500777.
23. **Lima J. L. F. C. et al.** Multi-pumping flow system for the spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical preparations // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical analysis*. 2003. Vol. 32. No. 4-5. P. 1011-1017. DOI: 10.1016/S0731-7085(03)00203-6.
24. **da Costa Lopes F.C. et al.** Development and validation of methods using derivative spectro-photometry for determination of dipyrone in pharmaceutical formulations // *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2018. Vol. 9. No. 6. P. 2201-2210. DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.9(6).2201-10.
25. **Abdel-Hadyá Elsayed M. et al.** Application of difference spectrophotometry to the determination of dipyrone // *Analyst*. 1979. Vol. 104. No. 1239. P. 568-572.
26. **Marcolino-Júnior L.H. et al.** Flow-injection spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations using ammonium molybdate as chromogenic reagent // *Analytical Letters*. 2005. Vol. 38. No. 14. P. 2315-2326. DOI: 10.1080/15265160500316351.
27. **Ribeiro P. C. et al.** Determination of dipirone 500 mg by spectrophotometry of molecular absorption-UV, marketed in drugs // *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*. 2019. Vol. 6. No. 6. P. 720-724. DOI: 10.22161/ijaers.6.6.83.
28. **Bonifácio V., Filho O., Marcolino-Júnior L.** Flow-injection spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations using a solid-phase reactor with copper (II) phosphate // *Central European Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 11. No. 11. P. 1830-1836. DOI: 10.2478/s11532-013-0312-6.
29. **Salih E.S., Al-Sharook M.M.** Spectrophotometric Assay of Dipyrone in Pharmaceutical Preparations Via Oxidative Coupling Reaction with *m*-Toluidine and Potassium Hexacyanoferrate (III) // *Journal of Education and Science*. 2008. Vol. 21. No. 2. P. 28-38. DOI: 10.33899/edusj.2008.51237.

Поступила в редакцию 27.08.2024

Одобрена после рецензирования 19.09.2024

Принята к опубликованию 23.09.2024



Научная статья

УДК 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-35-42

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА НА ВЫХОД КАРБОНИЗАТА

Р. Ю. Ковалев

Родион Юрьевич Ковалев, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник
Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия,
kovaleviuhm@yandex.ru

Ключевые слова:

n-толуидин, малеиновый ангидрид, (2z)-4-(метиланилино)-4-оксобут-2-еновая кислота, ИК- и ЯМР¹H-спектроскопия, потенциометрическое титрование, метрологические характеристики

Аннотация.

Каменноугольный пек – остаток разгонки каменноугольной смолы, который имеет широкое применение в качестве связующего в производстве электродов и анодной массы. Научный и прикладной интерес представляет получение пековых карбонизатов и разработка методик для повышения значения его выхода. В данной работе проведены эксперименты по термообработке в окислительной среде среднетемпературного электродного пекка категории БсТ_p = 71,5 °С (АО «Алтай-Кокс»). Процесс термообработки пекка происходил в реакторе объемом 5,6 л, который нагревался с помощью встроенной электронагревательной системы. Для усиления роста Т_p во время термообработки продукты из газовой фазы откачивались насосом из реактора в сборник, где конденсировались. Термообработка происходила при Т > 400 °С с термоокислением пекка, так и откачкой дистиллятов. Окислительная среда создавалась путем подачи воздуха компрессором к расплавленному пекку. Процесс подачи воздуха происходил при достижении температуры выдержки, которая задавалась терморегулятором. Определены выходы продуктов термоокисления. Также определены температуры размягчения Т_p и выходы летучих Х для полученных продуктов. Получены пекки с Т_p = 140 °С и 158 °С. Также данная термообработка существенно снижала выход летучих веществ в конечных продуктах. Термообработанные пекки карбонизировались при Т = 650 °С и Т = 850 °С, определены выходы карбонизата. Также карбонизация проходила при дополнительных выдержках при 450 °С и 650 °С. Установлено, что термообработка увеличивала выход карбонизата на 10%. Выдержки при 450 °С и 650 °С также количественно увеличивали выход карбонизата.

Для цитирования:

Ковалев Р.Ю. Исследование влияния термообработки среднетемпературного электродного пекка на выход карбонизата // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 35-42
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>



Введение

Каменноугольный пек (КП) – остаток разгонки каменноугольной смолы на фракции: легкая фракция ($T < 170$ °С); фенольная фракция ($T = 170–210$ °С); нафталиновая фракция ($T = 210–230$ °С); поглотительная фракция ($T = 230–270$ °С); антраценовая фракция ($270–360$ °С); каменноугольный пек ($T < 360$ °С). Пек – многокомпонентная структура, состоящая из следующих фракций: γ -фракция, растворимая в гексане, изооктане; β -фракция, нерастворимая в гексане, но растворимая в толуоле; α -фракция, нерастворимая в толуоле, делится на растворимую в хинолине α_2 -фракцию и нерастворимую в хинолине α_1 -фракцию [1].

Основные продукты карбонизации пеков: мезофазный пек ($400–450$ °С) [2-6]; пековый полукокс ($450–800$ °С) [3, 7] и пековый кокс (> 800 °С) [4, 6].

Мезофазные пеки (МП) имеют широкое применение в получении игольчатого кокса [4, 6] и углеродных волокон [8-10]. Также МП могут применяться в получении:

- конструкционных материалов [11];
- пеноуглерода [12-13];
- электрода в литийионном аккумуляторе [14].

Из более ранних работ известно, что полноценный МП получают путем низкотемпературной карбонизации (НТК) как каменноугольных пеков [1-5], так и синтетических пеков [10, 15], нефтяных пеков [6, 11, 16] и нефтекаменноугольных пеков [17].

В большинстве зарубежных работ НТК проводилась путем нагрева [2, 5, 10] или термостатирования пека, либо другого углеводородного сырья [3-6, 15-17] в интервале температур $400–450$ °С. Установлено, что процессы формирования мезофазы в пеках заканчиваются при температуре 540 °С [18].

В работе [19] анизотропные полукоксы получали нагревом до 500 °С в атмосфере аргона и выдержке при данной температуре в течение 1 часа. В работе [20] каменноугольный пек модифицировали полиэтиленгликолем с добавлением катализатора в виде *p*-толуолсульфокислоты, при термообработке ($T = 800$ °С) данной модификации получали пековый полукокс. В работе [21] полукоксы получались термообработкой при температуре до 470 °С в течение 4 часов.

В работе [22] показано, что в результате карбонизации пека и пека с добавками пенографита при $800–900$ °С получают материалы, рентгеноструктурные характеристики которых близки к графитовым характеристикам. В работе [23] при карбонизации электродного пека категории $T = 900$ °С определен выход карбонизата – 64%. Выход карбонизата – 60-64% был при термообработке пека при $T = 900$ °С. С выдержками по 1 ч при $320, 400, 450, 500$ и 600 °С выход карбонизата составлял величину 60-64% и выход карбонизата 50-53% при той же конечной температуре, но с выдержками по 1 ч при 320 °С и 3 ч при 600 °С [24].

При карбонизации пеков путем нагрева при температурах выше 300 °С происходит рост α_1 -фракции в пеке согласно [25-26], при температурах $400–500$ °С происходят мезофазные превращения согласно работам [2-3, 10], в данном температурном интервале может происходить усиленный рост α_1 -фракции согласно результатам работы [10], при температурах выше 500 °С происходят процессы полукоксования и коксования



пеков [3, 4, 19]. Из вышесказанного можно предположить, что α_1 -фракция может играть большую роль при карбонизации пеков и количественно увеличивать его выход.

Согласно работам [27, 28] при карбонизации преобладают реакции дегидрогенизационной полимеризации с последующей дегидроциклизацией. В результате этих реакций происходит сшивание, которое в конечном итоге приводит к образованию кокса. Это совпадает с данными, полученными в работе [29], где установлено, что пековый кокс или карбонизат является конечным продуктом реакций полимеризации, проходящих при $T > 500$ °С.

Особый интерес представляет установление влияния термообработки пека в температурном интервале ($T = 400$ – 500 °С) низкотемпературной карбонизации на выход карбонизата ($T = 850$ °С). В данной работе проводили эксперимент по установлению влияния термообработки среднетемпературного каменноугольного пека категории Б на выход карбонизата. Вышесказанное и определяет новизну данной работы.

Цель работы: установить влияние предварительной термообработки среднетемпературного электродного пека в окислительной среде при $T > 400$ °С на выход пекового карбонизата.

Основная часть

В качестве исходного сырья использовали среднетемпературный электродный пек категории Б (АО «Алтай-Кокс»). Выбранный пек имел следующие характеристики: температура размягчения $T_p = 71,5$ °С, выход летучих веществ $X = 61,1\%$, зольность = $0,2\%$, содержание нерастворимых в толуоле веществ $\alpha = 25,8\%$, содержание нерастворимых в хинолине веществ $\alpha_1 = 4,5\%$.

На рис. 1 представлена схема термообработки пека в окислительной среде.

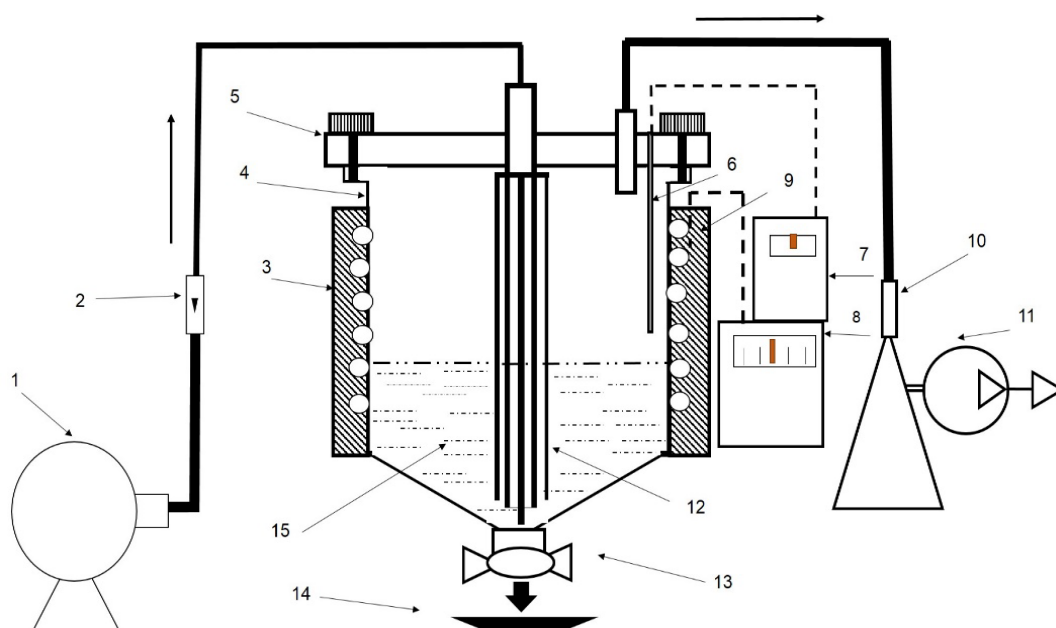


Рис. 1. Схема установки термообработки пеков в окислительной среде:

1 – компрессор; 2 – ротаметр; 3 – электронагрев; 4 – реактор; 5 – крышка реактора; 6 – термопара для измерения температуры в реакторе; 7 – вторичный прибор; 8 – терморегулятор; 9 – термопара для измерения температуры нагрева; 10 – колба Бунзена; 11 – насос; 12 – узел подачи воздуха состоящий из 6 трубок диаметром 3 мм; 13 – сливной вентиль; 14 – противовес; 15 – пек.



Навеска пека массой 100 г. загружалась в реактор (4) из нержавеющей стали объемом 5,6 л, который закрывался металлической крышкой (5). Крышка реактора крепилась плотно к корпусу винтами. Нагрев пека в реакторе осуществлялся с помощью электронагревательной системы (3), температура в реакторе повышалась до заданного значения на терморегуляторе (8). Измерение температуры в реакторе происходило с помощью термопары (6), показания которой отображались на вторичном приборе (7). Для перемешивания пека до однородной массы подавался компрессором воздух, который поступал через узел подачи газа (12), состоящего из шести трубок диаметром 3 мм, вглубь объема расплавленного пека. Компрессор и насос включались в процессе термостатирования при заданной температуре. Откачка насосом легких компонентов пека требовалась для усиления роста T_p . Максимальная скорость расхода воздуха (30 л/ч) задавалась ротаметром (2). Под действием воздуха продукты из газовой фазы выходили из реактора через трубу в крышке реактора и с помощью насоса (11) перемещались в приемник в виде колбы Бунзена (10). После проведения эксперимента пек через сливной вентиль (13) сливался в противень из нержавеющей стали (14).

Электронагревательная система (3), терморегулирующий (термопара 9 и терморегулятор 8) и термоизмерительный блок (термопара 6 и вторичный прибор 7) установки позволяют проводить термообработку пека путем нагрева и термостатирования в интервале температур 400-500 °С.

Подача воздуха именно при заданном температурном режиме требуется для исключения реакций, проходящих в интервале температур 260-400 °С, приводящих к резкому увеличению α_2 и α_1 в пеке [30-31], и для использования воздуха с целью создания более экономичной окислительной среды низкотемпературной карбонизации. Выбранная оптимальная скорость расхода воздуха (30 л/ч) требовалась для обеспечения эффективного перемешивания расплавленного пека до получения однородного продукта, но с уменьшением возможности увеличения числа термоокислительных реакций в пеке. То есть пек термостатировался с обработкой воздухом, под действием которого происходило усиление отгона дистиллятов из реактора с откачкой их с помощью насоса в приемник. Для термообработанных пеков измеряли температуру размягчения T_p методом «Кольцо и стержень» согласно ГОСТ 9950-2020, выход летучих веществ X измерялся согласно ГОСТ 9951-2023. Зольность измеряли по ГОСТ 7846-73.

Термообработанные пеки (продукты термообработки) карбонизировали в тиглях с притертой крышкой в муфельной печи. Карбонизация происходила в следующих режимах: *режим 1*: нагрев до температуры $T = 850$ °С и выдержка в течение 1 часа; *режим 2*: нагрев до 650 °С и выдержка в течение 1 часа; *режим 3*: нагрев до 450 °С и выдержка в течение 1 часа с дальнейшим нагревом до 850 °С и вторичной выдержкой также в течение 1 часа; *режим 4*: нагрев до 450 °С и выдержкой в течение 1 часа, с дальнейшим нагревом до 650 °С и выдержкой также в течение 1 часа, и нагревом до 850 °С и выдержкой в течение 1 часа. Определялся выход карбонизата K как процентное отношение массы полученного карбонизата к массе пека. Откачанные жидкие дистилляты представляли вязкую жидкость темно-коричневого цвета и полностью растворялись в хлороформе.



В табл. 1 представлены условия термообработки пека категории Б.

Таблица 1. Условия термообработки каменноугольного пека Б

Наименование	БТО-1	БТО-2
Температура процесса, °С	410	445
Длительность, мин	60	60
Скорость расхода воздуха, л/ч	30	30

Для продуктов (БТО-1 и БТО-2) термообработки среднетемпературного электродного пека категории Б получили значения T_p и X .

В табл. 2 представлены температура размягчения T_p , выход летучих веществ X для исходного пека и пеков после термообработки.

Таблица 2. Значение T_p и изменения выхода летучих веществ X для исходного пека и продуктов термообработки

№	Название	T_p , °С	X , %	Выход пека, %
1	пек Б	71,5	61,1	-----
2	БТО-1	158	36,2	62
3	БТО-2	140	44,1	67

Из табл. 2 видно, что значение X для БТО-2 выше, чем для БТО-1. Это может быть связано с тем, что откачка газообразных продуктов и дистиллятов при получении ПК-2 производилась при более высокой температуре 445 °С, чем при получении ПК-1. По-видимому, при $T > 410$ °С часть дистиллятов ушла в пек, о чем свидетельствует значение выхода пека БТО-2 (67%), которое выше, чем для выхода пека БТО-1 (62%). Зольность пека составляла величину 2%, что было идентично зольности исходного пека.

Для исходного электродного пека категории Б проведена карбонизация путем нагрева и термостатирования в течение 1 часа при 850 °С, выход карбонизата $K = 51\%$. При низкотемпературной карбонизации путем нагрева до 650 °С и выдержке при данной температуре в течение 1 часа выход карбонизата $K = 53,3\%$. В табл. 3 представлены результаты выходов карбонизата для БТО-1 и БТО-2 для разных режимов карбонизации.

Из табл. 3 видно, что значения K для БТО-1 немного выше, чем для БТО-2 для всех режимов карбонизации. Например, для *режима 1* выход карбонизата K (БТО-1) = 62,4%, что выше по значению, чем для БТО-2 (60,4%). Также можно прийти к выводу, что термообработка (при $T > 400$ °С) электродного пека категории Б в окислительной среде повышает значения K для продукта карбонизации при $T = 650$ °С на 14-16%. Также термообработка повышает значение K для продукта карбонизации при $T = 850$ °С на 9-10%. Также из данных по значениям K для режимов карбонизации 3 и 4 видно, что дополнительная выдержка при $T = 450$ °С и 650 °С, повышает значения K . Дополнительная выдержка при 450 °С в течение 1 часа (*режим 3*) увеличивает значения K при дальнейшей карбонизации при $T = 850$ °С с 62,4% до 69,3% для БТО-1 и с 60,4% до 65,2% для БТО-2. Двукратная дополнительная выдержка при 450 °С и 650 °С (*режим 4*) увеличивает значения K для БТО-1 (с 62,4% до 72,3%) и БТО-2 (с 60,4% до 68,1%) соответственно.

**Таблица 3.** Выходы карбонизатов при разных режимах карбонизации.

Режим карбонизации		К (БТО-1), %	К (БТО-2), %
1	Режим 1	62,4	60,4
2	Режим 2	69	67
3	Режим 3	69,3	65,2
4	Режим 4	72,3	68,1

Рост выхода карбонизата (табл. 3) может быть связан с тем, что термообработка пека при $T > 400$ °С приводит к заметному увеличению значения α_1 -фракции согласно [10]. Что и увеличивает значение К. Дополнительное термостатирование при 450 °С и 650 °С приводило к заметному повышению значения К. Можно предположить, что дополнительные выдержки увеличивали время протекания химических реакций (полимеризации согласно [27, 29]), что могло увеличить количественно выход карбонизата К. Также дополнительная выдержка при 450 °С могла дополнительно повысить значение α_1 -в пеке согласно [10], что существенно увеличивало значение К.

Для карбонизатов, полученных из БТО-1, определяли выход летучих веществ V^{daf} согласно ГОСТ Р 55660-2013. Для карбонизата, полученного путем карбонизации согласно режиму 1, выход летучих веществ $V^{daf} = 2,87\%$, для карбонизата, полученного согласно режиму 4, выход летучих веществ $V^{daf} = 1,88\%$. Для карбонизата (режим 1) исходного пека категории Б, выход летучих веществ $V^{daf} = 4,01\%$. Можно прийти к заключению, что термообработка в окислительной среде при 410 °С пека, приводит к уменьшению выхода летучих веществ в полученном карбонизате. Сочетание термоокислительной термообработки при 410 °С и многократной выдержки во время карбонизации снижает выход летучих веществ для конечного продукта на 50%. Это улучшает качество получаемого карбонизата.

Выводы

Термическая обработка среднетемпературного электродного пека категории Б в окислительной среде позволяет получать высокотемпературные пеки.

Предварительная термическая термообработка в окислительной среде среднетемпературного электродного пека категории Б повышает значение выхода карбонизата по сравнению со значением для исходного пека.

Предварительная термическая термообработка в окислительной среде среднетемпературного электродного пека категории Б снижает выход летучих веществ для карбонизата по сравнению со значением для исходного пека.

Список источников

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. Москва: Металлургия, 1981. 208 с.
2. Мочалов В.В., Пистрова П.Д., Зайдис Е.Г. Особенности низкотемпературной карбонизации пеков различной степени конденсированности // *Кокс и химия*. 1985. № 1. С. 31-35.
3. Montes-Moránab M.A., Crespoa J.L., Youngb R.J., Garcíaa R., Moinele S.R. Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study // *Fuel Processing Technology*. 2002. V. 77–78. P. 207-212. URL: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00079-6) (дата обращения 06.08.2024).



4. **Lia L., Lina X., Zhanga Y., Daib J., Xua D., Wang Y.** Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and bio-mass tar pitch // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020. V. 150. P. 104889. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104889> (дата обращения 06.08.2024).
5. **Cheng X., Zha Q., Li X., Yang X.** Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene // *Fuel Processing Technology*. 2008. V. 89, I. 12. P. 1436-1441. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.003> (дата обращения 16.08.2024).
6. **Cheng X.L., Zha Q.F., Zhong J.T., Yang X.J.** Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. // *Fuel*. 2009. V. 88. P. 2188-2192. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.006> (дата обращения 16.08.2024).
7. **Svitilova J., Machovic V., Kolar F.** 9,10-bis(chlormethyl)anthracene - Curing agent of coal tar pitch // *Acta Geodyn. Geomater.* 2006. Vol. 3, No. 2 (142). P. 57-62.
8. **Xu H-t., Guo J-g., Li W-l, Li X-k.** The effect of the molecular structure of naphthalene-based mesophase pitch on the properties of carbon fibers derived from it. *New Carbon Mater.* 2023. V. 38, №2. P. 369-377. URL: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(23\)60709-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(23)60709-7) (дата обращения 26.08.2024).
9. **Cao Y., Zang C., Zhang J., Gao F., Liu Y.** High thermal-conductivity mesophase pitch-based graphite fiber with circular cross-section through a spinneret with a Y-shaped spinning hole // *Carbon Trends*. 2023. V. 10. P. 100244. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100244> (дата обращения 06.08.2024).
10. **Yuan G., Xue Z., Cui Z., Westwood A., Dong Z., Cong Y., Zhang J., Zhu H., Li X.** Constructing the Bridge from Isotropic to Anisotropic Pitches for Preparing Pitch-Based Carbon Fibers with Tunable Structures and Properties // *ACS Omega*. 2020. V.5, I. 34. P. 21948-21960. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03226> (дата обращения 04.08.2024).
11. Пат. 2709446 Р.Ф. Способ получения мезофазного пека / **Кондрашева Н К., Бойцова А.А., Строкин С.В.** опубл. 17.12.2019.
12. **Wang Y., Li M., Zhao Z., Xu G.** Preliminary exploration of the mechanism governing the cell structure variation of mesophase coal pitch/carbon black composite carbon foam // *Diamond and Related Materials*. 2023. V. 136. P. 110077. URL: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110077> (дата обращения 03.08.2024).
13. **Hlabathe T., Shiba N., Liu X.** Mesophase pitch derived carbon foams with high compressive strengths and thermal conductivities as cobalt support // *Materials Today Communications*. 2023. V. 35. P. 105537. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105537> (дата обращения 06.08.2024).
14. **Gong X., Lou B., Yu R., Zhang Z., Guo S., Li G., Wu B., Liu D.** Carbonization of mesocarbon microbeads prepared from mesophase pitch with different anisotropic contents and their application in lithium-ion batteries // *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 217. P. 106832. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106832> (дата обращения 26.08.2024).
15. **Alvarez P., Granda M., Sutil J., Santamaría R.I., Ricardo Santamaría, Blanco C., Menéndez R.** A unified process for preparing mesophase and isotropic material from anthracene oil-based pitch // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92, I. 3. P. 421-427. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.10.004> (дата обращения 06.08.2024).
16. **Lou B., Liu D., Qiu Y., Y. Fu, Guo S., Yu R., Gong X., Zhang Z., He X.** Modified effect on properties of mesophase pitch prepared from various two-stage thermo-treatments of FCC decant oil // *Fuel*. 2021. V. 284. P. 119034. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119034> (дата обращения 06.08.2024).
17. **Santamaría R., Blanco C., Granda Ferreira M.** Mesophase development in petroleum and coal-tar pitches and their blends // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2003. V. 68-69: P. 409-424. URL: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00034-2) (дата обращения 16.08.2024).
18. **Тарахно Е.В., Шустиков В.И., Пинтюлин И.Н., Берман Д.Д., Гамазина Г.А., Пырин А.И.** Исследование мезофазных превращений в каменноугольных мягких пеках // *Кокс и химия*. 1992. № 11. С. 25-29.
19. **Lü X.-J., Xu J., Li J., Lai Y.-Q., Liu Y.-X.** Thermal-Treated Pitches as Binders for TiB₂/C Composite Cathodes // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2012.V. 43. P. 219–227. URL: <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0821-x> (дата обращения 06.08.2024).



20. Xie X.-l., Zhao C.-x., Zhang H.-p., Cao Q. The effect of coal-tar pitch modification with polyethylene glycol on its properties and the semi-coke structure derived from it // *Carbon*. 2014. V. 76. P. 473. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.046> (дата обращения 06.08.2024).
21. Kumar R., Jain H., Chaudhary A., Kumari S., Mondal D.P., Srivastava A.K. Thermal conductivity and fire-retardant response in graphite foam made from coal tar pitch derived semi coke. // *Composites Part B: Engineering*. 2019. 172. P. 121–130. URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.036> (дата обращения 06.08.2024).
22. Хохлова Г. П., Барнаков Ч. Н., Малышева В. Ю., Попова А.Н. Влияние режима термообработки на каталитическую графитацию каменноугольного пека // *Химия твердого топлива*. 2015 № 2 С. 10-16. URL: <https://doi.org/10.7868/S002311771502005X> (дата обращения 06.08.2024).
23. Хохлова Г. П., Малышева В. Ю., Барнаков Ч. Н., Попова А.Н., Исмагилов З.Р. Влияние природы и количества катализатора на фазовую структуру углеродного полученного низкотемпературной каталитической графитизации каменноугольного пека // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2013. № 5, 99. С. 21-24.
24. Хохлова Г. П., Барнаков Ч. Н., Хицова Л. М., Малышева В.Ю., Исмагилов З.Р. Особенности термопревращения каменноугольного пека в условиях низкотемпературной каталитической графитации при разных режимах термообработки // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2014 № 1, 101. С. 89-94.
25. Twigg A.N. Relationship between chemical structure and secondary quinoline insoluble formation in electrode binder pitches // *Fuel*. 1987. V. 66, Issue 11. P. 1540-1543. URL: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90015-9) (дата обращения 06.08.2024).
26. Гайсаров М.Г., Мальцев Л.Д., Мочалов В.В. О природе α_1 -фракции пека и ее влиянии на качество углеродистых изделий // *Кокс и химия*. 1981. № 10. С. 37-39.
27. Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F. Introduction to Carbon Technologies. Alicante: Universidad de Alicante, 1997. P. 669.
28. Zander. M. Die Chemie der Pyrolyse von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gas- und Flüssigphase // *Erdöl-Erdgas-Kohle*. 1989. V. 105. P. 373.
29. Lewis I. Chemistry of carbonization // *Carbon*. 1982. V. 20. P. 519-529. URL: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90089-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90089-6) (дата обращения 06.08.2024).
30. Сидоров О.Ф., Селезнев А.Н. Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков // *Российский химический журнал*. 2006. V. 1, l. 1. P. 16-24.
31. Ковалев Р. Ю., Гаврилюк О. М., Никитин А. П., Исмагилов З. Р. Исследование термоокислительной обработки электродного каменноугольного пека // *Кокс и химия*. 2023. № 7. С. 14-18. URL: https://doi.org/14-18.10.52351/00232815_2023_07_14 (дата обращения 06.08.2024).

Поступила в редакцию 02.08.2024

Одобрена после рецензирования 19.09.2024

Принята к опубликованию 23.09.2024



Научная статья

УДК 579.63

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-43-50

ОЦЕНКА БИОДЕСТРУКЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ И ФЕНОЛА В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКАХ МИКРОМИЦЕТАМИ

П. Н. Бондарь

Полина Николаевна Бондарь, кандидат биологических наук, доцент

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

polina8484@mail.ru

Ключевые слова: биодеструкция, ароматические нитросоединения, фенолы, грибы рода *Trichoderma*, сточные воды, утилизация, культивирование

Аннотация. В работе проанализированы результаты эксперимента микробиологической утилизации моонитротолуола и фенола в концентрациях 20, 50 и 70 мг/л штаммами грибов рода *Trichoderma*. Выявлено, что все исследуемые штаммы способны расти в присутствии моонитротолуола в качестве единственного источника азотного питания и фенола в качестве единственного источника углерода и энергии, но обладают различной чувствительностью к изменению их концентрации среде. Установлено, что исследуемые штаммы способны подвергать деструкции моонитротолуол и фенол в жидкой среде. Максимальная эффективность биодеструкции моонитротолуола составила 66% с применением штамма *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06», фенола – 95% с применением штамма *Trichoderma harzianum* «М99/5». На основании результатов отобраны перспективные штаммы для биодеструкции моонитротолуола и фенола при поверхностном и глубинном методах культивирования, а также в целях создания биопрепарата на основе грибов рода *Trichoderma* в иммерсионной биотехнологической системе.

Для цитирования:

Бондарь П.Н. Оценка биодеструкции ароматических нитросоединений и фенола в промышленных стоках микромицетами // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 43-50
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>

Введение

Ароматические соединения в настоящее время продолжают занимать определяющее место в химической промышленности. Объем производства этих соединений составляет до нескольких тысяч тонн в год [1].

Ароматические моонитросоединения широко используются в различных отраслях химической промышленности, но главным образом в производстве аминов. Высокая реакционная способность ароматических нитросоединений и аминов позволяет применять их не только для синтеза синтетических красителей, но и в



производстве полиуретанов, ускорителей вулканизации, антиоксидантов для резинотехнических изделий, химических средств защиты растений, фармацевтических препаратов и т.д. Некоторые ароматические нитросоединения используются как душистые вещества [2].

Очистку сточных вод, содержащих, в том числе моонитротолуолы, осуществляют, как правило, двумя методами: химическим и адсорбционным. Химический метод включает восстановление нитрогруппы железными стружками в среде электролита и последующую нейтрализацию кислоты известью. Для разрушения образующихся при этом аминов необходима биологическая очистка. Адсорбционный метод активированным углем позволяет очистить сточные воды, содержащие моонитротолуол до 500 мг/л, до концентрации его 30 мг/л. В процессе адсорбции возникает необходимость нейтрализации кислот известью и десорбции отработавшего угля. Концентрация МНТ в сточных водах, приводящая к гибели рыбы в водоемах, составляет 15-20 мг/л [1, 2]. В связи с этим деградация нитроароматических соединений является актуальной проблемой.

Фенол и его производные активно используются практически во всех областях промышленности: в производстве лаков и красок, синтетических смол, пластификаторов, поверхностно-активных и дубильных веществ, ядохимикатов, стабилизаторов и антисептиков. Вследствие интенсивного использования фенолов фенольные соединения постоянно присутствуют в сточных водах многих предприятий химического профиля, а также коксо- и нефтехимии, целлюлозной и деревообрабатывающей промышленности [4, 5].

Мировое производство фенольных соединений составляет около 50000 т/год. По характеру действия фенол относится к токсическим соединениям. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в воде составляет 0,001 мг/л [6].

В настоящий момент наиболее успешная стратегия борьбы с загрязнениями – использование способности живых организмов осуществлять ассимиляцию и разложение ксенобиотиков [7].

В качестве перспективного способа утилизации таких ароматических соединений как моонитротолуол и фенол в сточных водах признан метод биологической деструкции при помощи высокоэффективных штаммов микроорганизмов-деструкторов. Преимущество использования биологических методов деструкции состоит в том, что микроорганизмы обезвреживают токсичные вещества, не оказывая отрицательного влияния на экосистему и не вызывают появления новых загрязняющих агентов в окружающей среде.

Большинство описанных в литературе микроорганизмов-деструкторов ароматических соединений относятся к различным штаммам бактерий, однако широкое применение грибов рода *Trichoderma* в составе как активного ила, так и биопленки, а также их способность утилизировать широкий набор углеродных субстратов, технологичность, сравнительно высокая скорость роста и низкая токсичность в отношении растений и животных, предполагают возможность использования данных микроорганизмов для биодеструкции ароматических соединений [8-12]. Во многих работах было показано, что грибы рода *Trichoderma* могут быть весьма устойчивы к токсичным промышленным загрязнениям окружающей среды, а также способны



совместно с другими штаммами-деструкторами в виде консорциума повышать эффективность биоразложения ксенобиотиков [13-15].

В работе И.П. Соляниковой [16] с соавторами показана способность штаммов-деструкторов различных ароматических соединений утилизировать нитротолуол в концентрации до 70 мг/л. Данная максимальная концентрация была принята и в настоящей работе.

Целью работы является исследование влияния различных концентраций моонитротолуола и фенола на рост грибов рода *Trichoderma* и подбор активных штаммов для биологической деструкции данных токсикантов при поверхностном и глубинном культивировании.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были отобраны 5 моноспоровых штаммов грибов рода *Trichoderma*, выделенных из почв различных лесорастительных зон Средней Сибири и Республики Тыва, обладающих стабильными культурально-морфологическими признаками и проявившими внеклеточную фенолоксидазную активность: *Trichoderma asperellum* «Mg-6», *Trichoderma asperellum* «ТН-11», *Trichoderma harzianum* «М99/5», *Trichoderma koningii* «ТСГ», *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06».

В качестве исследуемых объектов использовали сточные воды, содержащие моонитротолуол и фенол в концентрациях 20, 50 и 70 мг/л.

Для исследования влияния моонитротолуола и фенола использовалась питательная среда Чапека следующего состава, (г/л): глюкоза – 30,0; NaNO_3 – 2,0; MgSO_4 – 0,5; KCl – 0,5; K_2HPO_4 – 1,0; FeSO_4 – 0,01; агар – 20,0, содержащая моонитротолуол в концентрациях 20, 50 и 70 мг/л вместо азотсодержащего соединения, либо содержащая фенол в концентрациях 20, 50 и 70 мг/л вместо глюкозы. Среду автоклавировали при 0,5 атм. в течение 30 минут. Культивирование осуществляли в термостате при 25–27°C. В качестве контроля использовали культуру, выращенную на среде Чапека без добавления моонитротолуола и фенола.

Концентрацию моонитротолуола в среде до и после культивирования определяли хроматографическим методом с помощью жидкостного хроматографа «Миличром-2» [1].

Концентрацию фенола до и после культивирования проводили фотометрическим методом [17]. Метод основан на образовании оранжево-желтого комплекса фенола с пара-нитроанилином в щелочной среде. Аликвотную часть анализируемой сточной воды объемом, не превышающим 5 мл, переносили в колбу вместимостью 25 мл, добавляли 1 мл диазотированного раствора пара-нитроанилина и доводили до метки поглотительным раствором (натрий углекислый, раствор 8 г/л). Диазотированный пара-нитроанилин готовился следующим образом: навеску 0,01 г паранитроанилина растворяют в смеси 10 мл дистиллированной воды и 2,5 мл соляной кислоты. К образовавшемуся раствору прибавляют 2,5 мл раствора натрия азотистокислого и через несколько минут раствор разбавляют водой до 50 мл. Раствор готовят в день проведения анализа. Оптическую плотность определяли при длине волны $\lambda = 440$ нм в кювете с рабочей длиной $\lambda = 20$ мм, относительно холостой пробы. Все исследования проводили в трех повторностях.



Основная часть

Грибы рода *Trichoderma* обладают высокой видо- и штаммоспецифичностью, поэтому для разработки основ использования их в целях биодеструкции ароматических соединений необходимо провести скрининг по чувствительности к изменению содержания токсических компонентов в среде [18].

Для первоначальной оценки возможности роста грибов рода *Trichoderma* в присутствии различных концентраций моонитротолуола и фенола использовали поверхностное культивирование. При поверхностном методе культура растет на поверхности твердой увлажненной питательной среды в виде мицелиальной пленки, которая субстратным мицелием всасывает ингредиенты питательной среды, а воздушным мицелием формирует репродуктивные органы. Этот способ культивирования обеспечивает полный цикл развития гриба, но является более медленным процессом из-за интрагифального транспорта питательных веществ от субстратного мицелия к растущим терминальным клеткам воздушного мицелия [19]. Споры гриба наносили уколом в среду петлей в центр чашки Петри. Результаты снимали на 7 сутки.

Проведенные исследования по влиянию моонитротолуола в качестве единственного источника азотного питания на рост штаммов *Trichoderma* в условиях поверхностного культивирования показали, что они обладают различной чувствительностью к изменению его концентрации в среде. Так, при концентрации МНТ в среде 20 мг/л и 50 мг/л наибольшая продуктивность была отмечена у штаммов *Trichoderma asperellum* «М99/5» и *Trichoderma koningii* «ТСГ», а при 70 мг/л – у *Trichoderma koningii* «ТСГ».

Аналогичные результаты были получены и в случае влияния фенола как единственного источника углерода и энергии: при концентрации его в среде 20 мг/л и 50 мг/л наибольшая продуктивность была отмечена у штаммов *Trichoderma asperellum* «М99/5», *Trichoderma koningii* «ТСГ» и *Trichoderma asperellum* «ТН-11», а при 70 мг/л максимальную продуктивность так же показал штамм *Trichoderma koningii* «ТСГ».

При этом высокая концентрация и моонитротолуола, и фенола 70 мг/л ингибировала рост штаммов *Trichoderma harzianum* «Мg-6» и *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06». Отрицательное действие высоких концентраций в случае моонитротолуола было оказано еще на рост штамма *Trichoderma asperellum* «ТН-11», в случае фенола – *Trichoderma asperellum* «М99/5».

Для оценки способности штаммов рода *Trichoderma* разлагать моонитротолуол и фенол использовали глубинное культивирование. Глубинный метод культивирования заключается в выращивании микроорганизмов в жидкой питательной среде при периодическом перемешивании, микробные клетки растут во всем объеме жидкой питательной среды и находятся во взвешенном состоянии. Этот способ обеспечивает возможность интенсивного роста мицелия, накопление продуктов обмена и высокий уровень механизации процесса, но не обеспечивает полного цикла развития мицелиальным грибам, и стадия спороношения в этих условиях у фенотипа слабо выражена или совсем не осуществляется [20]. Для этого использовали питательную среду



Чапека, без добавления агара. После стерилизации колбы с жидкой средой остужали и засеивали штаммами с помощью микробиологической петли. Результаты исследований снимали на 14 сутки.

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что все исследуемые штаммы рода *Trichoderma* в разной степени способны подвергать деструкции моонитротолуол и фенол, содержащиеся в среде.

При добавлении в среду МНТ в концентрации 20 мг/л наибольшую степень деградации проявили штаммы *Trichoderma koningii* «ТСГ», *Trichoderma harzianum* «Mg-6», *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06», которые снизили его концентрации почти вдвое – на 48%, 47%, 41,5% соответственно.

При концентрации МНТ в среде 50 мг/л наибольшее снижение его концентрации проявили штаммы *Trichoderma asperellum* «ТН-11» на 42%, *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06» на 40,6%.

Добавление моонитротолуола в среду в концентрации 70 мг/л показало, что наибольшую степень деградации проявил штамм *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06» – концентрация снизилась на 66%. Штаммы *Trichoderma asperellum* «ТН-11» и *Trichoderma koningii* «ТСГ» так же снизили его концентрацию на 47% и 38% соответственно (рис. 1.).

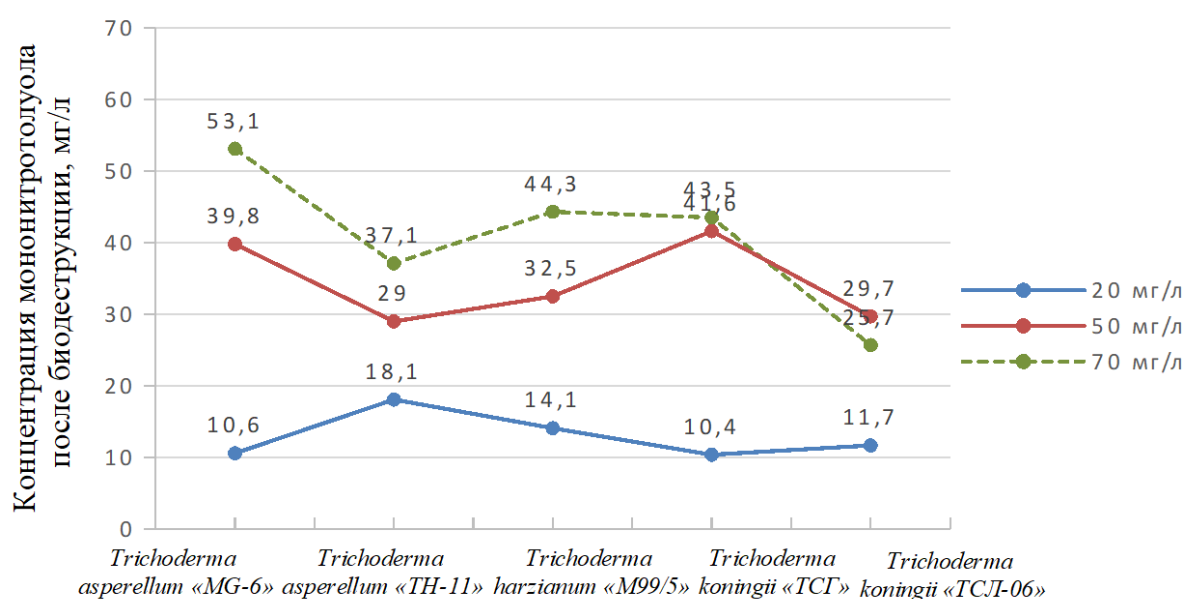


Рис. 1. Результаты биодеструкции моонитротолуола различных концентраций в среде штаммами рода *Trichoderma*

При концентрации фенола в среде 20 мг/л наибольшее снижение его концентрации проявил штамм *Trichoderma harzianum* «M99/5» – концентрация снизилась на 30%. Штаммы *Trichoderma asperellum* «Mg-6» и *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06» снизили концентрацию на 17,5 и 15% соответственно, а штаммы *Trichoderma asperellum* «ТН-11» и *Trichoderma koningii* «ТСГ» – менее чем на 9%.

При содержании фенола в среде 50 мг/л характерна наибольшая, по сравнению с другими начальными концентрациями, эффективность биодеструкции. Так, наблюдалось существенное снижение его концентрации штаммом *Trichoderma harzianum* «M99/5»



на 95,5%, штаммы *Trichoderma asperellum* «Mg-6» и *Trichoderma asperellum* «ТН-11» снизили концентрацию на 46,6 и 42% соответственно, штаммы *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06» и *Trichoderma koningii* «ТСГ» – на 39%.

При концентрации фенола в среде 70 мг/л штаммы *Trichoderma asperellum* «ТН-11», *Trichoderma asperellum* «Mg-6» и *Trichoderma harzianum* «M99/5» снизили его концентрацию на 17,2; 14,3 и 12,9 % соответственно, штаммы *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06» и *Trichoderma koningii* «ТСГ» – на 11,4 % (рис. 2).

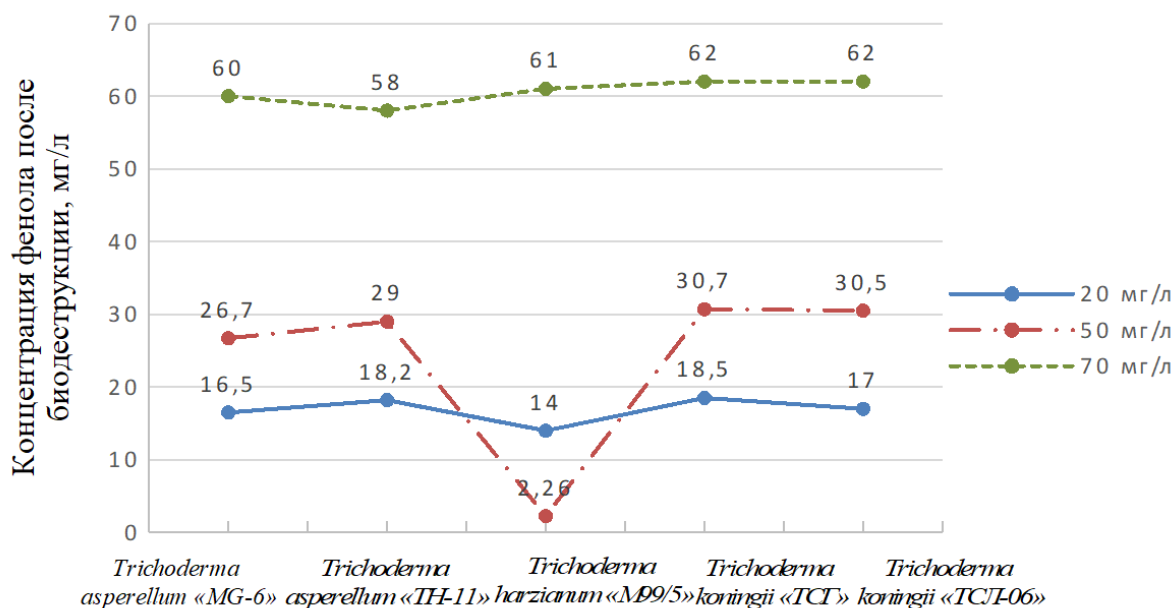


Рис. 2. Результаты биодеструкции фенола различных концентраций в среде штаммами рода *Trichoderma*

Отмечено, что при поверхностном культивировании высокие концентрации ароматических соединений (70 мг/л) оказывали токсическое действие на рост штаммов *Trichoderma harzianum* «Mg-6», *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06», *Trichoderma asperellum* «ТН-11» и *Trichoderma asperellum* «M99/5», но при глубинном культивировании, данные штаммы проявили наибольшую деструкцию токсикантов.

Из всех исследуемых микромицетов штамм *Trichoderma koningii* «ТСГ» проявил наибольшую устойчивость к моонитротолуолу и фенолу в среде, снижения его продуктивности в условиях поверхностного культивирования не наблюдалось при всех концентрациях. Данный штамм оказался единственным способным расти и развиваться в присутствии высокой концентрации 70 мг/л исследуемых химических веществ, однако при глубинном культивировании штамм был менее эффективен.

Выводы и рекомендации

По результатам исследований можно сделать вывод, что грибы рода *Trichoderma* способны расти в присутствии таких токсичных промышленных загрязнений, как моонитротолуол и фенол, но обладают различной чувствительностью к изменению их концентрации среде. Наибольшая продуктивность была отмечена при содержании



ксенобиотиков в пределах 20-50 мг/л. Единственным устойчивым к высокому содержанию загрязнителей в среде оказался штамм *Trichoderma koningii* «ТСГ».

В целях очистки сточных вод, содержащих мононитротолуол и фенол, в условиях поверхностного культивирования для загрязнений до 70 мг/л можно рекомендовать штамм *Trichoderma koningii* «ТСГ», до 50 мг/л – штаммы *Trichoderma asperellum* «ТН-11» и *Trichoderma harzianum* «М99/5».

Грибы рода *Trichoderma* способны подвергать деструкции мононитротолуол и фенол в водах. В условиях глубинного культивирования разложение мононитротолуола под действием микромицетов проходило более интенсивно при высокой его концентрации в среде 70 мг/л, максимальная эффективность составила 66% (штамм *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06»). Максимальная деструкция фенола была при содержании его 50 мг/л и составила 95% (штамм *Trichoderma harzianum* «М99/5»).

В целях создания биопрепарата на основе микромицетов для очистки промышленных стоков от мононитротолуола при совмещении поверхностного и глубинного принципов культивирования в одной иммерсионной биотехнологической системе можно рекомендовать штаммы *Trichoderma koningii* «ТСГ» и *Trichoderma koningii* «ТСЛ-06»; для очистки фенольных вод – *Trichoderma koningii* «ТСГ» и *Trichoderma harzianum* «М99/5».

Список источников

1. Збарский В. Л., Жилин В. Ф. Толуол и его нитропроизводные. 2-е изд., перераб. и существ. доп. - М.: URSS, 2019. 344 с.
2. Сугак Н. Ю. Способы уничтожения взрывчатых материалов. Химическое разложение взрывчатых веществ в кислотной и щелочной средах: учебное пособие. Бийск: Изд-во Алт. гос. тех. ун-та. 2007. 63 с.
3. Путис С. М., Илюшин М. А. Химическая технология энергонасыщенных веществ. Нитрование ароматических углеводородов: учебное пособие для вузов. Санкт Петербург: Лань. 2022. 92 с.
4. Коробов В. В., Жарикова Н. В., Анисимова Л. Г., Ясаков Т. Р., Журенко, Е. Ю., Кусова И. В., Мркушева Т. В. *Bacillus subtilis* В-1742Д – деструктор фенола и 2,4-дихлорфенола // *Известия уфимского научного центра РАН. Биология, биохимия и генетика*. 2011. № 3-4. С. 52-56. URL: http://journal.ufaras.ru/wp-content/uploads/2022/02/izvestiya_3-4_2011.pdf (дата обращения 08.09.2024).
5. Maukonen J. Methodologies for the characterization of microbes in industrial environments: a review // *J. Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2003. V. 52, 1. 6. P. 327–356.
6. Носулич В. Е., Быков А. Г., Кувичкина Т. Н., Макаренко А. А., Решетилов А. Н. Микроорганизмы с фенолодеградирующими свойствами из очистных сооружений // *Известия ТулГУ. Естественные науки*. 2018. Вып. 3, С. 98-103. URL: https://tidings.tsu.tula.ru/tidings/index.php?id=search_a (дата обращения 08.09.2024).
7. Хасаева Ф. М. Аспекты микробных технологий применительно к охране объектов окружающей среды. В кн: Социально-экономические и экологические аспекты развития Прикаспийского региона // *Материалы Международной научно-практической конференции*. Нальчик. 2019. С. 582-585.
8. Коробов В. В., Журенко Е. Ю., Жарикова Н. В., Ясаков Т. Р. Очистка фенолсодержащих сточных вод с применением штамма *Serratia marcescens* МТ9 // *Экология и промышленность России*. 2022. Т. 26. № 2. С. 39-43. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-2-39-43>
9. Хияс В. И. Сафиуллина Л. Ф., Родионов А. А., Зиганшин А. М. Биодegradация 2,4,6 – тринитротолуола гемиаскомицетными дрожжами в условиях непрерывного режима культивирования // *Ученые записки Казанского университета. Естественные науки*. 2010. Т. 152, кн. 4. 179-189 с. URL: https://kpfu.ru/portal/docs/F_1622022005/152_4_est_16.pdf (дата обращения 01.09.2024).



10. **Kulkarni M., Chaudhari A.** Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: An overview // *J. Environmental Management*. 2007. Vol.85 (2). P. 496-512.
11. **Marvin-Sikkema F. D., de Bont J. A. M.** Degradation of nitroaromatic compounds by microorganisms // *Applied Microbiology and Biotechnol.* 1994. Vol. 42. P. 499–507.
12. **Zhang M., Liu G.-h., Song K.** [et al.] Biological treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic–aerobic microbial filters // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 259. P. 876–884.
13. **Самарская Ю.В., Абдрахманова А.С.** Применение консорциума бактерий и грибов при очистке сточных вод нефтеперерабатывающего комплекса // *VII Международная научно-практическая конференция «Безопасность городской среды»*. Омск. 2019. С. 36-40.
14. **Кособринова С.А., Янукевич А.А., Шулькин Л.Л.** Биоремедиация загрязненных водных сред, проблематика и состояние вопроса // *Актуальные проблемы науки и техники*. 2020. С. 16-22.
15. **Жарикова Н. В., Галимзянова Н. Ф., Журенко Е. Ю., Ясаков Т. Р., Коробов В. В., Сагитова А. И., Маркушева Т. В.** Анализ взаимоотношений бактериальных штаммов-деструкторов ксенобиотиков и микромицетов рода *Trichoderma* // *Известия уфимского научного центра РАН. Биология, биохимия и генетика*. 2014. № 1. С. 72-75. URL: http://journal.ufaras.ru/wp-content/uploads/2022/01/izvestiya_1_2014.pdf (дата обращения 08.08.2024).
16. **Соляникова И. П., Баскунов Б. П., Бабошин М. А., Саралов А. И., Головлёва Л. А.** Детоксикация бактериями тринитротолуола в высоких концентрациях // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2012. Т. 48. № 1. С. 27-34. URL: https://www.fbras.ru/wp-content/uploads/2017/07/48_n1_annotation.pdf (дата обращения 08.08.2024).
17. **Большова, Т.А.,** Брыкина Г. Д., Гармаш А. В.; под ред. Ю.А. Золотова. Основы аналитической химии: учеб. для вузов, в 2 кн. – М.: Высш. шк. 2002.
18. **Садыкова В.С.** Экология грибов *Trichoderma* (Pers: Fr) бассейна реки Енисей, их биологические свойства и практическое применение: автореф. дис. доктора биол. наук. 03.02.12. М. 2012. 46 с.
19. **Pérez-Guerra, N. A. Torrado-Agrasar, C. López-Macias and L. Pastrana.** Main characteristics and applications of solid substrate fermentation // *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. 2003. Vol. 2. No 3. P. 343–350.
20. **Verma M. Satinder K. Brar, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, J.R. Valero.** Antagonistic fungi, *Trichoderma* spp.: Panoply of biological control // *Biochemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 37. P. 1–20.

Поступила в редакцию 05.09.2024

Одобрена после рецензирования 19.09.2024

Принята к опубликованию 23.09.2024



Научная статья

УДК 667.62

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-51-57

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ В СОСТАВЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

А. В. Корсаков¹, А. С. Недорубов¹, А. И. Пашков¹, Т. А. Шалыгина¹,
В. Д. Ворончихин¹, В. В. Власов²

Артем Васильевич Корсаков, студент; Артем Сергеевич Недорубов, студент; Андрей Игоревич Пашков, студент; Таисия Александровна Шалыгина, канд. техн. наук, зав. лабораторией; Василий Дмитриевич Ворончихин, кан. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой; Валерий Владимирович Власов, канд. техн. наук, заведующий кафедрой

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, Красноярск, Россия,

vvd-77@mail.ru

²Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

Ключевые слова:

модификация эпоксидных смол, малеиновый ангидрид, ИК-спектроскопия, «гибкий» камень, защитные покрытия

Аннотация. Предложен способ модификации эпоксидной смолы ЭД-20 малеиновым ангидридом, обеспечивающий её функционализацию. Модификация смолы ЭД-20 подтверждена методом ИК-спектроскопии. Смола ЭД-20, модифицированная малеиновым ангидридом, использовалась при изготовлении защитных покрытий типа «гибкий» камень. Предложенный состав полимерной основы покрытия имеет требуемые эксплуатационные свойства и позволяет провести замещение импортной акриловой дисперсии SORBUS.

Для цитирования:

Корсаков А.В., Недорубов А.С., Пашков А.И., Шалыгина Т.А., Ворончихин В.Д., Власов В.В. Исследование модификации эпоксидной смолы малеиновым ангидридом и возможность ее применения в составе защитных покрытий // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 51-57. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>

Введение

«Гибкий» камень – это композиционное трехслойное покрытие, состоящее из армирующей основы (например, из стекловолокна), полимерной композиции и мелких частиц горных осадочных пород (песчаника или мраморной крошки), имитирующее структуру натурального камня [1]. На данный момент «гибкий» камень в большинстве случаев производят с использованием акриловой дисперсии SORBUS [2], которая не в полной мере удовлетворяет требованиям производителей отделочных материалов. Как следствие, возникает необходимость повышать качество используемых материалов при одновременном обеспечении импортозамещения на данный вид материалов.



В связи с этим задачей проводимых исследований было использование акриловой дисперсии Акрэмос 121А (г. Дзержинск, Нижегородская обл.) в качестве полимерной матрицы композиций для создания «гибкого» камня. Выбор данного типа полимерной матрицы для защитных покрытий обусловлен не только химической инертностью и нетоксичностью, но и хорошей адгезионной прочностью с армирующей основой. При этом акриловая матрица хорошо совмещается с другими полимерами, например, эпоксидными смолами [3], что обеспечивает возможность создания смесевых композиций и, как следствие, целенаправленного изменения свойств разрабатываемых защитных покрытий.

Основная часть

В работе в качестве основы полимерной матрицы была использована акриловая дисперсия Акрэмос 121А (г. Дзержинск, Нижегородская обл.). В качестве модификатора, обеспечивающего необходимые эксплуатационные свойства защитной композиции типа «гибкий» камень, использовалась модифицированная эпоксидная смола ЭД-20 (производитель ООО «ЭПОКСИД»). Модификация эпоксидной смолы ЭД-20 осуществлялась малеиновым ангидридом.

Химизм процесса модификации эпоксидных смол малеиновым ангидридом протекает по следующей схеме:

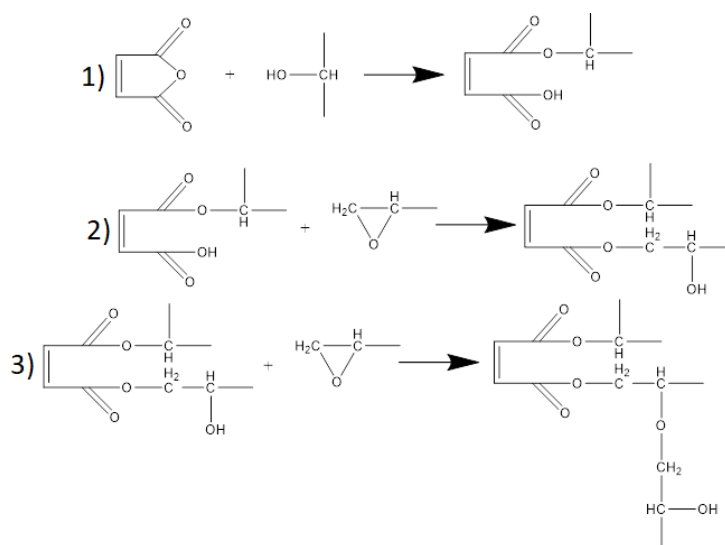


Рис. 1. Механизм модификации эпоксидной смолы малеиновым ангидридом

Модификация эпоксидной смолы начинается с взаимодействия ее гидроксильной группы с молекулой малеинового ангидрида (1). В ходе взаимодействия ангидрида и смолы образуется промежуточное соединение, которое вступает в реакцию с эпоксидными группами (2). Таким образом, молекула малеинового ангидрида скрепляет хвосты молекул эпоксидной смолы. Реакция может протекать и с дальнейшим взаимодействием гидроксильных групп полученного соединения с непрореагировавшими эпоксидными группами (3) с образованием трёхмерного зигзагообразного полимера [1, 4]. Реакция имеет цепной характер. Количество подобных зигзагов ограничивается степенью полимеризации, и конечный продукт содержит в своем составе смесь различных по длине и массе скреплений эпоксидной смолы.



Механизм модификации эпоксидной смолы малеиновым ангидридом подтверждён с помощью метода ИК-спектроскопии. Идентификацию химического состава и структуры композитов на основе PCL и ММТ, а также исследование химических и физических связей проводили с помощью спектрометра ИК-Фурье Nicolet iS10 производства Thermo Scientific (США), используя Smart-приставку iT (Thermo Scientific) с алмазным кристаллом методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Измерения проводились со спектральным разрешением 4 см^{-1} , с усреднением по 32 сканированиям, в интервале $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$.

На рисунках 2 и 3 представлены ИК-спектры эпоксидной смолы ЭД-20 соответственно до и после модификации малеиновым ангидридом.

Совмещение ИК-спектров модифицированной и немодифицированной эпоксидной смолы (рис. 4) показывает образование нового пика 1775 см^{-1} , находящегося в частоте пиков группы $\text{C}=\text{O}$, что подтверждает предположение о строении конечного продукта модификации.

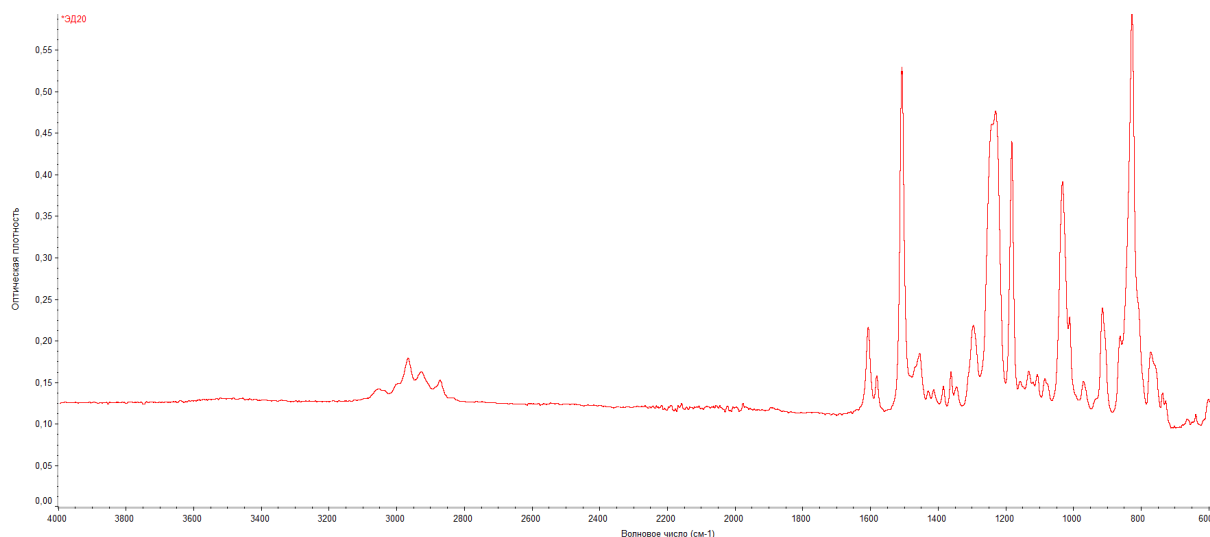


Рис.2. ИК-спектр исходной эпоксидной смолы ЭД-20

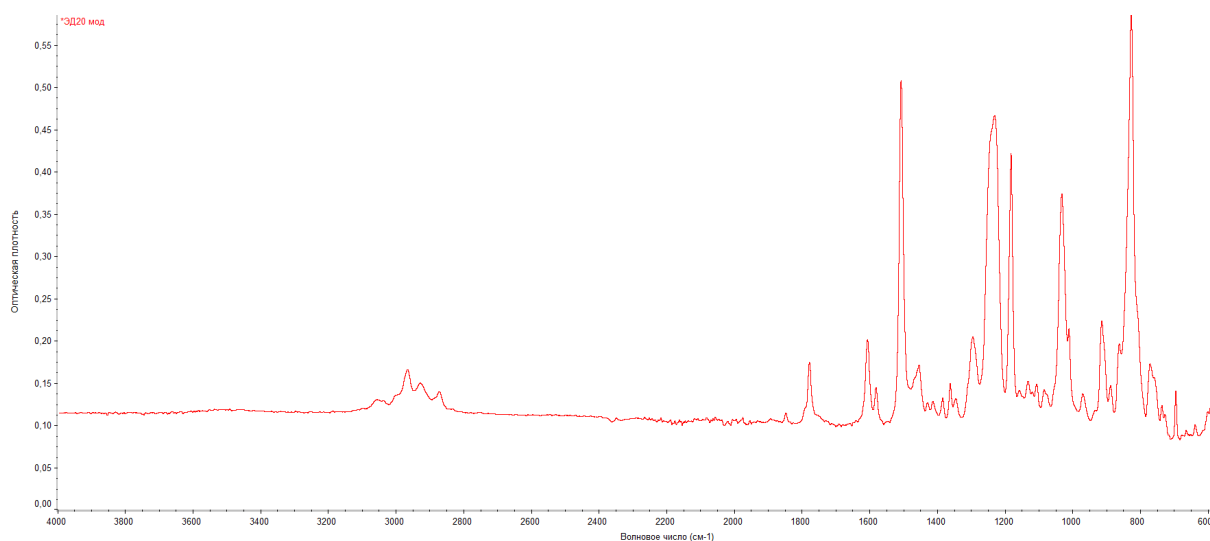


Рис.3. ИК-спектр эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной малеиновым ангидридом

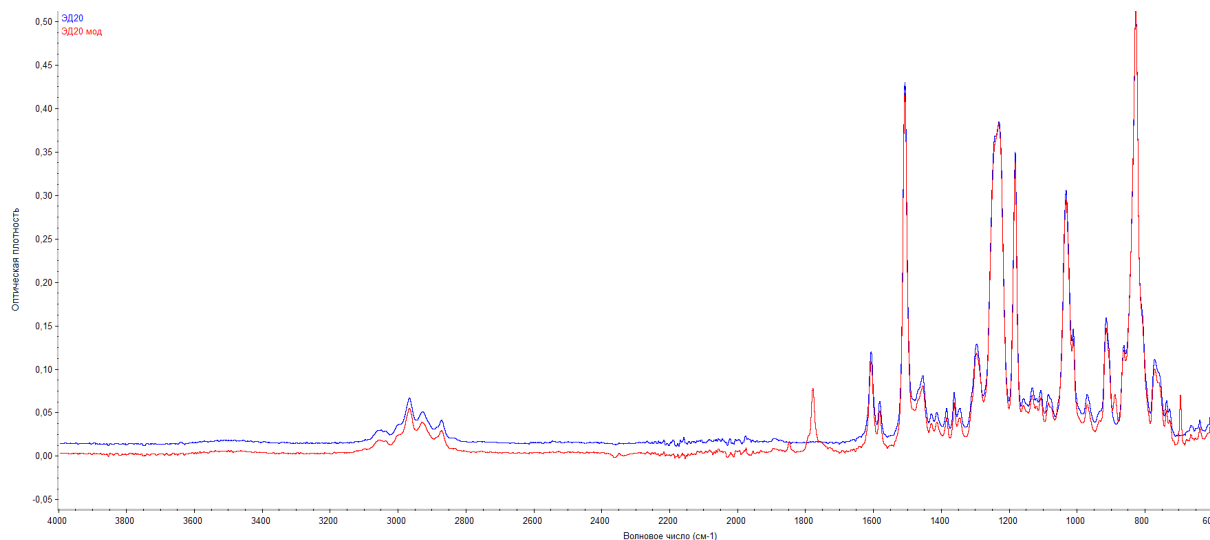


Рис.4. Сравнение ИК-спектров эпоксидной смолы ЭД-20 до и после модификации малеиновым ангидридом

Наличие пика 1848 см^{-1} (рис. 4), соответствующего циклическим ангидридам, связано с тем, что реакция не прошла до полного расходования ангидрида. Однако интенсивность данного пика говорит об удовлетворительном выходе конечного продукта реакции.

Пик $885,5\text{ см}^{-1}$ находится в частоте пиков вне плоскостных деформационных колебаний связи С-Н. Предположительно, это связано со стерическими свойствами макромолекулы.

После продолжительного механического перемешивания компонентов для придания им структуры твердого вещества необходим отвердитель. В качестве отвердителя использовался полиэтиленполиамин (ПЭПА). Отверждение полимерных соединений отвердителем ПЭПА хорошо изучено и описано в литературе [3, 4].

Механизм отверждения модифицированной малеиновым ангидридом эпоксидной смолы ЭД-20 представлен на рисунке 5.

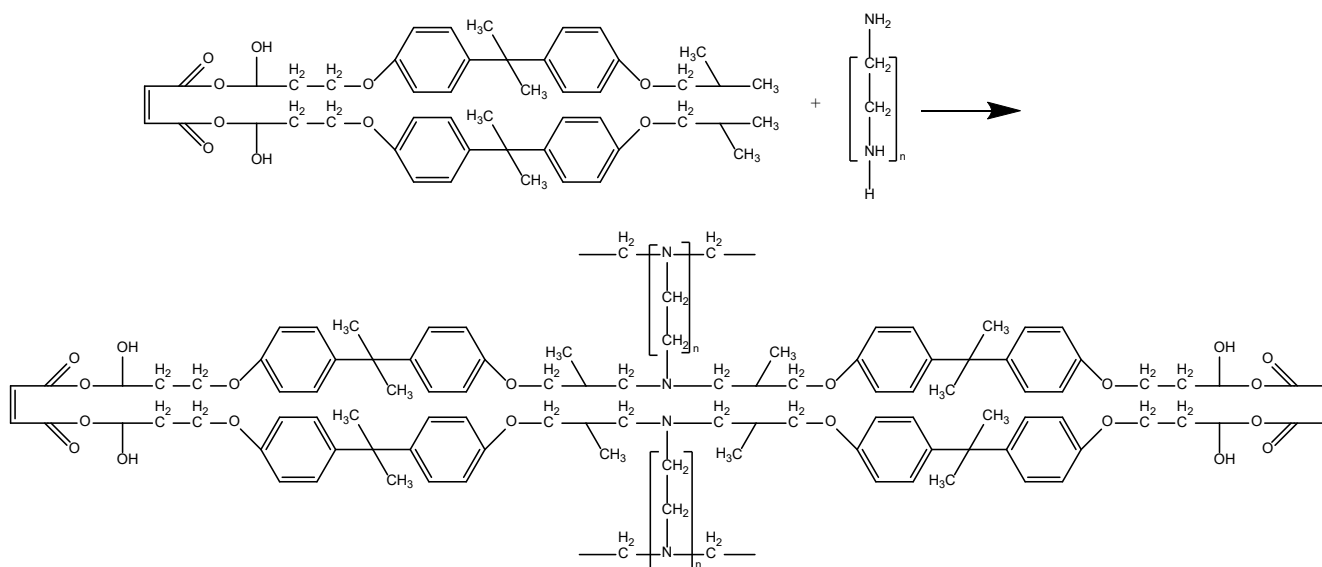


Рис.5. Механизм отверждения модифицированной смолы ЭД-20



Модифицированные малеиновым ангидридом молекулы эпоксидной смолы вступают в реакцию с отвердителем. Реакция осуществляется по полиаминной группе с наращиванием полимерной цепи и сшиванием молекул модифицированной смолы.

Структурная формула конечного полимера при условии обрыва реакции на стадии 2 (рис.1) выглядит следующим образом:

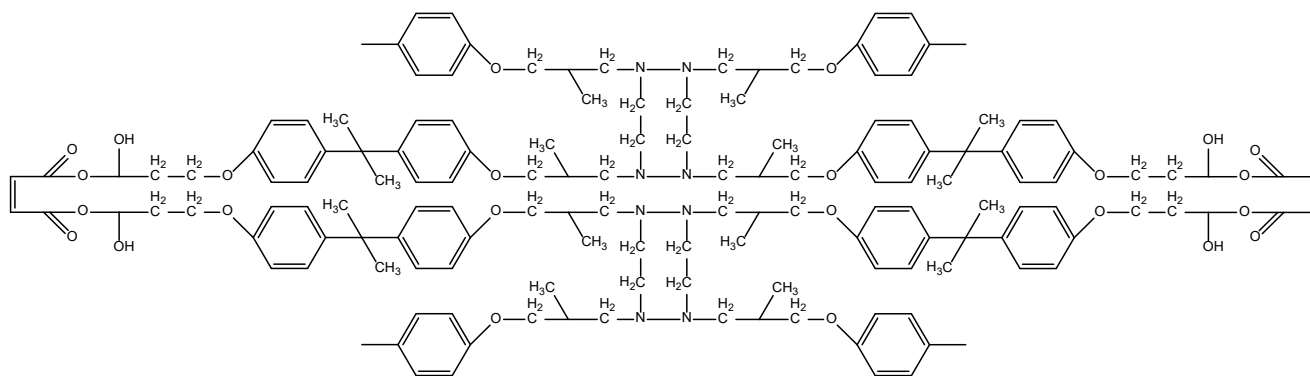


Рис.6. Структурная формула модифицированной смолы ЭД-20 после отверждения

Наличие структурированной компоненты в гетерогенной полимерной матрице [5, 6] повышает её стойкость к воздействию внешних сред и обеспечивает повышение долговечности разрабатываемых покрытий.

Смешение акриловой дисперсии и модифицированной смолы ЭД-20 производилось с использованием высокоскоростной мешалки в течение 30 мин. при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Полученные композиции использовались для изготовления пленок и армированных образцов, моделирующих изделие «гибкий» камень. При этом были получены композиции как содержащие отвердитель (полиэтиленполиамин), так и без отвердителя.

Полимерная композиция после приготовления наносилась на тефлоновую пластину и выдерживались при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение суток. После этого композиция подвергалась визуальному осмотру и подвергалась испытаниям.

При изготовлении армированных образцов в качестве несущей основы использовалась стекловуаль 30 г/м^2 (производитель КНР).

В качестве критериев оценки качества разработанных покровных композиций использовались эластичность покрытия при изгибе на стержне диаметром 5 мм (ГОСТ 6806-2024 [7]) и стойкость к статическому воздействию воды в течение 24 ч. при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (ГОСТ 9.403-2022, метод А [8]).

Полученные свойства оценивались с точки зрения возможного применения в качестве товарного продукта и группировались как хорошие (+), удовлетворительные (\pm) и неудовлетворительные (-). Результаты испытаний представлены в табл. 1 и 2.



Таблица 1. Основные свойства образцов полимерных композиций

Характеристики	Акриловая дисперсия	Композиция акриловый латекс + модифицированная эпоксидная смола ЭД-20(без отвердителя)					Эпоксидная смола ЭД-20 (без отвердителя)	Дисперсия SORBUS
		80/20	70/30	60/40	40/60	20/80		
<i>Без армирования</i>								
Эластичность покрытия при изгибе	+	+	+	+	+	+	+	+
Стойкость к статическому воздействию воды	±	±	-	-	-	-	-	+
<i>Армирование стекловалью</i>								
Эластичность покрытия при изгибе	+	+	+	+	+	+	+	+
Стойкость к статическому воздействию воды	±	±	-	-	-	-	-	+

Таблица 2. Основные свойства образцов полимерных композиций

Характеристики	Акриловая дисперсия	Композиция акриловый латекс + модифицированная эпоксидная смола ЭД-20(с отвердителем)					Эпоксидная смола ЭД-20(с отвердителем)	Дисперсия SORBUS
		80/20	70/30	60/40	40/60	20/80		
<i>Без армирования</i>								
Эластичность покрытия при изгибе	+	+	±	±	±	-	-	+
Стойкость к статическому воздействию воды	±	+	+	±	±	±	+	+
<i>Армированные стекловалью</i>								
Эластичность покрытия при изгибе	+	+	+	±	±	-	-	+
Стойкость к статическому воздействию воды	±	+	+	±	±	±	+	+

Установлено (табл. 1, 2), что модифицированная смола позволяет повысить стойкость композиций на основе акриловой дисперсии к статическому воздействию воды при сохранении эластичности покрытия. Разработанная композиция – акриловый латекс + модифицированная эпоксидная смола ЭД-20 (с отвердителем) – позволяет заменить дисперсию SORBUS при производстве изделий типа «гибкий» камень.



Выводы

Композицией, позволяющей заменить дисперсию SORBUS при производстве изделий типа «гибкий» камень, является состав, содержащий 80 масс. % акриловой дисперсии и 20 масс. % эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной малеиновым ангидридом.

Список источников

1. Гибкий камень. Modern House : [сайт]. URL: <http://mh19.ru/flexstone/> (дата обращения 02.09.2024).
2. Эмульсионные полимеры и промышленные клеи. GENKIM : [сайт]. URL: <https://genkim.com.tr/en/emulsion-polymers-and-industrial-adhesives/> (дата обращения 02.09.2024).
3. Лосев И.П., Тростянская Е.В. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1971. 617 с.
4. Благодравова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970. 248 с.
5. Домниченко Р.Г., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С. Получение совмещенной эпоксидианово-акриловой дисперсии // Вестник ВГУИТ. 2021. С. 278-283. DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-278-283. URL: <https://www.vestnik-vsuet.ru/vguit/article/view/2690/4039> (дата обращения 02.09.2024).
6. Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Анализ стирол-акриловых дисперсий как связующих для красок строительного назначения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2018. № 1. С. 6-11. DOI:10.12737/article_5a5dbd2d492241.03354026.
7. ГОСТ 6806-2024. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности покрытия при изгибе. М.: ФГБУ «Институт стандартизации», 2024. 8 с.
8. ГОСТ 9.403-2022. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей, 2022. 8 с.

Поступила в редакцию 05.09.2024

Одобрена после рецензирования 19.09.2024

Принята к опубликованию 23.09.2024



Научная статья

УДК 547-314

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-58-65

СЕЛЕКТИВНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТЕТРАГИДРОХРОМЕНО[2,3-D]ПИРИМИДИН-2-ОНОВ

Е. С. Макарова, Ж. В. Чиркова, А. М. Урядова, А. С. Карандеева,
Н. А. Богданова

Елена Сергеевна Макарова, кан. хим. наук, старший преподаватель; Жанна Вячеславовна Чиркова, д-р. хим. наук, профессор; Анастасия Михайловна Урядова, аспирант; Алена Сергеевна Карандеева, аспирант; Наталья Андреевна Богданова, магистрант
Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
e-mail: makarovaes@ystu.ru

Ключевые слова:
тетрагидрохромено[2,3-d]пиримидин-2-оны, иодистый метил, ангидрид уксусной кислоты, алкилирование, ацилирование

Аннотация. В данной работе представлены результаты синтеза и характеристики семи новых производных тетрагидрохромено[2,3-d]пиримидин-2-онов, полученных путем селективной модификации гидроксильной группы в положении С-8. Реакции алкилирования и ацилирования были успешно использованы для введения заместителей в молекулу, что позволило получить серию новых гетероциклических соединений с выходами до 94 %. Характеристика полученных соединений проведена методами ЯМР-спектроскопии (^1H и ^{13}C), а также масс-спектрометрии.

Для цитирования:

Макарова Е.С., Чиркова Ж.В., Урядова А.М., Карандеева А.С., Богданова Н.А. Селективная модификация тетрагидрохромено[2,3-d]пиримидин-2-онов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 58-65 URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>

Введение

Хромено[2,3-d]пиримидин-2-оны представляют собой интересную группу гетероциклических соединений, содержащих конденсированное пиридино- и дигидропирановое кольца. Производные хромено[2,3-d]пиримидина привлекают значительное внимание благодаря своему разнообразному спектру биологической активности [1-3]. Эти соединения демонстрируют широкий спектр фармакологических свойств, включая противоопухолевую [4, 5], антимикробную [6], противовоспалительную [7, 8], антибактериальную [9] и антиоксидантную активность [10], что делает их многообещающими кандидатами для разработки новых лекарственных препаратов. В связи с этим, постоянный поиск новых, более эффективных и селективных производных хромено[2,3-d]пиримидина остается актуальной задачей современной медицинской химии.

Одним из наиболее эффективных подходов к модификации структуры и, следовательно, свойств хромено[2,3-d]пиримидинов является введение различных заместителей в их ядро [11, 12]. Наличие различных функциональных групп в молекуле



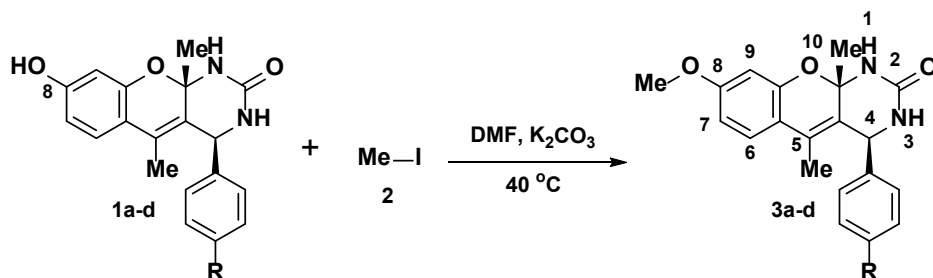
тетрагидрохромено[2,3-d]пиримидин-2-она позволяет проводить целенаправленную модификацию структуры с целью оптимизации фармакологических свойств и снижения токсичности [13]. В частности, модификация гидроксильной группы [14], часто присутствующей в этом классе соединений, является эффективным стратегическим подходом для достижения таких целей. Известно, что изменение электронных и стерических свойств заместителя при гидроксильной группе может существенно влиять на взаимодействие молекулы с биологическими мишенями [15].

Алкилирование и ацилирование представляют собой фундаментальные методы функционализации органических молекул, обусловленные высокой селективностью и простотой реализации, а также позволяющие целенаправленно изменять физико-химические характеристики и биологическую активность соединений. Применение этих реакций к хромено[2,3-d]пиримидинам открывает широкие возможности для создания библиотек производных с разнообразными структурами и потенциально улучшенными фармакологическими профилями [16].

Основная часть

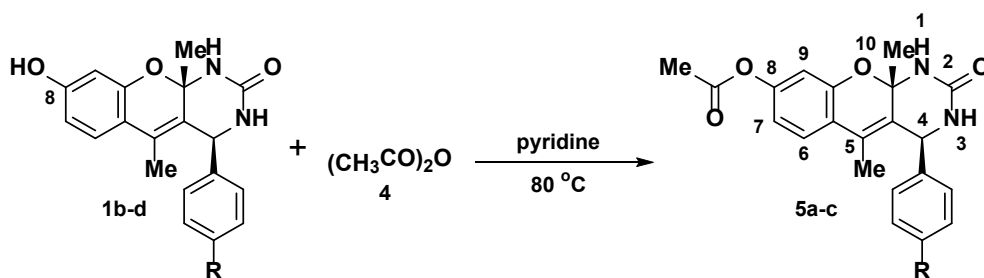
В качестве исходных соединений были использованы тетрагидрохромено[2,3-d]пиримидин-2-оны **1a-d**, синтезированные из продуктов реакции Биджинелли и резорцина по методике [17]. Наличие гидроксильной группы в положении С-8 и двух амидных групп делает их удобными субстратами для изучения селективности модифицирования. На основании литературных данных [18] известно, что гексагидрохромено[4,3-d]пиримидин-2-оны вступают в реакцию алкилирования селективно по гидроксильной группе, однако ацетилирование может приводить к диацетилированному производному, вовлекая одну из амидных групп.

Для проведения реакции алкилирования структур **1a-d** был выбран в качестве алкилгалогенида метилиодид **2**. Реакции проводились в присутствии карбоната калия в диметилформамиде при 40 °С в течение 9-12 часов. В результате были получены новые алкилированные производные тетрагидрохромено[2,3-d]пиримидин-2-онов **3a-d** с выходом до 84%.



1, 3: R = H (**a**), R = Cl (**b**), R = Me (**c**), R = OMe (**d**)

Селективное ацетилирование гидроксильной группы было осуществлено с помощью уксусного ангидрида **4** в присутствии каталитического количества пиридина в условиях без растворителя при температуре 80 °С и времени реакции 1,5-3 часа, что привело к образованию производных **5a-c**.



1: R = Cl (**b**), R = Me (**c**), R = OMe (**d**); 5: R = Cl (**a**), R = Me (**b**), R = OMe (**c**)

Реакции протекали с хорошими выходами от 57 % до 94 %.

Нами установлено, что реакции алкилирования и ацилирования тетрагидрохромено[2,3-d]пиримидин-2-онов **3a-d** в выбранных условиях протекают селективно по гидроксильной группе в отличие от аналогичных реакций хромено[4,3-d]пиримидин-2-онов [18].

Условия реакций и выход для соединений **3a-d** и **5a-c** приведены в таблице 1.

Таблица 1. Время реакций и выход продуктов 3 и 5

№	R	Соединения 3			Соединения 5		
			Время реакции, ч	Выход, %		Время реакции, ч	Выход, %
1	H	a	9	83			
2	4-Cl	b	10	84	a	1,7	89
3	4-Me	c	12	82	b	2	94
4	4-MeO	d	11	70	c	2,8	57

Полученные соединения **3** и **5** были очищены методом перекристаллизации из изопропилового спирта и охарактеризованы с помощью современных спектроскопических методов. В ИК-спектрах полученных структур наблюдалось исчезновение сигналов 3330-3300 cm^{-1} гидроксильной группы, а в случае ацелированных производных **5** появлялись также сигналы сложноэфирной карбоксильной группы в области 1761-1759 cm^{-1} .

^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия показала характерные сигналы, подтверждающие успешное введение соответствующих заместителей. В частности, появление синглета в области 2.27 – 2.29 м.д. в спектре ^1H ЯМР свидетельствовало о наличии ацетильной группы в соединениях **5**, а синглета в области 3.72 - 3.75 м.д. отражало успешное введение алкильного фрагмента в структурах **3**.

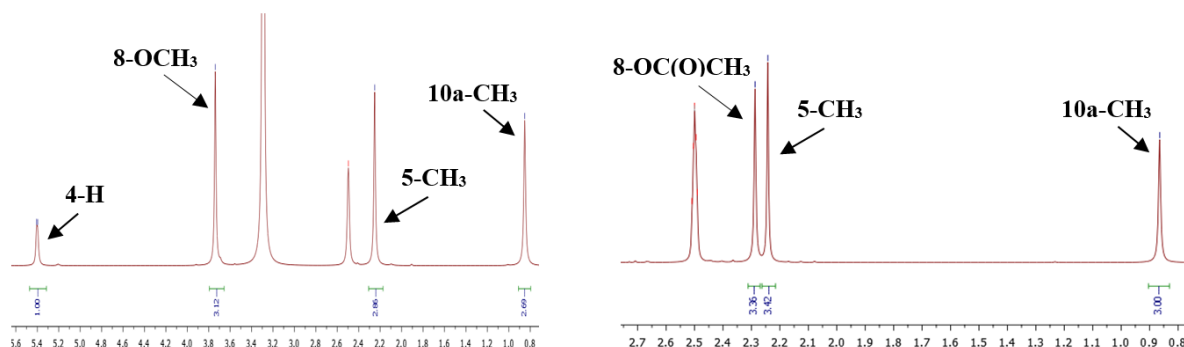


Рис. 1. Фрагменты ^1H ЯМР спектров соединений **3a** (слева) и **5a** (справа)



Масс-спектрометрический анализ зафиксировал молекулярные массы полученных соединений, что дополнительно подтвердило их структуру.

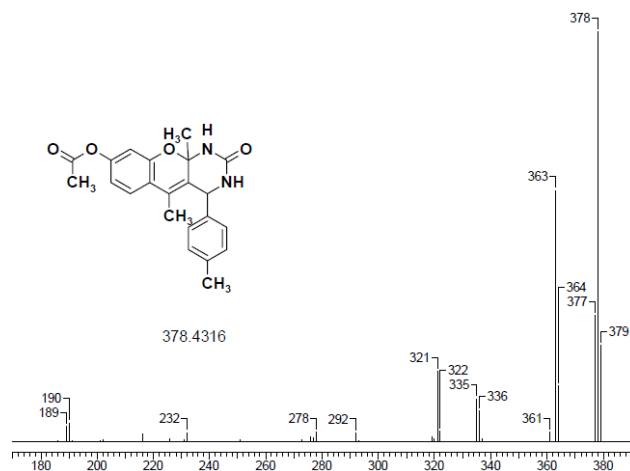


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра соединения **5b**

Выводы

Проведено исследование процессов алкилирования и ацетилирования тетрагидрохромено[2,3-*d*]пиримидин-2-онов. Установлено, что реакция алкилирования в присутствии йодистого метила и карбоната калия протекает селективно по гидроксильной группе. В случае ацетилирования под действием уксусного ангидрида также наблюдалось образование моноацелированного продукта в положении С-8.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали в отраженном свете на ИК-Фурье спектрометре Spectrum Two PerkinElmer с длиной волны 700–4000 см⁻¹. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker DRX-400» для растворов ДМСО-*d*₆ при 30 °С. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ЯМР ¹H (δ_H = 2.50 м.д.) или ЯМР ¹³C (δ_C = 39.5 м.д.), в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана (ИОХ РАН г. Москва). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре «FINNIGAN MAT.INCOS 50» при ионизационном напряжении 70 эВ и температуре в камере ионизации 100–220 °С (ИОХ РАН г. Москва). Элементный анализ проводился в аналитической лаборатории ИНЭОС РАН г. Москва на приборе «PerkinElmer 2400». Температура плавления определялась на аппарате для определения точки плавления и кипения BüchiM-560. Контроль за ходом реакции осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинах «Silufol 254 UV» с использованием элюента гексан – этилацетат.

Способы синтеза и физико-химические характеристики соединений **1a-d** описаны в [17].

Методика получения **3a-d**

Реакционную смесь, содержащую 1 ммоль тетрагидрохромено[2,3-*d*]пиримидин-2-онов **1a-d**, 2 ммоль йодистого метила **2**, 1,3 ммоль безводного K₂CO₃ в 2 мл ДМФА нагревали до 40 °С и перемешивали 9-12 ч для синтеза соединений **3a-d**. Охлаждали и



выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и сушили. Перекристаллизовывали в изопропанол.

(4R*,10aR*)-5,10a-Диметил-8-метокси-4-фенил-1,3,4,10a-тетрагидро-2H-хромено[2,3-d]пиримидин-2-он (3a). Выход 280 мг (83%), т.пл. 281-283 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3254 (N-H), 1687 (C=O), 1658, 1620, 1492 (C=C), 1378, 1366 (CH₃), 1164 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ , м.д., J/Гц): 0.85 (с, 3 H, C(10a)CH₃), 2.25 (с, 3 H, C(5)CH₃), 3.74 (с, 3 H, C(8)OCH₃), 5.40 (д, 1 H, J = 4.6, C(4)H), 6.38 (д, 1 H, J = 1.8, C(9)H), 6.58 (дд, 1 H, J = 8.7, 1.8, C(7)H), 7.22 - 7.36 (м, 6 H, Ph, C(6)H), 7.38 (с, 1 H, N(3)H), 7.41 (с, 1 H, N(1)H). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, δ , м.д.): 14.67, 25.96, 52.08, 55.90, 87.00, 102.17, 107.83, 117.50, 124.48, 125.38, 126.12 (2 C), 126.61, 127.64, 129.04 (2 C), 142.55, 153.62, 155.80, 161.03. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 336 [M] (100), 335 [M-H]⁻ (52), 321 [M-15]⁺ (69), 278 (7), 230 (5), 212 (5), 204 (4), 106 (13), 77 (15), 42 (64). Найдено (%): C, 71.27; H, 5.97; N, 8.30. C₂₀H₂₀N₂O₃. Вычислено (%): C, 71.41; H, 5.99; N, 8.33.

(4R*,10aR*)-5,10a-Диметил-8-метокси-4-(4-хлорфенил)-1,3,4,10a-тетрагидро-2H-хромено[2,3-d]пиримидин-2-он (3b). Выход 312 мг (84%), т.пл. 274-276 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3235 (N-H), 1690 (C=O), 1656, 1620, 1489 (C=C), 1377, 1366 (-CH₃), 1166 (C-O-C), 1097 (C-Cl). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ , м.д., J/Гц): 0.86 (с, 3 H, C(10a)CH₃), 2.24 (с, 3 H, C(5)CH₃), 3.74 (с, 3 H, C(8)OCH₃), 5.38 (д, 1 H, J = 4.2, C(4)H), 6.37 (д, 1 H, J = 2.4, C(9)H), 6.58 (дд, 1 H, J = 8.8, 2.4, C(7)H), 7.28 (д, 2 H, J = 8.2, C(2',6')H), 7.34 (д, 1 H, J = 8.6, C(6)H), 7.40 - 7.44 (м, 3 H, C(3',5')H, N(3)H), 7.51 (с, 1 H, N(1)H). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, δ , м.д.): 14.69, 26.04, 51.63, 55.89, 86.88, 102.14, 107.86, 117.36, 123.96, 125.80, 126.68, 128.09 (2 C), 129.03 (2 C), 132.26, 141.64, 153.62, 155.64, 161.08. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 370 [M] (46), 369 [M-H]⁻ (15), 355 [M-15]⁺ (44), 312 (13), 246 (28), 230 (58), 216 (16), 203 (79), 188 (33), 140 (100), 77 (24), 42 (42). Найдено (%): C, 64.67; H, 5.14; N, 7.52. C₂₀H₁₉ClN₂O₃. Вычислено (%): C, 64.78; H, 5.16; N, 7.55.

(4R*,10aR*)-5,10a-Диметил-8-метокси-4-(4-метилфенил)-1,3,4,10a-тетрагидро-2H-хромено[2,3-d]пиримидин-2-он (3c). Выход 287 мг (82%), т.пл. 275-277 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3239 (N-H), 1691 (C=O), 1659, 1620, 1498 (C=C), 1378, 1366 (-CH₃), 1165 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ , м.д., J/Гц): 0.84 (с, 3 H, C(10a)CH₃), 2.23 (с, 3 H, C(5)CH₃), 2.27 (с, 3 H, C(4')CH₃), 3.73 (с, 3 H, C(8)OCH₃), 5.34 (д, 1 H, J = 4.1, C(4)H), 6.36 (д, 1 H, J = 2.5, C(9)H), 6.57 (дд, 1 H, J = 8.6, 2.5, C(7)H), 7.16 (с, 4 H, C(2',3',5',6')H), 7.33 (д, = 8.6, 1 H, C(6)H), 7.40 (с, 1 H, N(3)H), 7.46 (с, 1 H, N(1)H). Спектр ЯМР ¹³C (100 МГц, δ , м.д.): 14.65, 21.26, 26.02, 51.85, 55.87, 86.98, 102.13, 107.76, 117.50, 124.56, 125.12, 126.04 (2 C), 126.56, 129.58 (2 C), 136.68, 139.53, 153.62, 155.77, 160.96. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 350 [M] (60), 335 [M-15]⁺ (51), 292 (4), 226 (14), 203 (24), 188 (13), 146 (7), 120 (100), 77 (13), 42 (36). Найдено (%): C, 71.84; H, 6.30; N, 7.95. C₂₁H₂₂N₂O₃. Вычислено (%): C, 71.98; H, 6.33; N, 7.99.

(4R*,10aR*)-5,10a-Диметил-8-метокси-4-(4-метоксифенил)-1,3,4,10a-тетрагидро-2H-хромено[2,3-d]пиримидин-2-он (3d). Выход 258 мг (70%), т.пл. 258-260 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3243 (N-H), 1690 (C=O), 1660, 1617, 1510 (C=C), 1378, 1366 (-CH₃), 1166 (C-O-C). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, δ , м.д., J/Гц): 0.87 (с, 3 H, C(10a)CH₃), 2.23 (с, 3 H, C(5)CH₃), 3.72 (с, 3 H, C(8)OCH₃), 3.73 (с, 3 H, C(4')OCH₃), 5.33 (д, 1 H, J = 4.6, C(4)H),



6.37 (д, 1 H, $J = 2.5$, C(9)H), 6.58 (дд, 1 H, $J = 8.6, 2.5$, C(7)H), 6.92 (д, 2 H, $J = 8.3$, C(3',5')H), 7.18 (д, 2 H, $J = 8.3$, C(2',6')H), 7.33 (д, 1 H, $J = 8.7$, C(6)H), 7.35 (с, 1 H, N(3)H), 7.42 (с, 1 H, N(1)H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 14.57, 26.05, 51.59, 55.74, 55.89, 86.99, 102.16, 107.80, 114.43 (2 C), 117.55, 124.61, 125.00, 126.56, 127.26 (2 C), 134.30, 153.63, 155.75, 158.90, 160.98. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 336 [M] (100), 335 [M-H]⁻ (40), 351 (44), 335 (3), 308 (2,5), 204 (5), 136 (11), 42 (9). Найдено (%): C, 68.85; H, 6.03; N, 7.61. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено (%): C, 68.84; H, 6.05; N, 7.65.

Методика получения 5а-с

К 1 ммоль тетрагидрохромено[2,3-*d*]пиримидин-2-онов **1b-d** добавляли 2 мл уксусного ангидрида **4** и 50 мкл пиридина, нагревали до 80 °С и перемешивали 1,5-3 ч для синтеза соединений **5а-с**. Охлаждали и выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали водой и сушили. Перекристаллизовывали в изопропанол.

(4*R**,10*aR**)-5,10а-Диметил-2-оксо-4-(4-хлорфенил)-1,3,4,10а-тетрагидро-2H-хромено[2,3-*d*]пиримидин-8-ил ацетат (**5а**). Выход 356 мг (89%), т.пл. 222-224 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3214 (N-H), 1759 (O-C(=O)CH₃), 1678 (C=O), 1658, 1610, 1489 (C=C), 1377, 1367 (-CH₃), 1194 (C-O-C), 1091 (C-Cl). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.86 (с, 3 H, C(10a)CH₃), 2.24 (с, 3 H, C(5)CH₃), 2.29 (с, 3 H, C(8)COCH₃), 5.43 (д, 1 H, $J = 4.7$, C(4)H), 6.64 (д, 1 H, $J = 2.3$, C(9)H), 6.78 (дд, 1 H, $J = 8.4, 2.3$, C(7)H), 7.29 (д, 2 H, $J = 8.3$, C(3',5')H), 7.45 (д, 2 H, $J = 8.3$, C(2',6')H), 7.47 (д, 1 H, $J = 8.4$, C(6)H), 7.54 (с, 1 H, N(1)H), 7.60 (д, 1 H, $J = 4.6$, N(3)H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 14.69, 21.56, 26.08, 51.89, 87.17, 110.29, 115.35, 122.17, 125.01, 126.06 (2 C), 126.38, 126.89, 129.66 (2 C), 136.82, 139.23, 151.68, 152.97, 155.68, 169.60. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 398 [M] (93), 397 [M-H]⁻ (45), 383 [M-15]⁺ (79), 356 (71), 341 (100), 298 (24), 232 (16), 216 (43), 189 (40), 140 (31), 43 (57). Найдено (%): C, 63.14; H, 4.79; N, 6.98. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4$. Вычислено (%): C, 63.24; H, 4.80; N, 7.02.

(4*R**,10*aR**)-5,10а-Диметил-2-оксо-4-(4-метилфенил)-1,3,4,10а-тетрагидро-2H-хромено[2,3-*d*]пиримидин-8-ил ацетат (**5b**). Выход 358 мг (94%), т.пл. 218-220 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3222 (N-H), 1761 (O-C(=O)CH₃), 1678 (C=O), 1655, 1611, 1495 (C=C), 1372, 1366 (-CH₃), 1199 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.85 (с, 3 H, C(10a)CH₃), 2.24 (с, 3 H, C(5)CH₃), 2.28 (с, 6 H, C(4')CH₃, C(8)COCH₃), 5.38 (д, 1 H, $J = 4.5$, C(4)H), 6.63 (д, 1 H, $J = 2.3$, C(9)H), 6.77 (дд, 1 H, $J = 8.4, 2.3$, C(7)H), 7.29 (д, 2 H, $J = 8.1$, C(3',5')H), 7.45 (д, 2 H, $J = 8.1$, C(2',6')H), 7.46 (д, 1 H, $J = 8.4$, C(6)H), 7.49 (с, 1 H, N(1)H), 7.52 (д, 1 H, $J = 4.6$, N(3)H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 14.73, 21.56, 21.72, 26.09, 51.67, 87.07, 110.34, 115.43, 122.03, 125.69, 126.29, 126.49, 128.11 (2 C), 129.11 (2 C), 132.35, 141.34, 151.79, 152.94, 155.55, 169.58. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 378 [M] (100), 377 [M-H]⁻ (31), 363 [M-15]⁺ (61), 335 (10), 321 (17), 292 (2), 232 (2), 190 (5), 120 (12), 43 (33). Найдено (%): C, 69.71; H, 5.83; N, 7.36. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено (%): C, 69.83; H, 5.86; N, 7.40.

(4*R**,10*aR**)-5,10а-Диметил-2-оксо-4-(4-метоксифенил)-1,3,4,10а-тетрагидро-2H-хромено[2,3-*d*]пиримидин-8-ил ацетат (**5с**). Выход 226 мг (57%), т.пл. 212-214 °С. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3220 (N-H), 1759 (O-C(=O)CH₃), 1677 (C=O), 1652, 1610, 1507 (C=C), 1378, 1366 (-CH₃), 1196 (C-O-C). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 0.87 (с, 3 H, C(10a)CH₃), 2.24 (с, 3 H, C(5)CH₃), 2.27 (с, 3 H, C(8)COCH₃), 3.73 (с, 3 H, C(4')OCH₃),



5.37 (д, 1 H, $J = 4.5$, C(4)H), 6.63 (д, 1 H, $J = 2.3$, C(9)H), 6.77 (дд, 1 H, $J = 8.4, 2.3$, C(7)H), 6.93 (д, 2 H, $J = 8.5$, C(3',5')H), 7.19 (д, 2 H, $J = 8.5$, C(2',6')H), 7.45 (д, 1 H, $J = 8.4$, C(6)H), 7.47 (с, 1 H, N(1)H), 7.50 (д, 1 H, $J = 4.6$, N(3)H). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, δ , м.д.): 14.64, 21.56, 26.10, 51.61, 55.74, 87.16, 110.29, 114.48 (2 C), 115.34, 122.18, 124.87, 126.36, 126.92, 127.26 (2 C), 133.97, 151.67, 152.96, 155.64, 158.96, 169.60. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 394 [M] (53), 393 [M-H]⁻ (6), 351 (5), 337 (5), 232 (3), 190 (10), 136 (91), 60 (11), 43 (100). Найдено (%): C, 66.87; H, 5.59; N, 7.06. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено (%): C, 66.99; H, 5.62; N, 7.10.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. **Costa M., Dias T. A., Brito A., Proença F.** Biological importance of structurally diversified chromenes // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 123. P. 487-507. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.07.057. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523416306201> (дата обращения 08.10.2024).
2. **Laitonjam W., Thiyam M., Laitonjam W.S., Haobam R.** Synthesis and screening for antioxidant and cytotoxic activities of novel 2-thioxobenzof[chromeno[2,3-d]pyrimidin-4-ones derived by cetylpyridinium chloride catalyzed multicomponent reactions in aqueous micellar media // *Indian J. Chem. Sec. B (IJC-B)*. 2021. Vol. 60, Iss. 9. P 1243-1257. URL: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/60> (дата обращения 08.10.2024).
3. **Halawa A.H., Elaasser M.M., El Kerdawy A.M., Abd El-Hady A. M. A. I., Emam H.A., El-Agrody A.M.** Anticancer activities, molecular docking and structure-activity relationship of novel synthesized 4H-chromene, and 5H-chromeno [2,3-d]pyrimidine candidates // *Med. Chem. Res.* 2017. Vol. 26, Iss. 10. P. 2624-2638. DOI: 10.1007/s00044-017-1961-3. URL: <https://tothoku.elsevierpure.com/en/publications/anticancer-activities-molecular-docking-and-structureactivity-rel> (дата обращения 08.10.2024).
4. **Oh S., Young Lee J., Choi I., Ogier A., Kwon D.Y., Jeong H., Son S.J., Kim Y., Kwon H., Park S., Kang H., Kong K., Ahn S., Nehrbass U., Kim M.J., Song R.** Discovery of 4H-chromeno[2,3-d]pyrimidin-4-one derivatives as senescence inducers and their senescence-associated antiproliferative activities on cancer cells using advanced phenotypic assay // *Eur. J. Med. Chem.* 2021. Vol. 209. P. 112550. DOI: 10.1016/j.ejmech.2020.112550. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523420305225> (дата обращения 08.10.2024).
5. **Oliveira-Pinto S., Pontes O., Lopes D., Sampaio-Marques B., Costa M.D., Carvalho L., Gonçalves C.S., Costa B.M., Maciel P., Ludovico P., Baltazar F., Proença F., Costa M.** Unravelling the anticancer potential of functionalized chromeno[2,3-b]pyridines for breast cancer treatment // *Bioorg. Chem.* 2020. Vol. 100. P. 103942. DOI: 10.1016/j.bioorg.2020.103942. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045206820> (дата обращения 08.10.2024).
6. **Moustafa A.H., Mohammed S.M., Abd El-Salam E.A., El-Sayed H.A.** Synthesis and Antimicrobial Activity of New 3H-Chromeno[2,3-d]pyrimidine Derivatives // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. iss. 8. P. 1566-1572. DOI: 10.1134/S1070363220080277. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070363220080277> (дата обращения 10.10.2024).
7. **Sharma P.K., Sharma H.P., Chakole C.M., Pandey J., Chauhan M.K.** Application of Vitamin E TPGS in ocular therapeutics – attributes beyond excipient // *J. Indian Chem. Soc.* 2022. Vol. 99, Iss. 3. P. 100387. DOI: 10.1016/j.jics.2022.100387. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0019452222000498> (дата обращения 11.10.2024).
8. **Pandey A., Pandey A., R. Dubey R., Kant R., Pandey J.** Synthesis and computational studies of potent antimicrobial and anticancer indolone scaffolds with spiro cyclopropyl moiety as a novel design element // *J. Indian Chem. Soc.* 2022. Vol. 99. iss. 7. P. 100539. DOI: 10.1016/j.jics.2022.100539. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0019452222002011> (дата обращения 09.10.2024).
9. **Hamid A.M.A., El-Sayed H.A., Mohammed S.M., Moustafa A.H., Morsy H.A.** Functionalization of 1,2,3-Triazole to Pyrimidine, Pyridine, Pyrazole, and Isoxazole Fluorophores with Antimicrobial Activity // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90, Iss. 3. P. 476-482. DOI: 10.1134/S1070363220030226. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070363220030226> (дата обращения 08.10.2024).



10. Zhang, X. F., Xie, L., Liu, Y., Xiang, J. F., Li, L., Tang, Y. L. Molecular interaction and energy transfer between human serum albumin and bioactive component Aloe dihydrocoumarin // *J. Mol. Struct.* 2008. Vol. 888, Iss. 1-3. P. 145-151. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.11.051. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286007007971> (дата обращения 08.10.2024).
11. Maresca A., Temperini C., Pochet L., Masereel B., Scozzafava A., Supuran C. T. Deciphering the mechanism of carbonic anhydrase inhibition with coumarins and thiocoumarins // *J. Med. Chem.* 2010. Vol. 53, Iss. 1. P. 335-344. DOI: 10.1021/jm901287j. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jm901287j> (дата обращения 11.10.2024).
12. Чиркова Ж.В., Макарова Е.С., Урядова А.М., Филимонов С.И., Шалабанова М.С., Ивановский С.А. Аминолиз гексагидрохромено[4,3-*d*]пиримидин-2,5-дионов // *От химии к технологии шаг за шагом.* 2024. Т. 5, вып. 1. С. 40-47. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view> (дата обращения 08.10.2024). [Chirkova Zh.V., Makarova E.S., Uryadova A.M., Filimonov S.I., Shalabanova M.S., Ivanovsky S.A. Aminolysis of hexahydrochromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2,5-diones // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step.* 2024. Vol. 5. iss. 1. P. 114-121 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view> (дата обращения 08.10.2024).
13. Bajire S.K., Prabhu A., Bhandary Y.P., Irfan K.M., Shastry R.P. 7-Ethoxycoumarin rescued *Caenorhabditis elegans* from infection of COPD derived clinical isolate *Pseudomonas aeruginosa* through virulence and biofilm inhibition via targeting Rhl and Pqs quorum sensing systems // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2023. Vol. 39, Iss. 8. P. 208. DOI: 10.1007/s11274-023-03655-8. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11274-023-03655-8> (дата обращения 08.10.2024).
14. Fatykhov R.F., Chupakhin, O.N., Inyutina A.K., Khalymbadzha I.A. Synthetic Approaches to Unsymmetrically Substituted 5,7-Dihydroxycoumarins // *Synthesis.* 2020. Vol. 52, Iss. 5. P. 660-672. DOI: 10.1055/s-0039-1690780. URL: <https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0039-1690780> (дата обращения 12.10.2024).
15. Sai Priya T., Ramalingam V., Suresh Babu K. Natural products: A potential immunomodulators against inflammatory-related diseases // *Inflammopharmacology.* 2024. Vol. 32, Iss. 5. P. 2821-2859. DOI: 10.1007/s10787-024-01562-4. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10787-024-01562-4> (дата обращения 13.10.2024).
16. Fu Z., Zhang L., Hang S., Wang S., Li N., Sun X., Wang Z., Sheng R., Wang F., Wu W., Guo, R. Synthesis of coumarin derivatives: a new class of coumarin-based G protein-coupled receptor activators and inhibitors // *Polymers.* 2022. Vol. 14, Iss. 10. P. 2021. DOI: 10.3390/polym14102021. URL: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/10/2021> (дата обращения 12.10.2024).
17. Makarova E.S., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Chirkova Z.V., Ivanovsky S.A., Shetnev A.A., Suponitsky K.Y. Regioselective synthesis of substituted tetrahydrochromeno[2,3-*d*]pyrimidin-2-ones and-pyrimidine-2-thiones. // *Russ. Chem. Bull.* 2023. Vol. 72, Iss. 6. P. 1454-1465. DOI: 10.1007/s11172-023-3920-0. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-023-3920-0> (дата обращения 14.10.2024).
18. Makarova E.S., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Shetnev A.A., Suponitsky K.Yu. Synthesis of substituted hexahydro-2*H*-chromeno[4,3-*d*]pyrimidine-2,5-diones and their modification at the hydroxy group // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71, Iss. 5. P. 1034-1042. DOI: 10.1007/s11172-022-3505-3. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-022-3505-3/> (дата обращения 14.10.2024).

Поступила в редакцию 06.11.2024

Одобрена после рецензирования 19.11.2024

Принята к опубликованию 19.11.2024



Научная статья

УДК 544.478.6, 544.476.2

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-66-73

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 4-НИТРОФЕНОЛЯТА НАТРИЯ В УСЛОВИЯХ ЧАСТИЧНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Д. А. Прозоров, А. В. Афинеевский, Е. А. Покровская, К. А. Никитин,
Р. Ф. Шеханов

Дмитрий Алексеевич Прозоров, д.х.н.; Андрей Владимирович Афинеевский, к.х.н.;
Елизавета Александровна Покровская, к.х.н.; Кирилл Андреевич Никитин, младший научный
сотрудник; Руслан Феликсович Шеханов, д.т.н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

prozorovda@mail.ru, afineevskiy@mail.ru, lispokr@yandex.ru, kirillnikitin09@gmail.com, ruslanfelix@yandex.ru

Ключевые слова:

скелетный
никелевый
катализатор,
4-нитрофенолят
натрия,
деактивация
катализатора,
жидкофазная
гидрогенизация,
каталитический яд,
TON^{дезакт}, TON

Аннотация. В работе исследована активность скелетного никелевого катализатора при его частичной контролируемой деактивации в реакции жидкофазного гидрирования 4-нитрофенолята натрия. Реакцию проводили в водных растворах гидроксида натрия при температуре 303 К и атмосферном давлении водорода в реакторе периодического действия. В качестве деактивирующего агента использовали водный раствор сульфида натрия с рН равной водородному показателю растворителя в реакторе. Для оценки характера деактивации катализатора использовали методику Бартоломью К.Г. С помощью этой методики также определено количество активных атомов никеля, блокируемых одним сульфид-ионом. В качестве параметра, показывающего устойчивость катализатора к деактивации, предложен TON^{дезакт}. Впервые предложен метод расчета значений TON^{дезакт} для каталитических систем жидкофазного гидрирования в условиях деактивации каталитическими ядами. Установлено, что в 0,01 М NaOH начальное падение активности связано со снижением каталитических свойств активных центров, однако впоследствии активность отдельных центров остается стабильной, а снижение общей активности катализатора происходит за счет их пропорционального блокирования, что приводит к селективному характеру деактивации по Бартоломью К.Г. В 0,1 М NaOH яд пропорционально выводит активные центры из зоны реакции, что приводит к неселективному характеру отравления. Кинетические закономерности объяснены накоплением на поверхности катализатора различных полупродуктов при разных концентрациях введенного сульфид-иона. Показано, что при введении малых количеств каталитического яда скорость реакции и абсолютная активность могут незначительно увеличиваться, однако при дальнейшем увеличении концентрации сульфид-иона активность катализатора безвозвратно теряется.

Для цитирования:

Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Покровская Е.А., Никитин К.А., Шеханов Р.Ф. Жидкофазное гидрирование 4-нитрофенолята натрия в условиях частичной деактивации никелевого катализатора // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 66-73
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>



Введение

Активность и селективность гетерогенных катализаторов, используемых в реакциях жидкофазного гидрирования, определяется наличием на их поверхности различных форм адсорбированного водорода, которые обладают разной реакционной способностью по отношению к органическим соединениям [1-3]. Однако оценка влияния реакционной способности этих форм водорода на селективность и скорость реакции основывается на общих предположениях и косвенных данных. К настоящему времени исследования, направленные на выявление параметров реакционной способности различных форм адсорбированного водорода, в литературе освещены слабо. Ряд работ подтверждает наличие равновесия между различными формами водорода на поверхности катализатора, а их содержание предлагается регулировать изменением состава растворителя [1-2]. Можно предположить, что значимое проявление этих эффектов можно достичь при использовании каталитических ядов.

Для оценки общей скорости реакции в методе региональных скоростей необходимо суммировать скорости процессов на различных типах активных центров поверхности катализатора. Для корректного согласования данных адсорбции и скорости реакции требуется учитывать количество водорода, адсорбированного на различных активных центрах. Этот подход используется для определения реакционной способности адсорбированного водорода, в том числе в реакциях гидрирования на скелетном никеле [4]. На последнем, например, водород может адсорбироваться в трех формах: двух атомарных и одной молекулярной [1-5].

В работе [5] для создания катализаторов с различными количествами адсорбированного водорода использовали метод химического обезводороживания. Однако этот метод осложнен невозможностью прямого измерения количества выделяющегося водорода традиционными волюмометрическими методами, так как водород, контактирующий с поверхностью заранее обезводороженного катализатора, заполняет пористое пространство металла до характерной для этой реакции степени заполнения. Для определения скорости процесса было использовано адсорбционно-калориметрическое титрование, что создает дополнительные сложности в интерпретации результатов.

В ряде исследований [2, 4] предложено использовать контролируруемую частичную дезактивацию катализаторов с помощью каталитических ядов для изменения равновесия количества адсорбированного водорода и создания каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности. Для успешного применения каталитических ядов (дезактивирующих агентов) с этой целью необходимо соблюдение нескольких условий:

- каталитический яд должен необратимо взаимодействовать с активными центрами катализатора;
- химический состав катализатора не должен изменяться под воздействием яда, изменению подлежит только количество активных центров;
- влияние растворителя на кинетические параметры реакции гидрирования не должно изменяться при добавлении каталитического яда.



В качестве параметров каталитической активности катализаторов при частичной дезактивации предлагается использовать скорость реакции нулевого порядка по гидрируемому соединению и/или наблюдаемые константы скорости при низких степенях превращения, при условии отсутствия внешнедиффузионного торможения. В таких условиях скорость реакции на начальном этапе будет зависеть только от реакционной способности водорода, адсорбированного различными активными центрами поверхности катализатора.

Сульфид натрия был выбран в качестве дезактивирующего агента, так как соединения серы (S^{2-}) являются одними из наиболее эффективных каталитических ядов, существенно снижающих скорость гидрирования. Известно [6, 7], что атомы серы могут изменять равновесие между формами адсорбированного водорода на поверхности катализатора, по-разному блокируя активные центры и влияя на активность скелетного никеля в реакциях гидрирования нитросоединений.

Целью работы являлось установление влияния частичной контролируемой дезактивации сульфид-ионом на кинетические закономерности жидкофазного восстановления 4-нитрофенолята натрия, а также разработка подхода к расчету величины $TON^{дезакт}$, характеризующей катализатор к процессу дезактивации.

Экспериментальная часть

В качестве катализатора использовался традиционный скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава водным раствором гидроксида натрия по известной методике [8, 9]. Средний радиус частиц катализатора составлял 4,8 мкм, удельная поверхность – 90 ± 2 м²/г, пористость – $0,5 \pm 0,05$ см³/см³.

Кинетику реакции гидрирования модельного соединения исследовали статическим методом в герметичном жидкофазном реакторе, который позволял измерять количество поглощенного водорода волюмометрическим способом. Скорость вращения мешалки составляла 2500 об/мин, что исключало влияние внешнего массопереноса на кинетические параметры. В отдельных опытах было установлено, что при размере частиц менее 5 мкм влияние внутреннего массопереноса на кинетику реакции минимизируется.

Восстановление ароматических нитросоединений водородом протекает по сложным стехиометрическим схемам, в которых возможны различные направления реакции и образование промежуточных соединений. Наиболее детально схема восстановления замещенных нитробензолов при каталитическом процессе описана в работах Шмониной В.П. [10] и Гелдера Е.А. [11]. Различия в промежуточных соединениях, описанных в этих исследованиях, вероятно, связаны с различиями условий экспериментов. В качестве модельного соединения, содержащего нитрогруппу, использовали 4-нитрофенолят натрия, поскольку при его жидкофазном восстановлении промежуточные и побочные продукты в растворе практически не образуются [12].

Проверку гидрогенизата проводили с использованием газового хроматографа Кристаллюкс-4000М с пламенно-ионизационным детектором. Применяли капиллярную колонку TRB-PETROL (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм, 100 % диметилполисилоксан). Программа анализа: время анализа – 120 мин, начальная температура колонны – 35 °С



(15 мин), программируемый нагрев до 150 °С со скоростью 5 °С/мин, затем до 250 °С в оставшееся время анализа. Температура детектора – 270 °С, испарителя – 270 °С. Объем пробы для анализа – 0,4 мкл.

Частичную контролируруемую дезактивацию катализатора проводили методом титрования по ранее разработанной методике [4]. В качестве каталитического яда использовали сульфид натрия. Концентрацию ионов S^{2-} определяли прямым потенциометрическим методом. Измерения ЭДС проводились с использованием ионоселективного электрода, а в качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ.

В прикладных исследованиях, посвященных жидкофазному гидрированию различных классов органических соединений, активность катализатора чаще всего оценивается по скорости реакции на начальном этапе (при степени превращения менее 0,05) [1, 2, 4, 6, 7]. Предполагается, что на этом этапе в реакционной системе не успевают накапливаться промежуточные и конечные продукты, способные повлиять на скорость реакции и поверхность катализатора. Расчет абсолютной активности (*TOF*, ур. 4-6) для реальных многокомпонентных каталитических систем, особенно в условиях частичной дезактивации катализатора, имеет свои особенности, так как структура поверхности катализатора изменяется в процессе выхода на рабочий режим, проведения реакции и дезактивации [13].

Уравнения, применяемые для оценки кинетики реакции:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{dV(H_2)}{d\tau} = \left[\frac{cm^3}{c \cdot \tau} \right], \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{V_{\tau}(H_2)}{\sum_{\tau=0}^{\tau=\infty} V(H_2)} = [\text{доли единицы}], \quad (2)$$

$$A = r_{\alpha \leq 0,05} = \left[\frac{cm^3}{c \cdot \tau} \right], \quad (3)$$

$$TOF = \frac{N_{mol}}{N_{acc} \cdot \tau} = \left[\frac{1}{c} \right], \quad (4)$$

$$TOF = \frac{1}{m_{cat}} \cdot \left(\frac{dV(H_2)}{d\tau} \right)_{max} \cdot \frac{N_A}{N_{acc}^{НОРМ} \cdot 1000V_m} = \left[\frac{1}{c} \right], \quad (5)$$

$$TOF \approx A \frac{N_A}{1000V_m S_{уд} \cdot N_{Ni}^{1M^2} \cdot \varepsilon} = \left[\frac{1}{c} \right], \quad (6)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{N_A \cdot K_{S-Ni}}{S_{уд} \cdot N_{Ni}^{1M^2}} \cdot n(Na_2S) = 1 - \frac{n(Na_2S)}{n_{max}(Na_2S)} = [\text{доли единицы}], \quad (7)$$

$$TON = \frac{TOF \cdot t_{1/2}}{\ln 2}, \quad (8)$$

$$TON_{дезакт} = \frac{TOF_{cat^0}}{k_B}, \quad (9)$$

где: N_A – число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹); V_m – молярный объем газа (для водорода $V_m = 22,43$ дм³/моль, K_{S-Ni} показывает, сколько активных атомов никеля блокирует один атом серы, α – степень превращения, r – скорость реакции, m_{cat} – масса катализатора, $V(H_2)$ – количество поглощенного водорода, τ – время реакции, $\tau_{1/2}$ – время, за которое достигается $\alpha = 0,5$, A – активность катализатора, ε – доля незаблокированных



каталитическим ядом активных центров, $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, $n(\text{Na}_2\text{S})$ – количество моль сульфида натрия на один грамм катализатора, $n_{\max}(\text{Na}_2\text{S})$ – минимальное количество сульфида натрия, при котором активность катализатора падает до нуля, N_A – количество активных атомов никеля на 1 квадратном метре поверхности катализатора, $N_{\text{мол}}$ – количество молекул реактанта, реагирующих за единицу времени (τ) на активных центрах катализатора, количеством равным $N_{\text{акт}}$, $N_{\text{ак}}$ – количество активных центров на одном грамме катализатора, TON – устойчивость работы катализатора (количество циклов работы одного активного центра катализатора), $TON_{\text{дезакт}}$ – устойчивость катализатора к дезактивации.

Основная часть

В работе экспериментально изучены кинетические закономерности восстановления 4-нитрофенолята натрия на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах гидроксида натрия при частичной дезактивации. Результат обработки экспериментальных данных по уравнениям 1 и 2 представлен на рис. 1. Изучение влияния растворителя на кинетику гидрогенизации замещенных нитробензолов представлено в исследовании [14]. Влияние концентрации NaOH на кинетику гидрирования связано с изменением характера реакции. В нейтральной среде процесс идет по гидрогенизационному пути, без накопления побочных продуктов, тогда как в щелочной среде активируются конденсационные процессы, что приводит к накоплению неполных продуктов восстановления – азокси- и азофенолов, что и объясняет скачки активности (рис. 1). Таким образом, кинетические закономерности гидрирования 4-нитрофенолята натрия объясняются изменением скорости отдельных стадий восстановления нитрогруппы. Из вышесказанного можно заключить, что избыток промежуточных продуктов, как и сульфид-ионы, блокирует катализатор, усиливая действие каталитического яда. В результате в растворителе 0,01 М NaOH реакция прекращается при введении 0,21 ммоль Na_2S на 1 г катализатора, а в 0,1 М NaOH – при 0,15 ммоль Na_2S на 1 г катализатора.

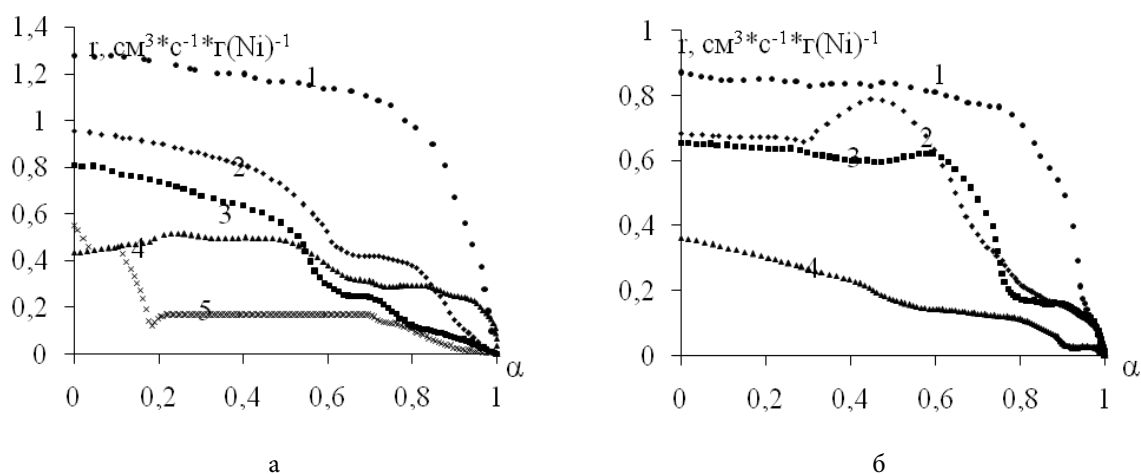


Рис. 1. Скорости реакции жидкофазного гидрирования 4-нитрофенолята натрия в водном растворе гидроксида натрия: а) 0,01 М; б) 0,1 М с концентрациями сульфида натрия, ммоль (Na_2S) / г кт: 1-0; 2-0,025; 3-0,050; 4-0,100; 5-0,15.



На рис. 2а представлены зависимости, характеризующие устойчивость катализатора к дезактивации в разных растворителях. В работе [2] была показана применимость методики оценки дезактивации катализатора, предложенной Бартоломью К.Г., для жидкофазного гидрирования. Графическое отображение этого подхода представлено на рис. 2б.

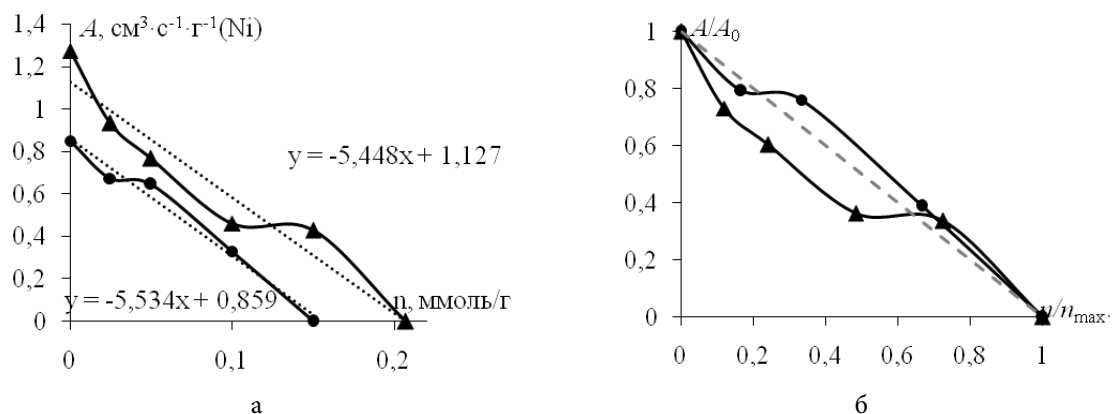


Рис. 2. Активность катализатора в реакции гидрирования 4-нитрофенолята натрия в водном растворе с NaOH: ▲ — 0,01 М; ● — 0,1 М; при разном содержании Na₂S, а) в абсолютных, б) в относительных единицах (где A₀ — активность недеактивированного катализатора, n_{max} — количество сульфида натрия, при котором полностью теряется активность катализатора).

По данным рис. 2 можно определить модуль тангенса угла наклона линии тренда, необходимый для расчета $TON_{\text{дезакт}}$ (см. уравнения на рис. 2). Согласно литературным данным [3, 7], на поверхности скелетного никеля может находиться от $1,14 \cdot 10^{19}$ до $1,86 \cdot 10^{19}$ атомов/м² в зависимости от кристаллографической ориентации. Таким образом на одном грамме катализатора, исследованного в данной работе, находится $1,35 \cdot 10^{22}$ атомов активного никеля, которые полностью блокируются до потери активности $1,25 \cdot 10^{20}$ сульфид ионами в 0,01 М NaOH или $9,03 \cdot 10^{19}$ сульфид ионами в 0,1 М NaOH. Отсюда следует, в 0,01 М NaOH один сульфид ион блокирует 10,8 активных атомов никеля, а в 0,1 М NaOH один сульфид ион блокирует 15,0 активных атомов никеля.

Кислотность среды также влияет на этот процесс: при 0,01 М NaOH характер блокирования – селективный, а при 0,1 М – неселективный (см. рис. 2б).

В табл. 1 сведены кинетические данные по восстановлению 4-нитрофенолята натрия на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах гидроксида натрия при частичной дезактивации.

Таблица 1. Кинетические параметры активности скелетного никелевого катализатора в реакции восстановления 4-нитрофенолята натрия в водных растворах NaOH.

n(Na ₂ S), ммоль/г кат.	Концентрация раствора гидроксида натрия							
	0,01М				0,1М			
	A*	TOF, 100c ⁻¹	K _{S-Ni}	TON _{дезакт}	A*	TOF, 100c ⁻¹	K _{S-Ni}	TON _{дезакт}
0	1,27±0,06	1,1	10,8	0,043	0,85±0,04	0,4	15,0	0,016
0,025	0,93±0,05	0,4			0,67±0,03	0,2		
0,05	0,77±0,04	0,4			0,65±0,03	0,2		
0,1	0,46±0,02	0,5			0,33±0,02	0,4		
0,15	0,43±0,02	0,5			0	-		
0,2	0	-			0	-		

* [см³·с⁻¹·г⁻¹(Ni)]



Полученные данные численно подтверждают, что катализатор в 0,01М NaOH оказывается более устойчив к дезактивации, чем в 0,1 М.

Выводы и рекомендации

В работе исследована активность скелетного никелевого катализатора в реакции жидкофазного гидрирования 4-нитрофенолята натрия при условиях частичной контролируемой дезактивации. Установлено, что один сульфид-ион выводит из зоны реакции атомы никеля в количестве 10,8 при концентрации 0,01 М NaOH и 15,0 при концентрации 0,1 М NaOH. При введении сульфида натрия абсолютная активность катализатора снижается в 2-2,5 раза, однако дальнейшее увеличение концентрации каталитического яда не приводит к значительному изменению значения *TOF*.

Предложен метод расчета показателя $TON_{\text{дезакт}}$, характеризующего устойчивость катализатора к дезактивации его ядом. В сочетании с подходом, предложенным Бартоломью, величина $TON_{\text{дезакт}}$ позволяет более полно описать механизм дезактивации катализатора. Показано, что кислотность среды оказывает значительное влияние на характер дезактивации: при содержании NaOH 0,01 М процесс протекает селективно, а при концентрации 0,1 М NaOH – неселективно.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2024.

Список источников

1. Kunin A.V., Pyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afinevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids // *ChemChemTech*. 2023. V. 66, No. 7. P. 132-150. DOI 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
2. Afinevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Gordina N.E. Adsorption-catalytic deformation in the synthesis of hydrogenation catalysts // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2023. V. 59, No. 1. P. 1-6. DOI 10.31857/S0044185622700012.
3. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород. Томск: «Изд-во: ТПУ», 2008. 286 с.
4. Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Yu.A. Controlled deactivation of a skeletal nickel catalyst with sodium silfide in liquid-phase hydrogenation reactions // *Kinetics and Catalysis*. 2013. V. 54, No. 4. P. 412-419. DOI: 10.1134/S0023158413040101.
5. Клячко А.Л. Теплота адсорбции на поверхности с дискретной неоднородностью // *Кинетика и катализ*. 1978. Т.19, № 5. С.1218-1223.
6. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов: математические модели и их применение. М.: «Наука», 2001. 335 с.
7. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: «Наука», 1979. 436 с.
8. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 485 с.
9. Пат. РФ 2669201 / Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А., Сухачев Я.П., Челышева М.Д. Опубл. 2018.
10. Шмони́на В.П., Середенко В.В., Кулажанов К.С. Влияние заместителей на кинетику восстановления нитрогруппы в ароматических соединениях в условиях гетерогенно-каталитического превращения // *Журн. общей химии*. 1974. Вып. 4. С. 346-355.



11. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism // *Chem. Commun.* 2005. No. 4. P. 522-524.
12. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Gordina N.E. Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid phase hydrogenation catalyst // *Fine Chemical Technologies.* 2023. V. 18, No. 4. P. 341–354. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354.
13. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Казань: «Бук», 2018. 316 с.
14. Койфман О.И., Барбов А.В., Гостикин В.П., Комаров А.А., Лефедова О.В., Меркин А.А., Немцева М.П., Романенко Ю.Е., Улитин М.В., Шаронов Н.Ю. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. М.: Красанд. 2016. 528 с.

Поступила в редакцию 21.10.2024

Одобрена после рецензирования 28.10.2024

Принята к опубликованию 19.11.2024



Научная статья

УДК 544.723.21

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-74-87

ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ДИСПЕРГАТОРОВ КРАСОК

Н.А. Морева, П.Б. Разговоров

Надежда Александровна Морева, старший преподаватель; Павел Борисович Разговоров, доктор технических наук, профессор, Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия nadezhda.zakharova.yar@mail.ru, razgovorovpb@ystu.ru.

Ключевые слова:

полимерные поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения, критическая концентрация мицеллообразования, модифицирующие добавки, диспергаторы красок, прочность и адгезия композиций, водостойчивые покрытия

Аннотация.

На основании проведенного анализа литературных источников и общей классификации поверхностно-активных веществ (ПАВ) объясняется научный интерес к разработке новых высокомолекулярных и полимерных соединений, изменяющих поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Приведены примеры использования полимерных ПАВ в различных областях химической промышленности, а также строительстве (модифицированные добавки в бетоны, защитные составы и краски композиции). Несмотря на то, что в последние годы рынок синтезированных полимерных ПАВ не претерпел глобальных изменений, на современном этапе развития науки выявлен спектр перспективных модификаторов, при введении которых в системы ожидается прогнозируемый эффект создания прочных композиций с хорошей адгезией к поверхности строительных материалов и конструкций, а также получения на основе таких композиций водостойчивых покрытий.

Для цитирования:

Морева Н.А., Разговоров П.Б. Поведение полимерных поверхностно-активных веществ в водных растворах и перспективы их применения в качестве диспергаторов красок // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 4. С. 74-87 URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5563/view>

Введение

В настоящее время в различных сферах промышленного производства, экономики, а также биологии использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) становится все более популярным. Особенностью их применения является снижение натяжения на поверхности, вызванное проявляемой способностью адсорбироваться на границе раздела фаз. В состав молекул ПАВ, как правило, включены как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты [1].



По объемам производства в мире ПАВ разделяют лидирующие позиции с такими материалами, как каучук и красители. В частности, на рубеже десятилетий в 2020 г. только в Российской Федерации было произведено свыше 250 тыс. тонн ПАВ. При этом более четверти выпускаемой продукции приходится на потребление в сфере бытовой химии, в то время как главная часть находит применение в промышленности и секторе сельского хозяйства [2]; весьма обширной областью практического приложения выступает также медицина. Включение медицинского аспекта во многом объясняет тот факт, что научные исследования в области синтеза новых ПАВ ведутся крайне интенсивно.

Так, полимерные ПАВ обладают способностью образовывать мицеллы – структуры, состоящие из групп различных сложных молекул или ионов, в связи с чем область их использования расширяется с каждым годом.

Успехи применения ПАВ в целом связываются с изучением физических свойств, в частности, их адсорбционной способности. Тем не менее, к настоящему времени физические свойства полимерных поверхностно-активных веществ исследованы все же не в полной мере, а также не всегда применение их теоретически обосновано [3], что предоставляет простор для включения спектра новых исследований в указанной области. В частности, отдельный интерес представляет решение вопроса улучшения диспергирования пигментов и наполнителей в органической среде, способное выявить возможности достижения новых качественных характеристик высокомолекулярных соединений, а также композиций для проведения окрасочных работ в современном строительстве.

Общая классификация поверхностно-активных веществ по группам или химической природе

Наиболее известной в мировом научном сообществе признается классификация по заряду гидроксильных групп или химической природе молекул ПАВ. Согласно данной классификации можно выделить:

- катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ);
- анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ);
- амфотерные поверхностно-активные вещества (амфолитные, АмПАВ), способные выполнять функции как донора, так и акцептора протона в зависимости от рН раствора;
- неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ).

Рассмотрим отдельно особенности каждого вида вышеуказанных ПАВ.

Катионные ПАВ характеризует присутствие относительно большой, положительно заряженной гидрофобной группы. Они находят применение при улучшении диспергирования пигментов и наполнителей в органической среде в связи со способностью адсорбироваться на твердых поверхностях, вытесняя воздух и влагу и образуя при этом достаточно прочную связь. Большинство КПАВ содержат в своем составе атом азота, который несет положительный заряд.



К КПАВ можно отнести:

- соли алкилзамещенных аммониевых оснований, например, бромид гексадецилтриметиламмония;
- соли алифатических аминов;
- соли ароматических аминов;
- соли алкилзамещенных пиридина.

Особенностью КПАВ является то, что они достаточно эффективно совмещают поверхностно-активные свойства с повышенной биологической активностью, благодаря чему находят применение в качестве дезинфицирующих и бактерицидных средств, а также ингибиторов коррозии.

Ниже в табл. 1 охарактеризованы интересные области применения КПАВ в промышленности и народном хозяйстве.

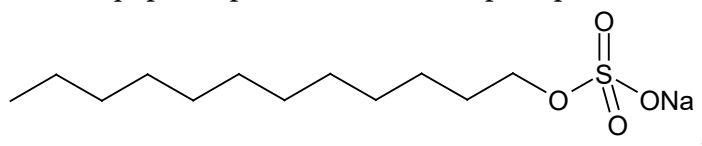
Таблица 1. Практическое применение КПАВ в областях химии и биохимии

Поверхность	Область применения
Поверхность стали	В качестве антикоррозионных агентов
Неорганические пигменты	В качестве диспергаторов для красок
Пластик	В качестве антистатических агентов
Стенки бактериальных клеток	В качестве химических веществ, уничтожающих бактерии

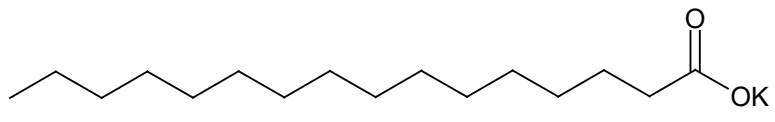
Анионные ПАВ характеризуются наличием большой отрицательно заряженной группы, при этом гидрофильная часть АПАВ обычно содержит группу NaSO_3^- или NaOSO_3^- .

Типичными примерами АПАВ могут служить:

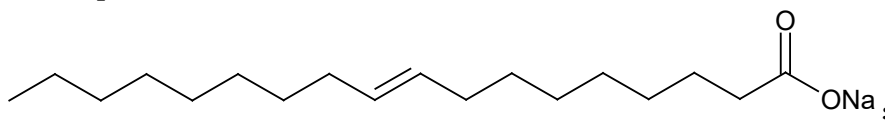
- соли неполных эфиров серной кислоты, например, додецилсульфат натрия:



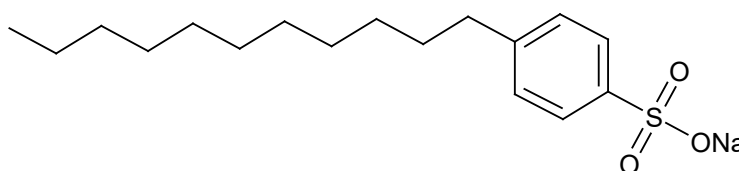
- карбоновые кислоты и соли с общей формулой RCOOMe , где Me – металл, например, пальмитат калия:



- олеат натрия:



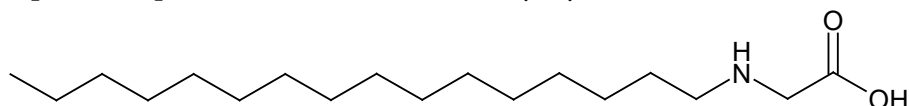
- соли соответствующих сульфокислот RSO_2OM , содержащие алкильный радикал, например, додецилсульфонат:





Применение АПАВ широко распространено в области производства латексов и синтетических каучуков [4].

Амфотерные, или амфолитные ПАВ (АмПАВ) содержат две функциональные группы, различающиеся по своим свойствам, и, в зависимости от кислотности среды, могут проявлять как анионоактивные, так и катионоактивные свойства; при этом в качестве группы, способной приобретать положительный заряд, выступает аминогруппа. Классическими представителями АмПАВ являются белки и аминокислоты природного происхождения. Синтетические аналоги включают алкиламиноуксусные кислоты, ярким примером которых является ацетиламиноуксусная кислота:



Значительные затраты на изготовление алкиламиноуксусных кислот послужили причиной их редкого производства в промышленности и медицине.

Неионогенные ПАВ отличаются тем, что не диссоциируют на ионы в водных растворах; их молекулы состоят из гидрофобных радикалов (например, алкильных) и гидрофильных атомных групп. При этом гидрофильная часть НПАВ обычно включает гидроксильные (OH^-) группы или эфирные ($\text{C}-\text{O}$) связи, которые должны присутствовать в значительных количествах в молекуле для достижения требуемого уровня гидрофильности.

Одним из явных преимуществ НПАВ является их совместимость с ионогенными поверхностно-активными веществами.

Важнейшие представители различных классов ПАВ представлены в табл. 2.

Таблица 2. Примеры различных классов ПАВ

Название	Сокращённое название	Формула
Катионные ПАВ		
Октадециламин	ОДА	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2$
Додециламин	ДДА	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$
Бромид цетилтриметиламмония	ЦТМА	$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$
Анионные ПАВ		
Октилсульфат натрия	ОС	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_3\text{Na}$
Додецилсульфат натрия	ДДС	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$
Неионогенные ПАВ		
Оксиэтилированные производные алкилфенолов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$		
Эмульгатор ОП-7	ОП-7	Где $n = 8-10$, $m = 6-7$

Особенности поведения ПАВ в водных растворах

Существует две большие группы дифильных ПАВ, которые разделяются в зависимости от способности к самоорганизации в растворах, а именно: истинно растворимые и мицеллообразующие [5, 6].

Группа истинно растворимых веществ включает низшие спирты, кислоты и их соли. Эти вещества остаются в молекулярно-дисперсном состоянии в растворе до тех пор, пока не будут достигнуты концентрации, соответствующие их насыщенным растворам, после чего система разделяется на две макрофазы.



Вторая группа ПАВ характеризуется способностью к образованию гетерогенных дисперсных систем. Молекулы коллоидных ПАВ, которые содержат как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты, имеют тенденцию независимо мигрировать к границе раздела фаз. Когда гидрофильные группы изолированы от воды (полностью или частично), образуется адсорбционный слой, уменьшающий свободную энергию на границе раздела фаз. При этом показатель предельной адсорбции возрастает с увеличением концентрации поверхностно-активного вещества [7].

По мере увеличения концентрации ПАВ в растворе большую роль начинают играть структурные агрегаты, известные как мицеллы. Мицеллы образуются, когда ПАВ обладают длинными углеводородными цепями и сильными полярными группами.

Дополнительно введено понятие «критическая концентрация мицеллообразования» (ККМ) – минимальная концентрация ПАВ, при которой достигается термодинамическое равновесие ионов и молекул с ПАВ. В области критических значений концентрации мицелл возможно наблюдать значительные изменения физических и химических свойств раствора ПАВ [8-12].

Для оценки влияния состава ПАВ на значения ККМ следует учитывать следующие закономерности, изложенные в [13-16]:

- значения ККМ сильно снижаются с ростом длины алкильной цепи ПАВ; при этом падение ККМ при увеличении длины алкильной цепи на одну метиленовую группу составляет для ионных ПАВ – 50%, для неионных ПАВ – до 70%;
- ККМ для ионных поверхностно-активных веществ значительно выше, чем для НПАВ; при этом соотношение зависит от длины алкильной цепи, но разница составляет примерно два порядка;
- смещение ионогенных групп от крайней границы углеводородного радикала к середине алкильной цепи приводит к росту ККМ;
- рост заряда противоиона приводит к снижению ККМ.

Также росту ККМ способствует увеличение полярности гидрофобной части молекулы.

Другим важным фактором, влияющим на ККМ, является температура. С повышением температуры ККМ уменьшается, в первую очередь, вследствие разрыва водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода, а также снижения агрегации.

Присутствие и концентрация дополнительных веществ в растворе также существенно влияют на ККМ, с учетом следующих ключевых принципов:

- добавление соли в раствор вызывает заметное снижение ККМ. При высоких концентрациях соли изменения ККМ становятся более заметными по мере увеличения числа атомов углерода в цепи ПАВ;
- ионный заряд в растворе играет решающую роль, при этом заряд противоиона оказывает особо значимое влияние на ККМ;
- низкомолекулярные вещества влияют на ККМ индивидуально, в зависимости от полярности растворенных соединений;
- на изменение ККМ в сторону роста некоторое влияние оказывают вещества, обладающие способностью хорошо растворяться в воде.



ККМ является одной из важнейших характеристик ПАВ. Анализ ККМ – основной этап, при котором рассматривается возможность использования ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) определяется путем измерения поверхностного натяжения и процесса солюбилизации. Также хорошо «работает» кондуктометрический метод, который используется для определения ионных поверхностно-активных веществ [7].

Полимерные ПАВ, без которых трудно обойтись в технологиях производства материалов, проявляют критическое свойство, называемое «поверхностная активность». Эта характеристика обозначает их способность адсорбироваться на границах фаз со снижением поверхностной энергии за счет определенной ориентации молекул в поверхностном слое.

Поверхностное натяжение – это максимальный объем работы, необходимый для создания единицы площади поверхности (1 м^2).

Многочисленные амфифильные и водорастворимые ПАВ весьма эффективно действуют в части снижения поверхностного натяжения растворов (особенно на границе с воздухом), часто до значений, не превышающих 30–40 мН/м. При этом вид изотермы поверхностного натяжения (см. рис. 1) достаточно качественно иллюстрирует корреляцию между поверхностным натяжением и концентрацией растворенного вещества при постоянной температуре.

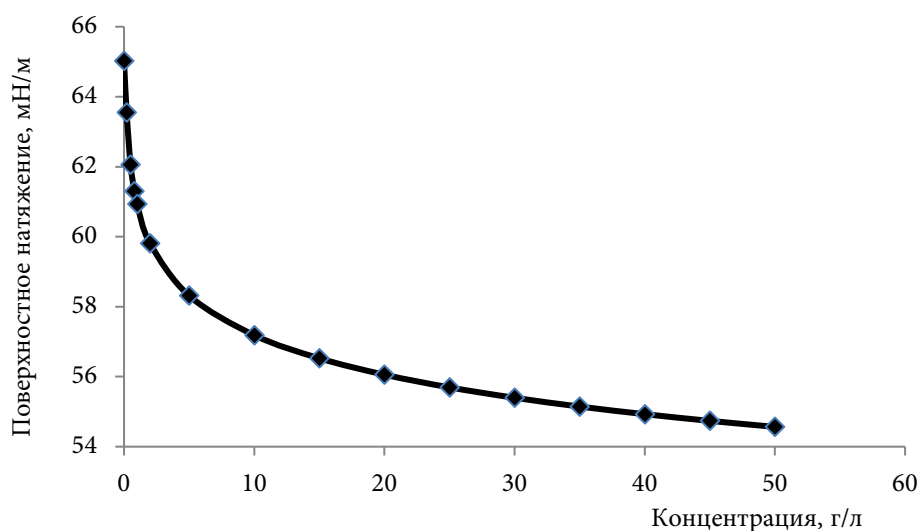


Рис. 1. Общий вид изотермы поверхностного натяжения

В водных системах поверхностная активность поверхностно-активных веществ при определенной температуре зависит от их концентрации, а также формы и размера мицелл. Как правило, поверхностное натяжение уменьшается по мере роста массы мицеллы. Мицеллы в воде могут принимать различные формы, такие как сферические, цилиндрические или даже двухслойные конфигурации.

Поверхностное натяжение в растворах регулируется характеристиками растворителя и растворенного вещества, а также их концентрацией и температурой.



Солюбилизирующая способность ПАВ

Солюбилизация – процесс значительного увеличения растворимости слабополярных органических соединений (солюбилизатов) в воде при наличии ПАВ (солюбилизаторов).

Способность мицеллярных систем к солюбилизации соединений является одним из важнейших свойств. Данный процесс тесно связан с гидрофобным взаимодействием.

Процесс солюбилизации приводит к образованию равновесных практически прозрачных растворов.

Различают прямую солюбилизацию (в водных растворах) и обратную (характерную для углеводородных систем) [6, 17].

Неполярные гидрофобные вещества и полярные органические соединения способны включаться в структуру мицеллы различными способами. Неполярные вещества, такие как ароматические и парафиновые углеводороды, встраиваются в углеводородные ядра мицелл. Напротив, полярные вещества – кислоты и спирты – располагаются между молекулами ПАВ, при этом их полярные группы ориентируются / приспособляются к окружающей воде, а гидрофобные части выстраиваются параллельно углеводородным цепям ПАВ.

Кроме того, молекулы солюбилизата могут прикрепляться к поверхности мицелл. В таких случаях молекулы располагаются между изогнутыми цепями, не проникая в структуру ядра мицеллы. Такое поведение характерно для НПАВ [6].

В начале процесса происходит растворение солюбилизата в растворе, затем молекулы солюбилизата диффундируют к поверхностной границе мицеллы, а на заключительном этапе солюбилизат внедряется в структуру мицеллы [18].

Особенности синтеза поверхностно-активных веществ, применяемых для получения высокомолекулярных соединений и полимерных композитов

Модификация пигментов и наполнителей для полимерных композитов и покрытий с целью повышения их технологических свойств наиболее эффективна при формировании на их поверхности хемосорбционных слоев модифицирующих веществ. Однако значительное снижение удельной поверхностной энергии частиц пигмента и наполнителя нежелательно, так как это уменьшает энергию смачивания их поверхности растворами полимеров или расплавами, составляющими матрицу. Поверхность пигментов часто демонстрирует мозаичную структуру кислотно-щелочных свойств, содержащую группы, способные к химическому взаимодействию с кислотными функциональными группами, такими как карбоксильные группы органических модификаторов.

Чтобы облегчить хемосорбцию модификатора, сохраняя при этом способность адсорбционного слоя взаимодействовать с окружающей средой посредством определенной полярности, в молекулу ПАВ при синтезе должны быть дополнительно включены реакционноспособные и полярные группы (рис. 2).

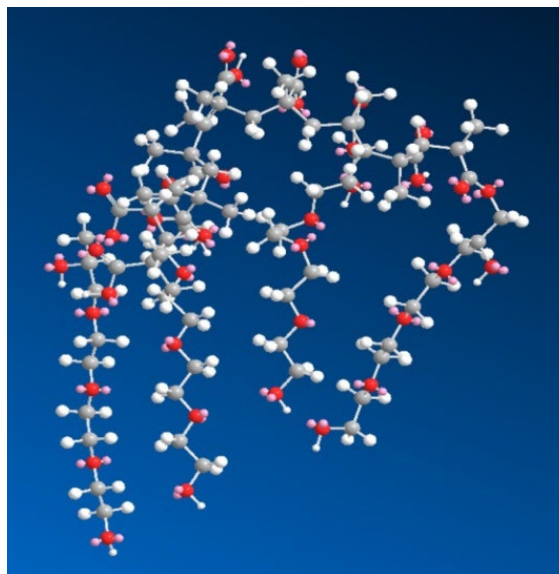


Рис. 2. 3D модель продукта сополимеризации оксиэтилированного глицилметакрилата с метакриловой кислотой; цвет атомов – серый (углерод), белый (водород), красный (кислород) и розовый (неподеленные электронные пары)

Структура молекулы в виде модели, представленной на рис. 2, подразумевает, что часть атомов (углерод, водород) может оставаться химически инертной в условиях модифицирования и формирования композита.

Применение в строительстве полимерных поверхностно-активных веществ на основе поликарбоксилатов

Полимерные поверхностно-активные вещества находят широкое применение в различных сферах промышленности, хозяйства и медицины.

В качестве примера можно рассмотреть процесс получения окисленных битумов и улучшение их свойств. При их производстве в систему вводят модифицирующие добавки (ПАВ), которые положительно влияют на свойства получаемого материала и их реакционную способность. В связи с тем, что производители стремятся к снижению материальных затрат, применение поверхностно-активных веществ в данном случае оправдано [19, 20].

Несомненным преимуществом применения модифицирующих добавок, содержащих поверхностно-активные вещества, является их способность улучшать эксплуатационные характеристики битума. Применение данных добавок способствует улучшению смачивания минеральных материалов битумом за счет формирования адсорбционного слоя, где полярные группы ориентируются к поверхности минерала, а углеводородные цепи включаются в структуру битумной матрицы.

Главным преимуществом использования таких добавок является сокращение времени, необходимого для получения однородной смеси, а также снижение температуры, требуемой для процесса смешивания. Кроме того, ПАВ способствуют образованию мономолекулярного хемосорбционного слоя на границе раздела «минеральный материал – битум», что значительно усиливает адгезию между компонентами смеси [21-23].



Одной из приоритетных задач, поставленных перед строительной отраслью, является ускорение процесса возведения монолитных конструкций. Для этого основное внимание уделяется увеличению текучести бетонных смесей, способных к самоуплотнению. На протяжении десятилетий разрабатывались различные способы повышения текучести цементных растворов и высокомолекулярных соединений для строительства. В частности, в 1960-х и 1970-х годах были созданы полимеры на основе продуктов конденсации формальдегида с сульфированным меламином и нафталином, которые до сих пор успешно применяются для этих целей [24].

В конце XX столетия начали появляться новые типы полимерных ПАВ (суперпластификаторов) на основе простых поликарбоксилатных эфиров. Характерно, что их влияние на текучесть зависит не только от структуры полимера, но и от характеристик цемента. Эксплуатационные характеристики полимера значительно различаются друг от друга, если в используемом цементе содержание глинозема находится на высоком уровне. Также важную роль играет количество карбоксильных групп в цепи и собственно длина цепи, что определяет в итоге количество адсорбированного полимера [25].

В настоящее время пластификаторы на основе поликарбоксилатов являются наиболее эффективными промышленными пластификаторами среди всех водорастворимых добавок, известных в строительной сфере. При введении в состав свежеприготовленного бетона они существенно изменяют его реологические свойства, резко снижая вязкость цементных смесей и облегчая заливку даже в компактные или сильно упрочненные формы. Высокая текучесть бетона позволяет ему самостоятельно заполнять все части формы.

Действие поликарбоксилатных суперпластификаторов основано на сочетании электростатических и пространственных эффектов, достигаемых благодаря гидрофобным полиэфирным боковым цепям молекулы сложного поликарбоксилата. Этот механизм обеспечивает водорастворимый эффект в несколько раз более сильный, чем для обычных суперпластификаторов. Преимущества использования поликарбоксилатных суперпластификаторов заключаются в меньшей вязкости и небольшом расходе воды, необходимом для замешивания бетонных смесей, по сравнению с суперпластификаторами на основе нафталинсульфоната, меламинсульфоната или лигносульфоната [26-32].

Использование полимерных ПАВ в качестве диспергаторов красок

Современные диспергаторы – вещества, добавляемые в суспензии для улучшения разделения частиц и предотвращения их агломерации или осаждения, должны отвечать достаточно строгим требованиям. ПАВ на основе полимеров с многочисленными функциональными группами, такими как поликарбоксилаты, обладают значительными перспективами в качестве модификаторов поверхности пигментов. Их использование помогает предотвратить спекание при сушке, улучшает диспергируемость, снижает содержание влаги в водных пастах после фильтрации и уменьшает полидисперсность.



Пигментированные материалы представляют собой микрогетерогенные коллоидные системы, физические, химические и технические свойства которых в первую очередь определяются дисперсией пигментов и наполнителей. Эти факторы влияют на реологические свойства дисперсий пигментов, их агрегационную и кинетическую стабильность, оптические свойства (например, укрывистость, цвет и тонирующую способность), а также на защитные и механические свойства покрытий.

Стабилизация имеет решающее значение для пигментированных материалов и обеспечивается структурными и механическими характеристиками адсорбционных слоев, которые создают пространственные барьеры, препятствующие сближению частиц на расстояние, при котором силы притяжения становятся значительными. Это взаимодействие уменьшает запасы поверхностной энергии на активных участках поверхности пигмента. Ключевые функции диспергаторов включают увлажнение, диспергирование и стабилизацию. Эффективная молекула диспергатора должна включать как гидрофильные, так и гидрофобные фрагменты [33, 34].

К полимерным поверхностно-активным веществам, используемым в качестве диспергаторов для красок, относятся:

- сополимеры ангидрида малеиновой кислоты [35];
- полимерные диспергаторы на основе производных уретана и мочевины [36, 37];
- сополимеры стирола с аминогруппами [38, 39];
- сополимеры с гидрофильными и гидрофобными акриловыми фрагментами, содержащими боковые карбоксильные или аминогруппы [39];
- низкомолекулярные алкидные смолы с кислотным содержанием более 30 мг КОН/г;
- низкомолекулярные полиэфирные смолы с высоким кислотным и гидроксильным содержанием и их смеси с ионными и неионогенными поверхностно-активными веществами, полученными из жирных кислот [34];
- соевый лецитин [34];
- металлоорганические соединения, способные при комнатной температуре вступать в реакцию с кислородсодержащими группами на поверхности пигментов и функциональными группами, такими как в эпоксидных смолах [39].

Полимерные ПАВ и реологические свойства дисперсий пигментов и наполнителей

На дисперсность пигментов и наполнителей большое влияние оказывает вязкость пигментной дисперсии, которая зависит как от текучести самой среды, так и от количества и типа дисперсной фазы.

Так, например, изучение течения дисперсий с включением в них латекса, пигментов и наполнителей [40] выявило, что при определенном содержании твердой фазы образуется гель-сетка. Однако через жидкие прослойки частицы наполнителя продолжают все же взаимодействовать [41]. На графике зависимости от предельного напряжения сдвига при постоянном содержании латекса [42] наблюдается экстремум, который отвечает максимально плотной упаковке частиц. С превышением критического значения по концентрации твердой фазы (например, красного железоксидного



пигмента на основе гетита) в композиции ощущается недостаток латекса, образующего адсорбционный слой на частицах пигмента и наполнителя. Когда количество дисперсной фазы в системе не превышает порогового значения, латекс дает устойчивые адсорбционные слои, обеспечивающие стабильность системы и постоянство вязкости, исполняя таким образом функцию поверхностно-активного вещества [40]. Другим ярким примером может послужить исследование течения смеси неионогенного ПАВ (например, ОП-10) и винилхлоридбутадиенового латекса в сочетании с гидроксипропилцеллюлозой, проведенное уже четыре десятилетия назад [43]. Характерно, что после отверждения такой композиции был получен защитный материал, пригодный для получения покрытий на поверхностях любого типа и отличающийся повышенной водоустойчивостью и прочностью. Если в качестве пигмента выступают не оксиды железа, а цинка, речь уже может идти о создании грунтовок с антикоррозионными свойствами. В свою очередь, при допировании стирол-акрилатных латексов NH_2 -группами следует ожидать придания антистатических свойств [44, 45] специальным покрытиям, что особенно важно при эксплуатации отдельных видов технологического оборудования.

Введение даже небольшого количества добавки поликарбоксилатных ПАВ приводит к возрастанию вязкости пигментных паст, а в некоторых случаях – к изменению характера их течения. Кроме того, эти ПАВ в исследуемых системах не всегда проявляют себя как эффективные диспергаторы. В данном случае вопрос предлагается решить путем предварительного модифицирования поверхности пигментов. С этой целью рекомендуется апробировать действие таких добавок, как полиол [46] и давно известные в отечественной науке альбумин и глицерин [47], а также действие полиэтиленгликолевых эфиров (ожидаемый эффект – упрочнение композиций и покрытия), уротропина в количестве ≤ 5 мас% (ожидаемый эффект – водоустойчивая композиция) [48], полиизоцианата [49] и олифы-оксоль (ожидается повышение адгезии к поверхности строительного материала) [50]. В общем и целом, важным условием получения стабильных смесей с использованием апробируемых ПАВ является относительно малая их концентрация и дополнительное включение в систему неионогенных соединений [51, 52], например, сульфированного ОП-10 (С-7), оксиэтилированного изооктилфенола или несимметричного блок-сополимера окисей этилена и пропилена (НБС-2).

Выводы

Поверхностно-активные вещества благодаря своим специфическим свойствам могут служить необходимыми компонентами в составе материалов широкого назначения и выполнять различные функции.

Полимерные поверхностно-активные вещества с высоким содержанием карбоксильных групп рекомендуются к применению в химической промышленности, в частности, при модифицировании поверхности хроматических железистооксидных пигментов и наполнителей с целью улучшения их смачиваемости и диспергируемости,



а также повышения прочности и адгезии окрасочных композиций и получения водоустойчивых покрытий на их основе.

В строительстве от показателя подвижности бетона в значительной степени зависит его способность к заполнению различных форм и полостей при растекании под действием собственного веса, в связи с чем целесообразно использовать полимерные ПАВ в качестве суперпластификаторов бетонных смесей. Ожидается, что получаемые образцы бетона будут характеризоваться практически полным отсутствием усадки.

Список источников

1. Неудачина Л.К., Петрова Ю. С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе: [учеб. пособие]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 76 с.
2. Мансураева Л.М. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение // *Вестник магистратуры*. 2022. № 2–1. С. 30–35
3. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. 2-е изд., перераб и доп. Л.: Химия, 1981. 304 с.
4. Крысин М.Ю., Вережников В.Н., Гермашева И.И. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: учеб. пособие. СПб: Лань, 2015. 304 с.
5. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1975. 512 с.
6. Фролов, Ю.Г., Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. М.: Альянс, 2004. 464 с.
7. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013.
8. Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Штыкова Л.С. Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т. 58, № 7. С. 732–733.
9. Shtykov, S. N. Surfactants in analysis: Progress and development trends / S. N. Shtykov // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 55, No. 7. – P. 608-614. – DOI: 10.1007/BF02827992.
10. Junquera E., Tardajos G., Aicart E. Effect of the presence of beta-cyclodextrin on the micellization process of sodium dodecyl sulfate or sodium perfluorooctanoate in water // *Langmuir*. 1993. Vol. 9, no. 5. PP. 1213–1219. – DOI: 10.1021/la00029a0.
11. Umlong I.M., Ismail K. Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. Vol. 299, no. 3. PP. 8–14. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.11.010.
12. Soni S.S., Panjabi S.H., Sastry N.V. Effect of non-electrolyte additives on micellization and clouding behavior of silicone surfactant in aqueous solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. Vol. 377, no. 3. PP. 205-211. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.12.048.
13. Mohajeri Eh., Noudeh Gh.D. Effect of temperature on the critical micelle concentration and micellization thermodynamic of nonionic surfactants: Polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters // *E-Journal of Chemistry*. 2012. V. 9, no. 4. PP. 2268–2274. – DOI: 10.1155/2012/961739.
14. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1984. 368 с.
15. Ахмедов К.С. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. Ташкент: «ФАН», 1969. 250 с.
16. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. /Под ред. М.Ю. Плетнева. М.: ООО «Фирма Кламель», 2002. 768 с.
17. Шукин Е.Д., Перцов А. В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: Учебник для университетов и химико-технолог. вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. 445 с.
18. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования. 5-е изд., стер. М.: Изд. центр «Академия», 2010. 368 с.



19. **Чернов А.А.** Регулирование группового углеводородного состава гудронов – сырья нефтехнологических процессов // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2004. № 10. С. 17–19.
20. **Шрубок А.О.** Окисленные битумы из модифицированного сырья // *Тр. БГТУ*. 2012, № 4. С. 92-95.
21. **Федулов А.А.** Применение поверхностно-активных веществ (стабилизаторов) для улучшения свойств связных грунтов в условиях дорожного строительства: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.11 / Федулов Андрей Александрович. М., 2005. 165 с.
22. **Якимович И.В.** Асфальтобетон с адгезионной добавкой ДАД-1: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Игорь Валентинович Якимович. Белгород, 2009. 178 с.
23. **Ахмадова Х.Х.** и др. Основные способы модификации битумов различными добавками // *Вестник ГГНТУ. Технические науки*. Том XV. № 3 (17). 2019. С. 42-57.
24. **Рамачадран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. [и др.]** Добавки в бетон: справ. пособие. Стройиздат, 1988. 575 с.
25. **Schramm Laurier L., Stasiukb Elaine N., Marangoni D. Gerard.** Surfactants and their applications // *Annu. Rep. Prog. Chem.* 2003. Vol. 99. PP. 3–48. – DOI: 10.1039/B208499F.
26. ГОСТ 24211–2008. Добавки для бетонов и строительных растворов. Оpubл. 01.01.2011.
27. Пат. RU 2360880. Суперпластификатор высокой начальной прочности / **Клементе Паоло, Феррари Джорджо, Гамба Марьяеле, Пистолези Карло и др.** Оpubл. 10.07 2009.
28. Пат. RU 2390530. Добавка к бетону и раствору / **Изуми Тацуо, Зандерс Карстен, Янсен-Боктинг Марион, Дикти Штефан.** Оpubл. 10.06.2010.
29. **Ferrari L., Kaufmann J., Winnefeld F., Plank J.** Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions // *Cement and Concrete Research*. 41. DOI: <https://doi.org/1058.10.1016/j.cemconres.2011.06.010>.
30. **Agarwal S.K., Masood I., Malhotra S.K.** Compatibility of superplasticizers with different cements // *Constr. Build. Mater.* 2000. Vol. 14, № 5. PP. 253–259. – DOI: 10.1016/S0950-0618(00)00025-8.
31. **Prince W., Espagne M., Aitcin P.-C.** Ettringite formation: a crucial step in cement superplasticizer compatibility // *Cem. Concr. Res.* 2003. Vol. 33, №5. Pp. 635–641.
32. **Nikinamubanzi P.-C., Aitcin P.-C.** Cement and superplasticizer combinations: compatibility and robustness // *Com. Concr. Agg.* 2004. Vol. 26, № 2. PP. 102–109. - DOI: 10.1520/CCA12329.
33. **Брок Т., Гротеклаус М., Мишке П.** Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М. : ООО «Пэйнт-Медиа», 2004. 548 с.
34. **Bielman J.** Additives for Coatings. Willey, VCN, 2001. P. 130.
35. **Григорьев И.В., Мифтахов Э.Н., Мустафина С.А.** Математическое моделирование процесса полимеризации стирола с малеиновым ангидридом // *Вестник Технологического университета*. 2015. Т. 18, № 15. С. 211-216.
36. **Староверова О.С.** Модификация эпоксиэфиром полимерных материалов для лакокрасочных покрытий: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Староверова Ольга Сергеевна. – Ярославль, 2014. – 118 с.
37. Пат. 0292702B1 Composition containing dispersed pigment / **Harunori G., Hisao K., Hiroyoshi K.** Оpubл. 23.12.85.
38. **Манеров Е.В.** Влияние полимерных ПАВ на формирование и свойства полиэфирмеламиноформальдегидных композиций: дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Евгений Владимирович Манеров. Ярославль, 2012. 155 с.
39. **Шевченко Н.М.** Реологические и диспергирующие добавки, используемые в лакокрасочных материалах. М. : НИИТЭХИМ, 1990. 34 с.
40. **Leiko V.V., Stepanova N. A., Kupriyanov V. D., Korsakov V. G.** Rheological characteristics of barium titanate suspensions in butadiene-nitrile rubber solutions // *Kolloidnyy Zhurnal*. 1995. Vol. 57, No. 3. P. 364-367.
41. **Липатов Ю.С.** Физико-химические основы наполнения полимеров. М. : Наука. 1991. 260 с.
42. **Баенкевич В.В., Лаврищев Л.П., Цюрупа Н.Н.** Реологический способ определения критической концентрации пигмента // *ЛКМ и их применение*. 1975. № 3. С. 61-62.
43. Pat. 4347285 of USA / **Batdorf Vernon H.** Publ. 1982.
44. **Примаченко О.Н., Павлюченко В.Н., Гагарина К.А. [и др.]** Антистатические латексные покрытия на основе аминоксодержащих сополимеров // *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73, № 10. С. 1713-1719.



45. **Primachenko O.N, Sorochinskaya O. V., Pavlyuchenko V. N.** [et al.] Compound latexes for antistatic coatings // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2002. Vol. 75, No. 10. P. 1705-1708. – DOI 10.1023/A:1022256624472.
46. Pat. 4737575 of USA / **Blount David H.** Publ. 1988.
47. **Григорьев П.Н., Матвеев М.А.** Растворимое стекло. М. : Промстройиздат. 1956. 444 с.
48. **Панов В.П., Елхова Н.Н., Стрелков В.П., Вахтеров Г.Н.** Авторское свидетельство 1158539 СССР // Бюл. 1985. № 20.
49. **Павлов В.И., Збанацкий Н.Л., Веселовский Н.А.** Влияние силикатного модуля жидкого стекла на прочность отвержденных композиций полиизоцианата // *Пластмассы*. 1988. Вып. 10. С. 15–17.
50. **Майстренко А.А., Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Старосельский С.Я., Кавалерова Е.С.** Авторское свидетельство 1257080 СССР // Бюл. 1986. № 34.
51. **Альбертинский Г.Л., Дельгадильо Х.Э., Агафонов Г.И., Верхоланцев В.В.** Влияние ПАВ на свойства водных растворов силикатов щелочных металлов / *ЛКМ и их применение*. 1988. № 2. С. 13–15.
52. **Альбертинский Л.Г., Дельгадильо Х.Э., Агафонов Г.И., Верхоланцев В.В.** Влияние ПАВ на некоторые свойства жидких стекол / *ЛКМ и их применение*. 1988. № 5. С. 17–18.

Поступила в редакцию 20.11.2024

Одобрена после рецензирования 29.11.2024

Принята к опубликованию 03.12.2024



Scientific article

UDC 547.793

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-88-95

O-ALKYLATION OF 4-HYDROXYBENZOLSULFONAMIDE BY N-SUBSTITUTED 2-CHLOROACETAMIDES AND 5-(CHLOROMETHYL)-3-ARYL-1,2,4-OXADIAZOLES

E. A. Vasilieva¹, P. V. Polunina², E. A. Balbutsky², I. K. Proskurina²,
S. A. Ivanovsky², A. A. Shetnev³, M. K. Korsakov²

Elena Andreyevna Vasilieva, Postgraduate Student; Polina Vladimirovna Polunina, Student; Egor Alekseevich Balbutsky, Student; Irina Konstantinovna Proskurina, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor; Sergey Aleksandrovich Ivanovsky, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Anton Andreyevich Shetnev, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Mikhail Konstantinovich Korsakov, Doctor of Chemical Sciences, Professor

¹The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

²Yaroslavl State Pedagogical University named after K. D. Ushinsky, Yaroslavl, Russia

³Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow region, Russia

s.ivanovskiy@yspu.org, shetnev.aa@mipt.ru

Keywords:
sulphonamide,
oxadiazole, O-
alkylation,
carboanhydrase,
monoamine oxidase

Abstract. The paper presents a method for the synthesis of new representatives of the primary benzenesulfonamides class. They are promising agents for the treatment of open-angle glaucoma and neurodegenerative diseases. The authors have developed a mechanism for the O-alkylation of 4-hydroxybenzene sulfonamide with alkylating agents of different nature. The method provides mild conditions and selectivity of the process. The paper shows the necessity of activation of N-substituted 2-chloroacetamides and 5-(chloromethyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles by catalytic addition of potassium iodide in O-alkylation reactions of phenols. The authors demonstrated the applicability of the developed methodology on 12 examples of O-alkyl derivatives of 4-hydroxybenzene sulfonamide obtained in yields from 28 to 86%. The research proved the purity and structure of the new compounds by the combined methods of ¹H NMR, ¹³C NMR, and elemental analysis.

For citation:

Vasilieva E.A., Polunina P.V., Balbutsky E.A., Proskurina I.K., Ivanovsky S.A., Shetnev A.A., Korsakov M.K. O-alkylation of 4-hydroxybenzolsulfonamide by N-substituted 2-chloroacetamides and 5-(chloromethyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2024. Vol. 5, Issue 4 P. 88-95. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5563/view>

Introduction

The primary sulfonamide pharmacophore is part of a wide range of drugs aimed at treating infectious diseases [1], pain syndrome [2], targeting and adjuvant cancer therapy [3-5]. According to the recent studies, benzenesulfonamide-containing pharmacological agents can



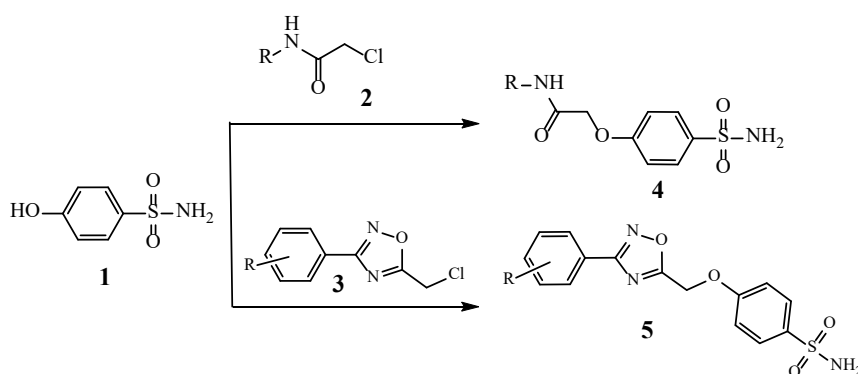
be successfully used to reduce intraocular pressure in glaucoma. Moreover, they can normalise dopamine levels in the synaptic cleft of the brain for Parkinson's disease [6-9].

Therefore, the search for rational ways to synthesise new primary benzenesulfonamide derivatives is an urgent task of organic synthesis.

There are many ways of sulfonamide fragment introduction as a result of direct sulfochlorination of aromatic substrates with chlorosulfonic acid followed by treatment of the resulting sulfochloride with ammonia [10]. A route for the preparation of primary sulfonamides by diazotisation reaction has been described [11, 12]. Nevertheless, such approaches are often non-selective, requiring the use of harsh reaction conditions and aggressive media, usually incompatible with poorly stable drug-like molecular frameworks. It is much more convenient to synthetically perform the introduction of the sulfonamide moiety. In this case, a convergent approach is applied using ready-made polyfunctional benzenesulfonamide building blocks as reagents. 4-hydroxybenzene sulfonamide is one of such commercially available reagents. It contains, in addition to the sulfonamide moiety, another nucleophilic centre – a hydroxy group suitable for functionalisation.

Main body

The present study investigates the regioselective *O*-alkylation of 4-hydroxybenzenesulfonamide by *N*-substituted 2-chloroacetamides and 5-(chloromethyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles. This provides an extension of the range of available primary benzenesulfonamides as potential inhibitors of human monoamine oxidase and carboanhydrase (Scheme 1).

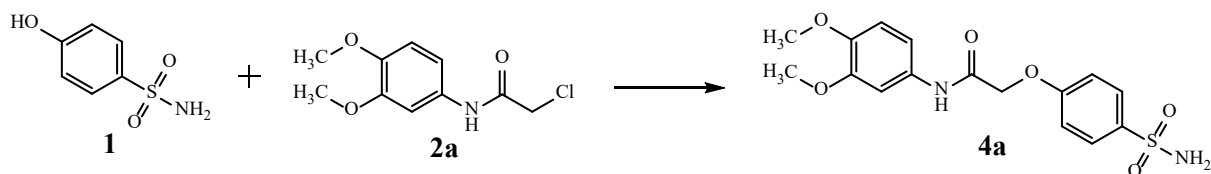


Scheme 1. *O*-Alkylation of 4-hydroxybenzenesulfonamide with 2-chloroacetamides (2) and 5-(chloromethyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles (3)

Indeed, the interaction of phenols with various alkylating agents is performed in various systems: K_2CO_3 /DMF, K_2CO_3 /acetonitrile, K_2CO_3 /KI/DMF, KOH/DMF [13]. The use of alkylating agents of medium strength (halogenacetamides) and weakly activated chloromethanes requires the reaction to be conducted in a strongly basic - ionising environment and at increased temperature. Simultaneously, the presence of the second nitrogen-containing nucleophilic centre in the molecule of 4-hydroxybenzenesulfonamide imposes limitations on the use of strong bases in the synthesis of *O*-alkyl derivatives. In order to obtain preparative yields of the target products, it was necessary to find compromise conditions providing selectivity and acceptable process speed.



We selected the reaction conditions for the interaction of 4-hydroxybenzene sulfonamide with 2-chloro-*N*-(3,4-dimethoxyphenyl)acetamide as an example (Scheme 2). Table 1 presents the results of the interaction.



Scheme 2. Model reaction of 4-hydroxybenzene sulfonamide with 2-chloro-*N*-(3,4-dimethoxyphenyl)acetamide

Table 1. Selection of optimal conditions for the interaction of 4-hydroxybenzene sulfonamide with 2-chloro-*N*-(3,4-dimethoxyphenyl)acetamide (2a)

Nº	2a, eq	K ₂ CO ₃ (eq)	KI (eq)	Solvent	Temperature, °C	Yield, %
1	1	1	-	Acetonitrile	20	-
2	1.2	2	-	Acetonitrile	50	-
3	1	2	-	DMF	20	-
4	1.2	2.5	-	DMF	50	-
5	1	2	0.25	DMF	20	60
6	1.2	2	0.25	DMF	20	58
7	1.2	2	0.25	DMF	50	32

However, the reaction of *O*-alkylation does not proceed in the absence of catalysis by potassium iodide. The interaction of 4-hydroxybenzene sulfonamide with 2-chloro-*N*-(3,4-dimethoxyphenyl)acetamide proceeds only under conditions close to the Filkenstein reaction [14, 15]. Heating of the reaction mixture causes the formation of a mixture of by-products and hinders the separation of *O*-alkyl derivatives. Moreover, the increase in the process duration, as well as the use of excess alkylating agent does not increase the yield of the target product.

This study showed that the following conditions are optimal for *O*-alkylation of 4-hydroxybenzenesulfonamide: *N*-substituted 2-chloroacetamide: 4-hydroxybenzenesulfonamide: K₂CO₃ : KI : DMF (*N,N*-dimethylformamide) in the ratio 1:1:2:0.25; reaction temperature is 20–25 °C; reaction time is 10–12 hours. The conditions of alkylation of 4-hydroxybenzene sulfonamide described above also allow ones to synthesise the target products of the interaction of the above phenol with 5-(chloromethyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles obtained according to the methods of [16, 17]. We synthesised a series of new benzenesulfonamide derivatives in moderate to good yields of 28–86 % under these conditions (Fig. 1).

Conclusions and recommendations

The authors have developed a mechanism for the *O*-alkylation of 4-hydroxybenzene sulfonamide with alkylating agents of different nature. The method provides mild conditions and selectivity of the process. We have shown the necessity of activation of *N*-substituted 2-chloroacetamides and 5-(chloromethyl)-3-aryl-1,2,4-oxadiazoles by catalytic addition of potassium iodide in *O*-alkylation reactions of phenols.



Experimental part

Reagents and solvents (Aldrich, Acros) are commercially available and were used without prior purification. We monitored the reaction progress by thin layer chromatography (TLC) on silica gel on Silufol UV aluminium plates using the following eluent - toluene : acetone : petroleum ether in the volume ratio of 3:5:5. We performed elemental analysis on a PerkinElmer 2400. We determined the melting temperature using a Büchi M-560 melting point and boiling point apparatus. We recorded NMR spectra on a Varian XL-400 instrument for solutions in DMSO- d_6 and $CDCl_3$ at 25 °C. We chose the signals of the residual solvent-DMSO residual protons in 1H NMR (δ H 2.50 ppm) or ^{13}C NMR (δ C 39.5 ppm) as a reference for counting chemical shifts. We used the tetramethylsilane signal as a marker; the shape of the signals is s for singlet, d for doublet, t for triplet, dd for doublet duplet, td for triplet doublet, and m for multiplet.

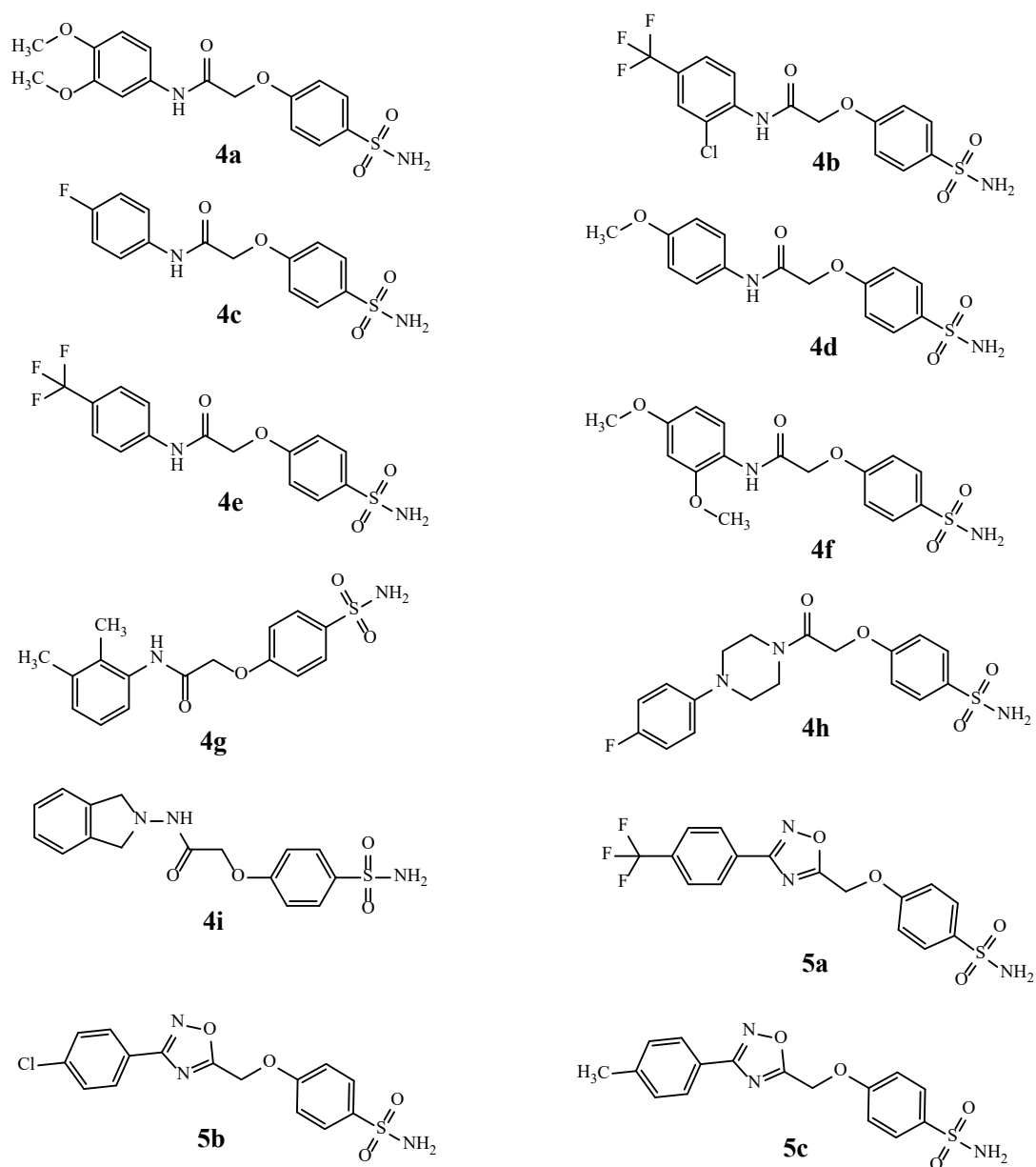


Fig. 1 Examples of synthesised compounds

**General procedure for the O-alkylation of 4-hydroxybenzene sulfanylamide**

We dissolved 0.002 mol of N-substituted 2-chloroacetamide in 4 mL of DMF, added 0.004 mol of K_2CO_3 and 0.0005 mol of KI. We stirred the mixture for 10 minutes, then sprinkled 0.002 mol of 4-hydroxybenzene sulphanilamide. We conducted the reaction at room temperature for 10-12 hours. We monitored the completeness of the reaction by TLC. We completed the reaction by depletion of 4-hydroxybenzene sulfonamide. We poured the reaction mixture into ten times volume of water under vigorous stirring. We filtered the precipitates and purified them by recrystallisation of acetonitrile.

N-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-(4-sulfamoylphenoxy)acetamide (4a) Yield is 47%. Precipitate of grey colour, T.melt. is 201 - 203 °C. NMR-spectrum 1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 9.95 (s, 1H), 7.82 - 7.73 (m, 2H), 7.32 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H), 7.17 - 7.11 (m, 3H), 6.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.77 (s, 2H), 3.73 (s, 6H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 166.19, 160.89, 149.19, 145.85, 137.45, 132.52, 128.31, 115.43, 112.65, 112.32, 105.50, 67.77, 56.38, 56.06. Found, %: C 52.53; H 4.91; N 7.69. $C_{16}H_{18}N_2O_6S$. Calculated, %: C 52.45; H 4.95; N 7.65.

N-(2-chloro-5-(trifluoromethyl)phenyl)-2-(4-sulfamoylphenoxy)acetamide (4b) Yield is 41%. Beige-coloured powder, T.melt. is 220 - 221 °C. NMR-spectrum 1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 8.25 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.89 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.86 - 7.74 (m, 4H), 7.55 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.17 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 4.92 (s, 2H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 167.72, 160.65, 138.80, 137.64, 136.31, 132.01, 131.44, 130.94, 128.96, 128.63, 128.35, 127.38, 123.29, 122.24, 115.47, 67.67, 52.82. Found, %: C 44.12; H 2.94; N 6.90. $C_{15}H_{12}ClF_3N_2O_4S$. Calculated, %: C 44.07; H 2.96; N 6.85.

N-(4-fluorophenyl)-2-(4-sulfamoylphenoxy)acetamide (4c) Yield is 28%. White coloured powder, T.melt. is 185 - 187 °C. NMR-spectrum 1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 10.16 (s, 1H), 7.77 (s, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.19 (s, 2H), 7.15 (s, 4H), 4.79 (s, 2H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 166.63, 160.86, 160.19, 157.80, 137.50, 135.32, 128.33, 122.33, 122.25, 116.11, 115.89, 115.44, 67.75, 41.09. Found, %: C 51.93; H 4.01; N 8.62. $C_{14}H_{13}FN_2O_4S$. Calculated, %: C 51.85; H 4.04; N 8.64.

N-(4-methoxyphenyl)-2-(4-sulfamoylphenoxy)acetamide (4d) Yield is 86 %. White colour powder, T.melt. is 190 - 192 °C. NMR-spectrum 1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 10.00 (s, 1H), 7.76 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.53 (dd, $J = 8.8, 4.0$ Hz, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.76 (s, 2H), 3.72 (s, 3H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 166.17, 160.91, 156.28, 137.47, 132.04, 128.32, 122.04, 121.46, 115.44, 114.56, 67.83, 55.87. Found, %: C 53.63; H 4.75; N 8.37. $C_{15}H_{16}N_2O_5S$. Calculated, %: C 53.56; H 4.79; N 8.33.

N-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-2-(4-sulfamoylphenoxy)acetamide (4e) Yield is 78%. White colour powder, T.melt. is 185 - 186 °C. NMR-spectrum 1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 10.52 (s, 1H), 7.85 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.15 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.86 (s, 2H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 167.37, 160.82, 142.59, 137.54, 128.34, 126.76, 120.24, 115.43, 67.69, 41.08, 26.12. Found, %: C 48.23; H 3.54; N 7.54. $C_{15}H_{13}F_3N_2O_4S$. Calculated, %: C 48.13; H 3.50; N 7.48.



N-(2,4-dimethoxyphenyl)-2-(4-sulfamoylphenoxy)acetamide (4f) Yield is 57%. Grey powder, T.melt. is 218 - 220 °C. NMR-spectrum ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 9.17 (s, 1H), 7.81 – 7.73 (m, 3H), 7.24 (s, 2H), 7.15 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.66 – 6.61 (m, 1H), 6.50 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 4.81 (s, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.74 (s, 3H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 166.22, 160.64, 157.74, 151.88, 137.64, 128.34, 123.66, 120.21, 115.50, 104.88, 99.59, 67.79, 56.54, 56.01. Found, %: C 52.51; H 4.98; N 7.71. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$. Calculated, %: C 52.45; H 4.95; N 7.65.

N-(isoindolin-2-yl)-2-(4-sulfamoylphenoxy)acetamide (4g) Yield is 52%. Beige-coloured powder, T.melt. is 202 - 204 °C. NMR-spectrum ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 8.00 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.82 – 7.70 (m, 2H), 7.27 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.19 (d, J = 13.9 Hz, 2H), 7.14 (dd, J = 8.0, 5.6 Hz, 3H), 7.06 – 6.98 (m, 1H), 5.05 (s, 2H), 4.16 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 3.20 (t, J = 8.5 Hz, 2H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm.: 166.00, 161.19, 143.35, 137.10, 132.19, 128.15, 127.74, 125.58, 124.34, 116.48, 115.34, 66.66, 46.37, 28.34. Found, %: C 55.38; H 4.9; N 12.16. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Calculated, %: C 55.32; H 4.93; N 12.10.

N-(2,3-dimethylphenyl)-2-(4-sulfamoylphenoxy)acetamide (4h) Yield is 46%. White colour powder, T.melt. is 197 - 198 °C. NMR-spectrum ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 9.62 (s, 1H), 7.79 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.20 – 7.12 (m, 3H), 7.11 – 7.01 (m, 2H), 4.82 (s, 2H), 2.25 (s, 3H), 2.05 (s, 3H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 166.83, 160.84, 137.70, 137.50, 135.93, 132.24, 128.30, 128.03, 125.93, 124.44, 115.46, 67.73, 20.80, 14.65. Found, %: C 57.49; H 5.46; N 8.42. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Calculated, %: C 57.47; H 5.43; N 8.38.

4-(2-(4-(4-fluorophenyl)piperazin-1-yl)-2-oxoethoxy)benzolsulfonamide (4i) Yield is 42%. Beige-coloured powder, T.melt. is 222 - 225 °C. NMR-spectrum ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 7.73 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.20 (s, 1H), 7.07 (dt, J = 8.6, 4.4 Hz, 5H), 6.99 (dd, J = 8.6, 5.3 Hz, 2H), 5.00 (s, 2H), 3.60 (t, J = 5.0 Hz, 4H), 3.14 (s, 2H), 3.06 (s, 2H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 166.02, 161.17, 148.34, 137.09, 128.16, 118.49, 118.41, 116.16, 115.94, 115.35, 66.42, 50.05, 49.71, 44.60, 41.80. Found, %: C 54.98; H 5.16; N 10.72. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4\text{S}$. Calculated, %: C 54.95; H 5.12; N 10.68.

4-((3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methoxy)benzenesulfonamide (5a) Yield is 45%. Beige-coloured powder, T.melt. is 188 - 189 °C. NMR-spectrum ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 8.24 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 5.74 (s, 2H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 176.64, 167.55, 160.19, 138.26, 130.29, 128.70, 128.48, 127.03, 115.63, 61.80, 41.14, 21.70. Found, %: C 48.18; H 3.10; N 10.58. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Calculated, %: C 48.12; H 3.03; N 10.52.

4-((3-(4-chlorophenyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methoxy)benzenesulfonamide (5b) Yield is 57%. Brown coloured powder, T.melt. is 186-189 °C. NMR -spectrum ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 8.05 – 7.98 (m, 2H), 7.84 – 7.76 (m, 2H), 7.68 – 7.61 (m, 2H), 7.30 – 7.22 (m, 4H), 5.71 (s, 2H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 176.33, 167.69, 160.18, 138.22, 137.25, 130.23, 129.59, 128.47, 125.26, 115.60, 61.75. Found, %: C 49.311; H 3.35; N 11.52. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_4\text{S}$. Calculated, %: C 49.25; H 3.31; N 11.49.

4-((3-(p-tolyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl)methoxy)benzenesulfonamide (5c) Yield is 50%. Beige-coloured powder, T.melt. is 198 - 200 °C. NMR-spectrum ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 7.94 – 7.87 (m, 2H), 7.83 – 7.76 (m, 2H), 7.38 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 3.1 Hz,



2H), 7.26 – 7.22 (m, 2H), 5.69 (s, 2H), 2.38 (s, 3H). NMR-spectrum ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) δ , ppm: 175.88, 168.42, 160.22, 142.51, 138.19, 130.58, 128.47, 127.71, 123.62, 115.60, 61.75, 21.77. Found, %: C 55.71; H 4.42; N 12.19. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Calculated, %: C 55.64; H 4.38; N 12.17.

The study was performed within the framework of the State assignment of Yaroslavl State Pedagogical University named after K. D. Ushinsky for 2024 from the Ministry of Education of the Russian Federation on the topic "Development of a new drug for the treatment of neurodegenerative diseases based on a monoamine oxidase inhibitor" (registry entry number 720000F.99.1.BN62AAA12000).

References

1. **Kritzman V. A., Stanzo V. V.** Medicinal substances. Encyclopaedic Dictionary of Young Chemist. 2nd ed. 1990. Pp. 134-136 (in Russian).
2. **Sarnpitak P., Mujumdar P., Morisseau C., Hwang S.H., Hammock B., Iurchenko V., Krasavin M.** Potent, orally available, selective COX-2 inhibitors based on 2-imidazoline core // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. 84. 160-172. DOI: 10.1016/j.ejmech.2014.07.023.
3. **Verweij J., Sleijfer S.** Pazopanib, a new therapy for metastatic soft tissue sarcoma // *Expert Opin Pharmacother.* 2013, 14(7), 929–935. DOI: 10.1517/14656566.2013.780030.
4. **Mboqe M. Y., Combs J., Singh S., Andring J., Wolff A., Tu C., Frost S. C.** Inhibition of Carbonic Anhydrase Using SLC-149: Support for a Noncatalytic Function of CAIX in Breast Cancer // *J Med Chem.* 2021. 64(3). 1713–1724. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.0c02077.
5. **Kalinin S, Malkova A, Sharonova T, Sharoyko V, Bunev A, Supuran CT, Krasavin M.** Carbonic Anhydrase IX Inhibitors as Candidates for Combination Therapy of Solid Tumors // *Int J Mol Sci.* 2021. 22(24):13405. DOI: 10.3390/ijms222413405.
6. **Khokhlov A. L., Shetnev A. A., Korsakov M. K., Fedorov V. N., Tyushina A. N., Volkhin N. N., Vdovichenko V. P.** Pharmacological Properties of Sulfonamide Derivatives, New Inhibitors of Carbonic Anhydrase // *Bull Exp Biol Med.* 2023. 175(2). 205-209.
7. **Gasilina O. A., Romanycheva A. A., Shetnev A. A., Korsakov M. K.** Synthesis, Antibacterial, and Antimonooxidase Activity of 4-(2-Methyl-1, 3-oxazol-5-yl) benzenesulfonamide // *Rus. J. Gen Chem.* 2023. 93(11). 2749-2755.
8. **Krasavin M., Shetnev A., Baykov S., Kalinin S., Nocentini A., Sharoyko V., Supuran C. T.** Pyridazinone-substituted benzenesulfonamides display potent inhibition of membrane-bound human carbonic anhydrase IX and promising antiproliferative activity against cancer cell lines // *Eur. J. Med Chem.* 2019. 168. 301-314.
9. **Shetnev A., Shlenev R., Efimova J., Ivanovskii S., Tarasov A., Petzer A., Petzer, J. P.** 1, 3, 4-Oxadiazol-2-ylbenzenesulfonamides as privileged structures for the inhibition of monoamine oxidase B // *Bioorg Med Chem Lett.* 2019. 29(21). 126677.
10. **Bao, X., Song, D., Qiao, X., Zhao, X., Chen, G.** The Development of an Effective Synthetic Route of Belinostat // *Org Process Res Dev.* 2016. 20(8). 1482-1488. DOI: 10.1021/acs.oprd.6b00170.
11. US Patent 10064869 MTH1 inhibitors for treatment of inflammatory and autoimmune conditions / **Scobie M., Wallner O., Koolmeister T., Vallin K. S. A., Henriksson C. M., Homan E., Helleday T., Jacques S., Desroses M., Jacques-Cordonnier M.-C.** Publ. 2018.
12. **Diadyuchenko L. V., Dmitrieva I. G., Nazarenko D. Y., Strelkov V. D.** Sintez nekotorykh zameshchennykh piridin-sul'fokhloridov, sul'fokislot i sul'fonilamidov [Synthesis of some substituted pyridine-sulfochlorides, sulfonic acids and sulfonylamides] // *Khimiya geterotsiklicheskikh soedinenii [Chemistry of heterocyclic compounds]*. 2014. No. 9. Pp. 1366-1377 (in Russian).
13. **Flipo M., Willand N., Lecat-Guillet N., Hounsou C., Desroses M., Leroux F., Déprez B.** Discovery of Novel N-Phenylphenoxyacetamide Derivatives as EthR Inhibitors and Ethionamide Boosters by Combining High-Throughput Screening and Synthesis // *J. Med. Chem.* 2012. 55(14). 6391–6402. DOI:10.1021/jm300377g.



14. **Baughman T. W., Sworen J. C., Wagener K. B.** The facile preparation of alkenyl metathesis synthons // *Tetrahedron*. 2004. 60. 10943-10948.
15. **Kulikova E. A., Basanova E. I., Perevalov V. P., Nikitina P. A.** Alkilirovanie 1-gidroksiimidazolov [Alkylation of 1-hydroxyimidazoles] // *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Successes in Chemistry and Chemical Technology]*. XXXVI. 2022. No. 8. Pp. 97-99 (in Russian).
16. **Poplavskaya I. A., Kurmangalieva R. G.** Chemistry of amidoximes. Alma-Ata: Nauka. 1988. 144 p. (In Russian).
17. **Dürüst Y., Karakus H., Kaiser M., Tasdemir D.** Synthesis and antiprotozoal activity of novel dihydropyrrolo[3,4-d][1,2,3]triazoles // *Eur. J. Med. Chem.* 2012. V. 48. P. 296-304. DOI: 10.1016/j.ejmech.2011.12.028.

Received 01.11.2024

Approved after reviewing 18.11.2024

Accepted 19.11.2024



Scientific article

UDC 544.43:[547.661.2;547.469.3]

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-96-104

INTERACTION OF N,N'-SUBSTITUTED DIIMIDES OF BINAPHTHYLHEXACARBOXYLIC ACID WITH SODIUM DITHIONITE IN AQUEOUS-ALKALINE ACID SOLUTION

Yu. V. Polenov, E. V. Egorova

Yuri Vladimirovich Polenov, Doctor of Chemical Sciences, Professor; Elena Vladimirovna Egorova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia,

polyurij@yandex.ru; egorova306@yandex.ru

Keywords:

N,N'-substituted diimides of binaphthylhexacarboxylic acid, perylenetetra-carboxylic acid diimide derivatives, spectrophotometry, voltammetry, reaction mechanism

Abstract. The article presents the details about the interaction of a number of *N,N'*-substituted diimides of binaphthylhexacarboxylic acid (cubogenes) with sodium dithionite. The reaction takes place in the formation of perylene dyes in the technology of dyeing and printing of cotton fabrics. The authors found that there is a rapid formation of intermediate products - tetraanions of initial compounds due to the transfer of two electrons from dithionite anions in the initial stage of the reaction. Subsequently, these intermediates can be transformed into the initial dianions by oxidation either by air oxygen or by sulfite formed by dithionite at the first stage. Also, a parallel chemical stage of cyclisation with the formation of perylene derivatives is possible depending on the nature of substituents at nitrogen atoms in the initial diimide molecules. The occurrence of a reversible redox stage of tetraanion formation confirmed electrochemically on a carbon-titanium electrode. The elemental analysis of IR and electronic absorption spectroscopy show the formation of perylene derivatives. The authors proposed a general stoichiometric reaction mechanism for the interaction reactions of cubogenes having different substituents at nitrogen atoms with sodium dithionite on the basis of the experimental data. The results are applicable in the practice of finishing textile materials with cubogenes and in liquid-phase preparation of thin-layer photoactive materials based on perylene derivatives.

For citation:

Polenov Yu.V., Egorova E.V. Interaction of *N,N'*-substituted diimides of binaphthylhexacarboxylic acid with sodium dithionite in aqueous-alkaline acid solution // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2024. Vol. 5, Issue 4. P. 96-104. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5563/view>

Introduction

Derivatives of *N,N'*-diimides of 1,1'-binaphthyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid (DBHCA), or cubogenes, have been used as dyes for cotton, linen, and viscose materials since the 1970s [1, 2]. Textile technology uses their ability to cyclise and form durable perylene dyes on fabrics under the action of 'soft' reducing agents such as sodium dithionite, thiourea dioxide, and rhongalite [3, 4].



Recently, N,N'-diimide derivatives of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid are of great interest as they have found applications in solar energy converters [5-9], biosensors [10-13], and laser technology [14-17]. A common method for their preparation is the condensation of perylenetetracarboxylic acid or its dianhydride with the corresponding amines in high-boiling organic solvents or in pressurised aqueous medium [18]. As a result, compounds insoluble in aqueous solutions and poorly soluble in organic solvents are formed. Obtaining N,N'-diimides derivatives of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid (DPTCC) by cyclisation of cubogens are well soluble in aqueous-alkaline solutions and are a good alternative. It allows the synthesis of perylene derivatives on various kinds of fibrous, porous, smooth surfaces to form films of different thicknesses and structures. Thus, in [19] it was shown that the deposition of DPTCC derivatives on porous titanium oxide by reductive cyclisation of DBGCC derivatives in aqueous-alkaline solution makes it possible to obtain composites with photoactive properties.

A number of articles [3, 4, 20-22] have been devoted to the study of the stoichiometric mechanism of the reductive cyclisation reaction of these derivatives. However, the composition and amount of the reaction products formed depend both on the nature of substituents at nitrogen atoms in the composition of DBGCC molecules and on the nature of the sulfur-oxygen reducing agent (sodium dithionite, thiourea dioxide, sodium hydroxymethanesulfinate). Therefore, the yield of the cyclisation product - perylene derivative - is 93-97%; N,N'-(2,5-dimethylphenyl)diimide of 1,1'-binaphthyl-4,4',5,5',5',8,8'-hexacarboxylic acid interacts with sodium hydroxymethanesulfinate [20]; the yield of the cyclisation product - perylene derivative - is 35-50% when interacting with sodium dithionite under the same conditions; thiourea dioxide is not higher than 2%. Moreover, the composition and amount of intermediate and final cyclisation products depend on the concentration of the reducing agent and the presence of air oxygen in the solution [4]. These sulphonyl compounds reducing activity is possessed by the molecules themselves, and by intermediates different in nature and reactivity. They are formed during the decomposition of sulfoxylic acid anions, dithionite, sulfur dioxide radical anions [3, 23].

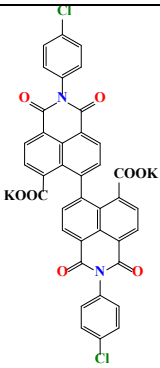
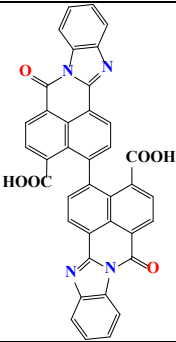
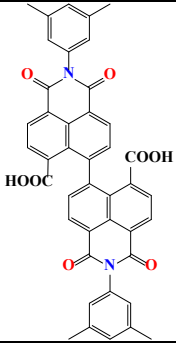
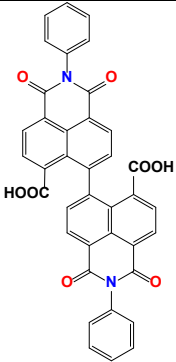
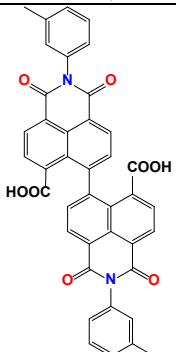
Indeed, an intermediate product is formed at the first stage of interaction reaction of DBGCC derivatives with sulfur-oxygen reducing agents. This product cannot be isolated from solution and fully identified. It is supposed to be either a dianion or an anion-radical particle of the initial cubogen molecule. Its further interaction with reducing particles causes the formation of cyclisation products either with cleavage of two carboxyl groups from the initial molecules of DBGCC derivatives (reaction with sodium hydroxymethanesulfinate) or without cleavage of carboxyl groups (reaction with thiourea dioxide).

The purpose of the present study is to reveal the nature of the intermediate compound formed during the primary stage of cubogenes reduction by sodium dithionite. However, its formation determines the further course of the reaction and the yield of cyclisation products.

Experimental part

Initial samples of cubogenes (Table 1) were obtained and purified at the State Scientific Centre NIOPIK (Moscow, Russia). We used sodium dithionite from ALBITESRL company (Italy) as a reducing agent with 89.2% of basic substance content.

**Table 1.** Structural formulas and names of the cubogens under study

№	Structural formula	Name
(1)		bis(Cl-Ph)Cub is the potassium salt of N,N'- di(4-chlorophenyl)diimide of 1,1'-binaftyl-4,4',5,5',8,8'- hexacarboxylic acid; M = 777.65 g/mol
(2)		bis(BZI)Cub is N,N'-di(benzimidazole)diimide of 1,1'-binaphthyl-4,4',8,8'-dicarboxylic acid; M = 626.58 g/mol
(3)		bis(3,5-(CH ₃) ₂ Ph)Cub is N,N'-di(3,5-dimethylphenyl)diimide of 1,1'-binaftyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid; M = 688.69 g/mol
(4)		bis(Ph)Cub is N,N'-di(phenyl)diimide of 1,1'-binaftyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid; M = 632.58 g/mol
(5)		bis(3-(CH ₃)Ph)Cub is N,N'-di(3-methylphenyl)diimide of 1,1'-binaftyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid; M = 660.64 g/mol



We recorded mass spectra on a Shimadzu Axima Confidence time-of-flight mass spectrometer (MALDI-TOF). We recorded infrared spectra on a TENSOR II FT-IR spectrometer (Bruker AXS GmbH) and performed elemental analysis on a FLASH EA1112 Termo Quest carbon, hydrogen, nitrogen, sulphur and oxygen analyser with electronic microbalance. We obtained electronic absorption spectra using a LEKISS 2110 UV spectrophotometer (Finland) and quartz cuvettes.

We used a voltammetric analyser Ecotest-VA (Russia) with a three-electrode system to obtain cyclic voltammetric dependences. It consists of a rotating carbon steel working electrode, an auxiliary - impregnated - graphite electrode and a saturated silver chloride reference electrode EVL-1M4.

Methodology for the reaction of the interaction of cubogenes with sodium dithionite.

We dissolved cubogenic suspensions weighing approximately 0.003 g in 50 ml of 0.13 M sodium hydroxide solution. We dissolved sodium dithionite in a 50 ml measuring flask and brought to the mark with distilled water. We mixed the resulting solutions and poured them into the cuvette of the spectrophotometer if the reaction was performed under aerobic conditions. We blew argon through the prepared solutions before mixing them for 5-7 min under anaerobic conditions. We performed all experiments at a temperature equal to 300 K.

N,N'-di(3,5-dimethylphenyl)diimide-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid. We filtered, dried, and analysed the red precipitate formed after completion of the cubogen bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub reaction and holding the reaction mass in air. IR spectrum, ν , cm⁻¹: 1642 s (C=O), 1722 cp (C=O), 1665 s (C-N_{imide}), 792 s, 1260 s, 1460 s (perylene), 2800 sl (-CH₃). Electronic absorption spectrum (chloroform), λ_{\max} , nm: 524, 564, 611. Mass-spectrum, m/z (I_{rel}, %) 600.5 (99). Found, %: C 79.80; H 4.53; N 4.42. C₄₀H₂₈N₂O₄. Calculated, %: C 80.00; H 4.66; N 4.51.

N,N'-di(benzimidazole)diimide-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid. We filtered, dried, and analysed the violet-coloured precipitate formed after the cubogen bis(BZI)Cub reaction was completed and the reaction mass was kept air-dried. IR spectrum, ν , cm⁻¹: 800-750 s (C-H_{benzimidazole}), 1642 s (C=O), 1722 sr (C=O), 1665 s (C-N_{imide}), 792 s, 1260 s, 1460 s (perylene). Electronic absorption spectrum (aqueous-alkaline solution), λ_{\max} , nm [lg ϵ]: 330 [3.51], 421 [3.85]. Mass-spectrum, m/z (I_{rel}, %) 536.54 (99). Found, %: C 80.37; H 3.13; N 10.50. C₃₆H₁₆N₄O₂. Calculated, %: C 80.58; H 3.01; N 10.44.

Main body

Changes in the electronic absorption spectra are observed upon interaction of all the studied cubogens with sodium dithionite in aqueous-alkaline solution. A hypsochromic shift of the absorption band is observed in all cases in both aerobic and anaerobic atmospheres. It has a maximum at 330 nm; the appearance of a more intense band at 317 nm was on the example of the potassium salt of N,N'-di(4-chlorophenyl)diimide of 1,1'-binaftyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid (Fig.1.).

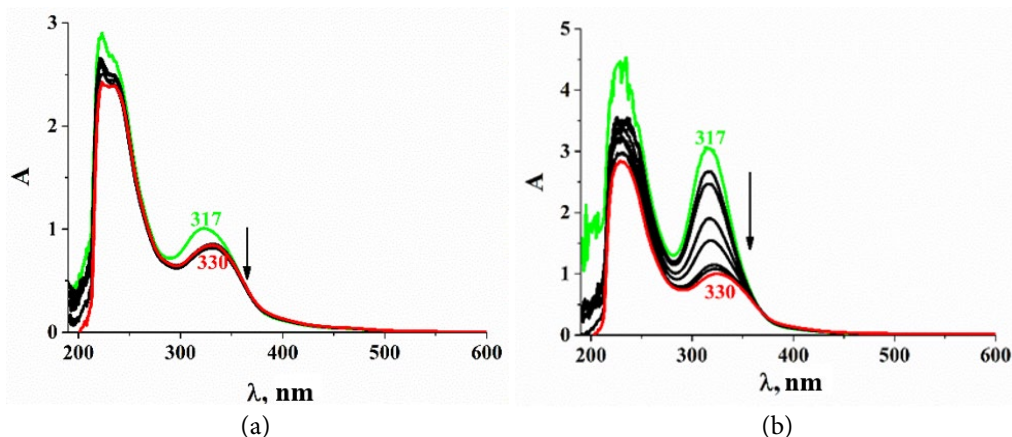


Fig. 1. Changes in the electronic absorption spectra of the bis(Cl-Ph)Cub interaction in aqueous alkaline solution ($C_{\text{NaOH}} = 0.13 \text{ mol/l}$) at low ($C_{\text{red}} = 3.68 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) (a) and high ($C_{\text{red}} = 1.84 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) (b) concentrations of sodium dithionite. $T = 306 \text{ K}$, $C_{\text{cub.}} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. The green spectrum is the solution after mixing the reagents, the red spectrum is the solution after the reaction is complete.

The above changes in the cubogen spectra occur almost instantaneously when the reagents are mixed. Subsequently, the intensity of the spectral band with a maximum at 317 nm slowly decreases with time. Eventually, the absorption spectra are transformed into the initial spectra of cubogenes with a maximum at 330 nm for all studied cubogenes and 330 and 420 nm for bis(BZI)Cub. Meanwhile, the decrease in the intensity of the band with a maximum at 317 nm is faster in aerobic atmosphere. At the same time the decrease of the band intensity for all cubogens is slower in anaerobic atmosphere. The intensity of bis(3-(CH₃)Ph)Cub and bis(Ph)Cub in anaerobic atmosphere at high concentrations of sodium dithionite can remain unchanged for several days.

Absorption bands with maxima at 536 and 685 nm appear in the absorption spectra during the interaction of bis(BZI)Cub with sodium dithionite both in aerobic and anaerobic atmospheres at high concentrations. Moreover, an isobestic point is observed in the electronic spectra, which indicates that the reaction has a sequential stage of formation of one of the products (Fig. 2). Similar changes in the spectra were also observed for the cubogenes bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub and bis(Ph)Cub. However, the intensities of the bands in the long-wavelength part of the spectrum were insignificant.

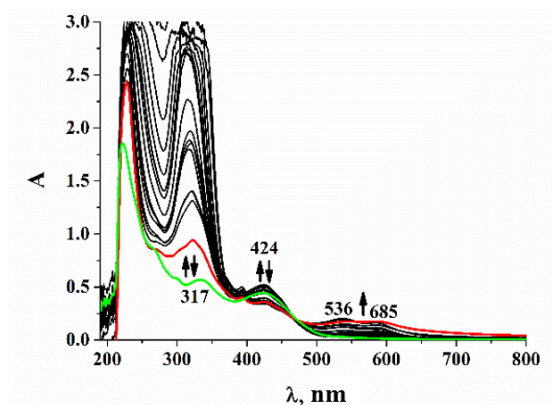


Fig. 2. Changes in electronic absorption spectra upon interaction of bis(BZI)Cub with sodium dithionite under aerobic conditions in a water-alkaline solution. $C_{\text{NaOH}} = 0.13 \text{ mol/l}$; $C_{\text{reduct}} = 1.84 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $C_{\text{cub}} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $T = 300 \text{ K}$. The green spectrum is the solution after mixing the reagents, the red spectrum is the solution after the reaction is complete.



Indeed, the action of reducing agents on DBGCC derivatives results in the cyclisation of the molecules to form perylene derivatives. Analysis results of the final products of bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub and bis(BZI)Cub with dithionite are given in the experimental part of the study. According to them, the absorption bands with maxima at 536 and 685 nm are the products of cyclisation of these cubogens - N,N'-diimides of perylenetetracarboxylic acids with appropriate substituents. These compounds are present as dianions in aqueous alkaline solution.

The absorption bands in the electronic spectra with maxima at 317 nm for all the studied cubogenes can be attributed to the corresponding tetraanions of the initial compounds. They are formed due to the addition of two electrons from the reducing agent - the dithionite anion -S₂O₄²⁻. Our paper [22] shows the formation of bis(BZI)Cub tetraanions during the electrochemical reduction of the initial cubogen in an aqueous-alkaline solution on a carbon-sitalloy electrode.

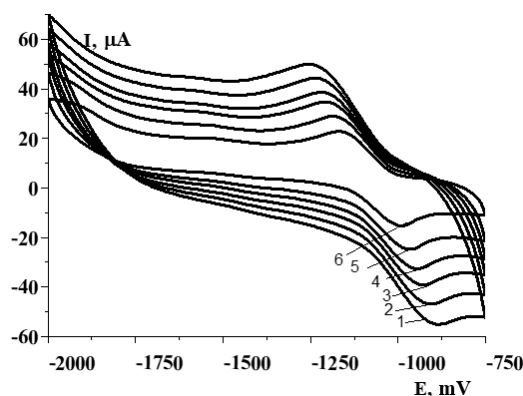


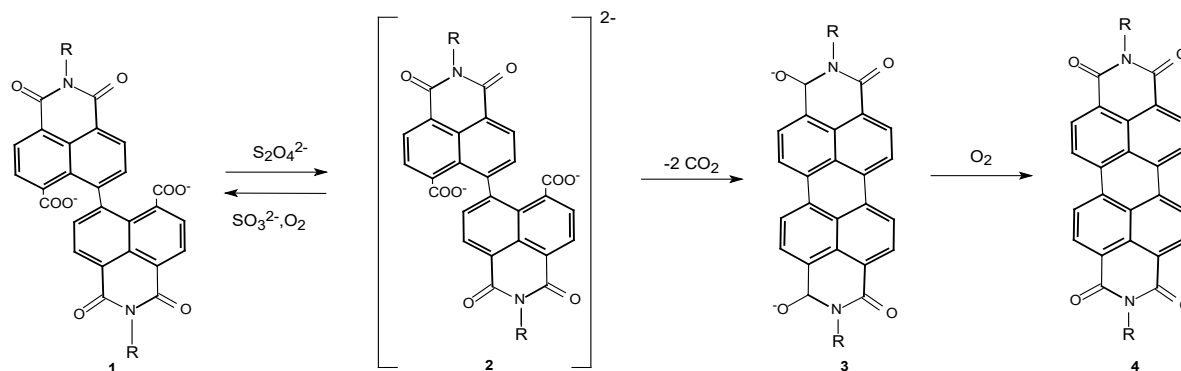
Fig. 3. [22] Effect of potential sweep speed (scan rate) on the voltammetric curves. v , mV/s: 1-20; 2-40; 3-60; 4-80; 5-100; 6-120.

Fig. 3 shows the voltampere dependences. There are two peaks corresponding to the cathodic and anodic processes of cubogen conversion. It indicates the reversibility of the electrode reaction.

The analysis of the above dependences showed participation of two electrons in the reversible electrode process. At the same time, sodium dithionite is also a two-electron reducing agent.

Based on the above data, a general stoichiometric reaction mechanism for the interaction of N,N'-diimides of 1,1'-binaphthyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid (DBGCC) with sodium dithionite can be assumed (Scheme 1). Reversible reduction of initial molecules with formation of tetraanions (2) occurs in the primary stage of the reaction of interaction of sodium dithionite with cubogenes (1). Further, the chemical stage of cyclisation with detachment of two carboxyl groups occurs depending on conditions (nature of substituent at nitrogen atoms, concentration of dithionite, aerobic or anaerobic atmosphere). The dianion of perylenetetracarboxylic acid diimide (3) is formed.

The reverse stage of transition of tetraanions (2) into the initial cubogen (1) can occur due to air oxygen, as indicated by the influence of the atmosphere (Table 2), as well as due to interaction with oxidation products of dithionite (sulfite anions). The dianion (3) transforms into a solid compound (4) on contact with air oxygen.



Scheme 1. Stoichiometric reaction mechanism of the interaction of DBGCC with sodium dithionite in aqueous-alkaline solution (R = Ph; Cl-Ph; 3,5-(CH₃)₂Ph; 3-(CH₃)Ph).

Table 2. Composition of reaction products depending on the nature of the cubogen and reaction conditions.

Item n/a	Cubogen	Aerobic environment		Anaerobic environment	
		Low concentration of dithionite	High concentration of dithionite	Low concentration of dithionite	High concentration of dithionite
1	bis(Cl-Ph)Cub	small amounts of tetraanion	large amounts of tetraanion	small amounts of tetraanion	large amounts of tetraanion
2	bis(BZI)Cub	no products	large amounts of tetraanion + cyclisation product	large amounts of tetraanion	large amounts of tetraanion + cyclisation product
3	bis(3,5-(CH ₃) ₂ Ph)Cub	no products	large amounts of tetraanion + small amounts of cyclisation product	small amounts of tetraanion	large amounts of tetraanion + small amounts of cyclisation product
4	bis(Ph)Cub	no products	tetraanion + small amounts of cyclisation product	small amounts of tetraanion	large amounts of tetraanion
5	bis(3-(CH ₃)Ph)Cub	small amounts of tetraanion	large amounts of tetraanion	small amounts of tetraanion	large amounts of tetraanion

Table 2 summarises the data on the effect of substituents nature, the concentration of dithionite, and the gas medium in which the reaction proceeds on the relative amounts of the intermediate compound (2) and the final product (3) in solution. The amount of anions formed as a result of the reaction was assessed by the optical density of the solutions at the absorption maxima.

According to our analysis, the reaction either does not proceed or tetraanions are formed in small amounts under aerobic conditions at low concentrations of reducing agent. At high concentrations of sodium dithionite, tetraanions are formed in both inert atmospheres and airborne atmospheres. The cyclisation of tetraanions with the formation of the perylene cycle proceeds in appreciable amounts only in the case of bis(3,5-(CH₃)₂Ph)Cub and bis(BZI)Cub. This is apparently due to the size of substituents at nitrogen atoms.



Conclusions and recommendations

As a result, the reaction of interaction of N,N'-substituted diimides of binaphthylhexacarboxylic acid (cubogenes) with sodium dithionite in aqueous-alkaline solution, tetraanions of the initial compounds are formed at the first stage of the reaction. Further they can either transfer to the initial state or lose two groups of CO₂ and transform into dianions of N,N'-substituted diimides-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid.

The results obtained should be taken into account in the technology of finishing textile materials using cubogenes, as well as in liquid-phase preparation of thin films of photoactive materials based on perylene derivatives.

Acknowledgements

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

References

1. Dokunikhin N.S., Vorozhtsov G.N., Alekseev V.I., Filippova M.S., Shulepova O.I., Masanova N.N., Ryabinin V.A. Kubogeny – krasiteli novogo tipa [Kubogenes as dyes of a new type] // *Himicheskaya industriya [Chemical Industry]*. 1981. No. 10. Pp. 592-595 (in Russian).
2. USSR patent No. 919342 / Vorozhtsov G.N., Masanova N.N., Alekseev V.I., Solomatin G.G. Publ. 1983.
3. Polenov Yu.V., Budanov V.V. Redox transformations in reductive cyclization of binaphthylhexacarboxylic acid dianhydride and diimide under the action of rongalite and sodium dithionite // *Russ. J. Appl. Chem.* 1996. V. 69, No. 12. P. 1837-1840.
4. Polenov Y.V., Nikitin K.S., Egorova E.V., Patrusheva D.A. Reaction of 2,2'-di(4-chlorophenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H- 6,6'- di(benzo[de]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic acid with thiourea dioxide in water-alkaline solution // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91, No. 4. P. 631-635. DOI: 10.1134/S1070363221040095.
5. Alessio P., Braunger M.L., Aroca R.F., Olivati C.A., Constantino C.J.L. Supramolecular Organization-Electrical Properties Relation in Nanometric Organic Films // *J. Phys. Chem. C* 2015. V. 119, No. 21. P. 12055 - 12064. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03093.
6. J. Canto-Aguilar E., Gutiérrez-Moreno D., Sastre-Santos A., Morikawa D., Abe M., Fernández-Lázaro F., Oskam G., Mori S. Identification of the loss mechanisms in TiO₂ and ZnO solar cells based on blue, piperidinyl-substituted, monoanhydride perylene dyes // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 355. Art. 136638. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136638.
7. Deng M., Zhang G., Yu L., Xu X., Peng Q. Noncovalent interaction enables planar and efficient propellerlike perylene diimide acceptors for polymer solar cells // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426, No. 12. Art. 131910. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
8. Echeverry C.A., Cotta R., Insuasty A., Ortíz A., Martín N., Echegoyen L., Insuasty B. Synthesis of novel light harvesters based on perylene imides linked to triphenylamines for Dyes Sensitized Solar Cells // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 153. P. 182-188. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
9. Singh R., Kim M., Lee J.-J., Ye T., Keivanidis P.E., Cho K. Excimer formation effects and trap-assisted charge recombination loss channels in organic solar cells of perylene diimide dimer acceptors // *J. Mater. Chem. C* 2020. No. 8. P. 1686-1696. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131910.
10. Georgiev N.I., Sakr A.R., Bojinov V.B. Design and synthesis of novel fluorescence sensing perylene diimides based on photoinduced electron transfer // *Dyes and Pigments*. 2011. V. 91, No. 3. P. 332-339. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.04.015.



11. Lv Z., Liu J., Bai W., Yang S., Chen A. A simple and sensitive label-free fluorescent approach for protein detection based on a Perylene probe and aptamer // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 64. P. 530-534. DOI: 10.1016/j.bios.2014.09.095.
12. Sekida S., Kameyama T., Koga T., Hadano S., Watanabe S., Niko Y. Highly lipophilic and solid emissive N-annulated perylene bisimide syn-thesis for facile preparation of bright and far-red excimer fluorescent nano-emulsions with large Stokes shift // *J. Photoch. Photobio. A.* 2018. V. 364. P. 16-21. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.05.023.
13. Rostami-Tapeh-Esmail E., Golshan M., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and its derivatives: Synthesis, properties and bioapplications // *Dyes and Pigments.* 2020. V. 180. Art. 108488 DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108488.
14. Szukalska A., Szukalski A., Stachera J., Zajac D., Chrzumnicka E. Martynski M., Mysliwiec J. Perylene-Based chromophore as a versatile dye for light amplification // *Materials.* 2022. V. 15(3), No. 980. DOI: 10.3390/ma15030980.
15. Zhang F., Ma Y., Chi Y., Yu H., Li Y., Jiang T., Wei X., Shi J. Self-assembly, optical and electrical properties of perylene diimide dyes bearing unsymmetrical substituents at bay position // *Sci. Rep.* 2018. V. 8 (1), No. 8208. DOI: 10.1038/s41598-018-26502-5.
16. Aivali S., Tsimpouki L., Anastasopoulos C., Kallitsis J.K. Synthesis and Optoelectronic Characterization of Perylene Diimide-Quinoline Based Small Molecules // *Molecules.* 2019. V. 24(23), No. 4406. DOI: 10.3390/molecules24234406.
17. Huang C., Barlow S., Marder S.R. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics // *J. Org. Chem.* 2011. V. 76. P. 2386-2407. DOI: dx.doi.org/10.1021/jo2001963.
18. USSR patent №248870 / Rogovik V.I., Stapvinchuk V.G., Shalimova G.V., Zabolotina E.A. Publ. 1969.
19. Nikitin K.S., Polenov Y.V., Egorova E.V., Patrusheva D.A. Poluchenie fotochuvstvitel'nykh materialov na osnove proizvodnykh perilena [Preparation of photosensitive materials based on perylene derivatives] // *Sb. tr. Nauchno-issledovatel'skaya deyatel'nost' v klassicheskom universitete: tradicii i innovacii. Materialy mezhdunarodnogo nauchno-prakticheskogo festivalya [Collection of proceedings 'Research activities in a classical university: traditions and innovations'. Materials of the International Scientific and Practical Festival].* Ivanovo. 2022. Pp. 196-203. (In Russian).
20. Shulepova O.I., Ryabinin V.A., Starichenko V.F., Vorozhtsov G.N. Mekhanizm vosstanovitel'noj ciklizacii N,N'-dizameshchennykh diimida 1,1'-binaftil-4,4',5,5',8,8'-geksakarbonovoj kisloty v vodnoj shchelochnoj srede [Mechanism of reductive cyclisation of N,N'-disubstituted diimides of 1,1'-binaphthyl-4,4',5,5',8,8'-hexacarboxylic acid in aqueous alkaline medium] // *Zhurn. org. himii [Journal of Organic Chemistry].* 1993. Vol. 29, No. 5. Pp. 1001-1010. (In Russian).
21. Polenov Y.V., Nikitin K.S., Egorova E.V., Patrusheva D.A. Vzaimodejstvie 2,2'-di(3,5-dimetilfenil)-1,1',3,3'-tetraokso-2,2',3,3'-tetragidro-1h,1'h-6,6'-bi(benzo[de]izoholinol)-7,7'-dikarbonovoj kisloty s dioksidom timocheviny v vodno-shchelochnom rastvore [Interaction of 2,2'-di(3,5-dimethylphenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1h,1'h-6,6'-bi(benzo[de]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic acid with thiourea dioxide in water-alkaline solution] // *Izv. vuzov. Himiya i him. tekhnologiya [Proceedings of universities. Chemistry and chemical technology].* 2022. Vol. 65, No. 9. Pp. 47-54. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6639 (in Russian).
22. Polenov Yu.V., Egorova E.V. Vzaimodejstvie 7,7'-diokso-7N,7'N-3,3'-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]izoholinol-4,4'-dikarbonovoj kisloty s ditionitom natriyav vodno-shchelochnom rastvore [Interaction of 7,7'-dioxo-7H,7'-H-3,3'-benzimidazo[2,1-a]benzo[de]isoquinolin-4,4'-dicarboxylic acid with sodium dithionite in aqueous-alkaline solution] // *Izv. vuzov. Himiya i him. tekhnologiya [Proceedings of universities. Chemistry and chemical technology].* 2024. Vol. 67, No. 6. Pp. 80-87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.7056 (in Russian).
23. Nikitin, K.S.; Polenov, Yu.V.; Egorova, E.V. Razlozhenie dioksida timocheviny v aerobnykh i anaerobnykh usloviyah v vodno-shchelochnom rastvore [Decomposition of thiourea dioxide under aerobic and anaerobic conditions in a water-alkaline solution] // *Zhurn. fiz. himii [Journ. of Phys. Chem].* 2020. Vol. 94, No. 10. Pp. 1505-1509. DOI: 10.31857/S0044453720100209 (in Russian).

Received 02.09.2024

Approved 19.09.2024

Accepted 23.09.2024



Scientific article

UDC 543.38, 543.422.3-76

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-105-112

INTEGRAL UV-SPECTROPHOTOMETRIC METHODS FOR DETERMINATION OF CLOPIDOGREL AND SODIUM METAMIZOLE IN FLUSH WATER OFF INDUSTRIAL EQUIPMENT

P. A. Nikolaychuk

Pavel Anatolievich Nikolaychuk

OOO Welfarm, Kurgan, Russia

npa@csu.ru

Keywords: clopidogrel, sodium metamizole, aqueous solution, integral spectrophotometric determination, area under the curve method, flushing water off industrial equipment

Abstract. The article proposes methods for determination of clopidogrel and metamizole sodium in flush water off industrial equipment using multi-wavelength UV spectrometry and calculation of areas under curves. The research concerns with recording the spectra in aqueous solution without preliminary pH adjustment. We performed numerical integration of spectra in the wavelength range from 210 to 290 nm for clopidogrel, and from 220 to 320 nm for sodium metamizole. The methods allow ones to determine clopidogrel and sodium metamizole in solution in the concentration range of 1-100 mg/l. Indeed, the methods do not require extensive sample preparation and complicated analytical equipment. These methods are suitable for routine determination of these compounds in flush water off industrial equipment.

For citation:

Nikolaychuk P.A. Integral UV-spectrophotometric methods for determination of clopidogrel and sodium metamizole in flush water off industrial equipment // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2024. Vol. 5, Issue 4. P. 105-112. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5563/view>

Introduction

An integral part of pharmaceutical production is the cleaning of industrial equipment during product changeover, and determination of trace amounts of the manufactured products on its surface and in the flush water when different products are produced on the same production line. The method of determination should be as rapid and simple as possible. Therefore, determination can be conducted directly in the production area and extensive sample preparation will not interfere with the production process. Hence, UV spectrometry is the preferred method for flush water analysis.

Clopidogrel (IUPAC name: (+)-(S)-methyl-2-(2-chlorophenyl)-2-(6,7-dihydrothieno[3,2-c]pyridin-5(4H)-yl)acetate), CAS number 113665-84-2) is an antiaggregate medicine. It is used to prevent heart diseases and strokes in high-risk individuals and, together with aspirin, for heart attacks and after coronary artery stent placement. It is included in the WHO's list of essential medicines. Metamizole sodium (IUPAC name: sodium salt of ((2,3-dihydro-1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)-methylamino)-methanesulfonic



acid, CAS number 68-89-3) is an analgesic, antispasmodic, and antipyretic agent; one of the strongest non-opioid analgesics. These drugs are produced in Russia by pharmaceutical companies. Hence, the development of a method for analysing flush water containing trace amounts of both drugs is an important practical task.

Table 1 summarises the existing spectrophotometric methods for the analysis of clopidogrel. Fig. 1 shows the UV spectrum of clopidogrel. According to the Fig. 1, the absorption maxima at 270 and 276 nm have insignificant absorbance. Therefore, the sensitivity of direct spectrophotometric determination is low. In literature [1-3, 6, 10, 12-15], differential spectrophotometry is used for determination. However, the use of organic solvents or preliminary adjustment of solution pH is not applicable for the analysis of flush water. Other methods [4, 5, 7-9, 11, 13] suggest using the reaction of clopidogrel with various reagents to form coloured products. However, it complicates and prolongs the analysis.

Table 1. Review of spectrophotometric methods for the analysis of clopidogrel

Medium	Reagents	Wave length	Linearity, mg/l	RE, %	RSD, %	Link
Acetonitrile	No	220; 270; 274; 278	4 – 37	0.9	0.5	[1]
Acetonitrile	No	218; 229	5 – 38	0.9	0.5	[1]
Acetonitrile	No	210; 225	5 – 38	1.2	0.8	[1]
Methanol	No	203	10 – 26	2.9	4.1	[2]
Water	0,1 M HCl	271	42 – 336	1.3	1.9	[3]
Water	0,1 M HCl	280	42 – 336	2.5	0.8	[3]
Water	0,1 M HCl	269	42 – 336	0.5	1.2	[3]
Water	0,1 M HCl	276	42 – 336	0.5	1.2	[3]
Methanol + dioxane	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone	450	5 – 35	1.5	1.3	[4]
Methanol	Citric acid, acetic anhydride	560	10 – 20	1.3	1.2	[4]
Water	N-bromosuccinimide, sulphonamide	520	4 – 16	1.8	1.6	[4]
Water	Fe ³⁺ , 1,10-phenanthroline	510	10 – 50	0.4	0.4	[4]
Water / chloroform	Orange G	Not specified	50 – 250	Not specified	Not specified	[5]
Water / nitrobenzene	Cobalt thiocyanate	Not specified	100 – 500	Not specified	Not specified	[5]
Methanol + acetonitrile	No	202	1.25 – 25	3.6	3.8	[6]
Water	0,1 M HCl	222	40 – 70	1.2	0.9	[7, 8]
Ethanol + water / chloroform	Bromophenol blue	407	15 – 80	0.8	0.8	[9]
Ethanol + water / chloroform	Bromocresol purple	407	25 – 115	0.9	1.0	[9]
Water	0,1 M HCl	219	10 – 30	1.7	0.5	[10]
Water / chloroform	Bromthymol blue	440	2.5 – 25	Not specified	Not specified	[11]
Water / chloroform	Orange II	490	2.5 – 20	Not specified	Not specified	[11]
Water / chloroform	Methanil yellow	410	2.5 – 15	Not specified	Not specified	[11]
Methanol + water	No	217	2.5 – 20	1.1	1.6	[12]
Water	Vanillin	517	5 – 40	Not specified	Not specified	[13]
Water	No	235	5 – 40	Not specified	Not specified	[13]
Water	0,1 M HCl	220	25 – 50	0.9	0.5	[14]
Ethanol	No	218	2 – 12	1.1	0.6	[15]
Water	No	210 – 290	1 – 100	3.8	4.1	This study



Table 2 summarises the existing spectrophotometric methods for the analysis of methamisole sodium and Fig. 2 shows its UV spectrum. According to Fig. 2, there are no absorption maxima in the spectrum. Indeed, direct spectrophotometric determination is difficult, differential spectroscopy methods [24, 27] are insensitive, and methods with the formation of coloured reaction products [16-23, 25, 26, 28, 29] are time-consuming.

Table 2. Review of spectrophotometric methods for the analysis of sodium metamizole.

Medium	Reagents	Wave length	Linearity, mg/l	RE, %	RSD, %	Link
Water	(NH ₄) ₂ MoO ₄	690	1 – 40	1.9	1.6	[16, 17]
Water	Pb ²⁺ , pyrogallol red	520	2 – 16	2.9	0.8	[18]
Water	(NH ₄) ₆ P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂	760	0.5 – 80	Not specified	4.0	[19]
Water	Chromotropic acid	575	0.57 – 5.7	1.3	1.7	[20]
Water	Nitric acid	403	32 – 96	0.8	Not specified	[21]
Water	Fe ³⁺	642	3.5 – 281	4.0	0.8	[22]
Water	<i>p</i> -dimethylamino-benzaldehyde	430	10 – 400	1.0	2.2	[23]
Water	No	244	10 – 70	2.0	2.5	[24]
Water	No	285	10 – 70	2.0	3.4	[24]
Water	No	296	10 – 70	2.0	3.2	[24]
Water	0,05 M H ₂ SO ₄ , 0,025 M Na ₂ CO ₃	236 – 278	80 – 320	1.2	Not specified	[25]
Methanol	Brome	232	40 – 320	3.7	Not specified	[25]
Water	(NH ₄) ₂ MoO ₄	620	155 – 2490	4.7	5.0	[26]
Water	No	258	8 – 40	7.0	8.3	[27]
	Cu ₃ (PO ₄) ₂ , alizarin red	540	16 – 125	4.0	4.0	[28]
Water	<i>m</i> -toluidine, K ₃ [Fe(CN) ₆]	530	0.4 – 10	2.0	0.7	[29]
Water	No	220 – 320	1 – 100	4.2	5.0	This study

At the same time, integral spectroscopy can be used for the determination of clopidogrel or sodium metamizole in aqueous solution. Hence, the purpose of the present study is to develop integral UV spectrometric methods for the determination of clopidogrel and sodium metamizole directly in flush water off industrial equipment without the use of organic solvents and pH control of the solution.

Experimental part

Reagents and equipment. Clopidogrel bisulfate and sodium metamizole were both purchased by *Sigma-Aldrich*. Tablets containing these substances were purchased at local drugstores. Flat plates made of 12Cr12Ni10T steel were used to simulate flushes off industrial equipment. *SartoriusCubisMSA 225P-ICE-DI* analytical scales were used for weighing. Various micropipettes manufactured by *ThermoFisherScientific* were used for aliquot sampling. *AgilentCary 60* spectrophotometer was used for photometric measurements. All the utensils used were of the second class of accuracy. The solution water was pre-treated with the *SartoriusAriumProVFUltrapureWater* system.

Preparation of solutions using pharmaceutical substances. The calibration and working solutions with different concentrations were prepared by dissolving the respective pharmaceutical substances in distilled water. We prepared the solutions daily.

Preparation of solutions using pills. The pills available in pharmacies contain 75 mg of clopidogrel. We grinded ten pills thoroughly in a porcelain mortar, collected them in a chemical



beaker, and dissolved them in 800 ml of water. We filtered the solution through a filter with a pore diameter of 12 μm , transferred it to a 1000 ml measuring flask, and brought it to the mark with water. We prepared working solutions of different concentrations using the obtained solution.

The pills available in pharmacies contain 500 mg of sodium metamizole. We prepared the solution in a similar way using ten pills. We prepared working solutions of different concentrations out of this solution.

Preparation of model flush waters. We placed aliquots of 10 ml of different working solutions of pharmaceutical substances or of clopidogrel or sodium metamizole pills on flat plates made of 12X12H10T stainless steel and dried in a fume cupboard. We prepared test flasks containing 10.0 ml of distilled water each. We dipped a cotton swab on a wire into the water and used it to wash off the dry residue off the plates for 2 minutes. We dipped the used cotton swabs into the corresponding test tubes with water and stirred for 5 minutes. We transferred the obtained solutions into 10 ml volumetric flasks and added the volume of the solution to the mark with water.

Construction of calibration charts. We prepared a series of calibration solutions of clopidogrel or sodium metamizole with concentrations of 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 15, 20, 40, 60, 80, and 100 mg/l. We placed the solutions in quartz cuvettes with an optical path length of 1 cm. We recorded their UV spectra in the wavelength range from 200 to 350 nm with a step of 0.2 nm relative to distilled water.

General procedure for determination. We placed the tested solution in quartz cuvette with an optical path length of 1 cm. We recorded its UV spectra in the wavelength range from 200 to 350 nm with a step of 0.2 nm relative to distilled water.

Processing of the experimental results. We numerically integrated the calibration spectra and spectra of the test solutions in the wavelength range from 210 to 290 nm for clopidogrel (see Fig. 1) and from 220 to 320 nm for metamizole sodium (see Fig. 2). We performed integration using Simpson's formula. Then we plotted the areas under the curves as a function of concentration. Fig. 1 shows the dependence for clopidogrel; Fig. 2 shows the dependence for sodium metamizole. We determined the concentration of clopidogrel or sodium metamizole in the test solution using the constructed graduation relationship.

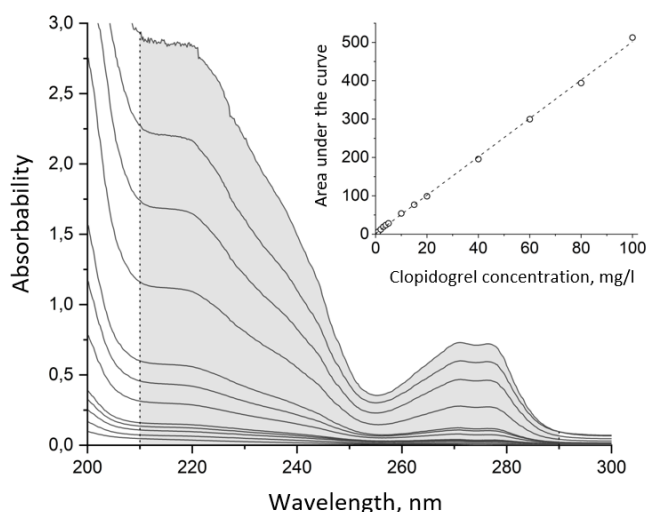


Fig. 1. UV spectra of clopidogrel aqueous solutions in different concentrations, the interval of calculation of areas under the curves and the graduation dependence of area under the curve on clopidogrel concentration

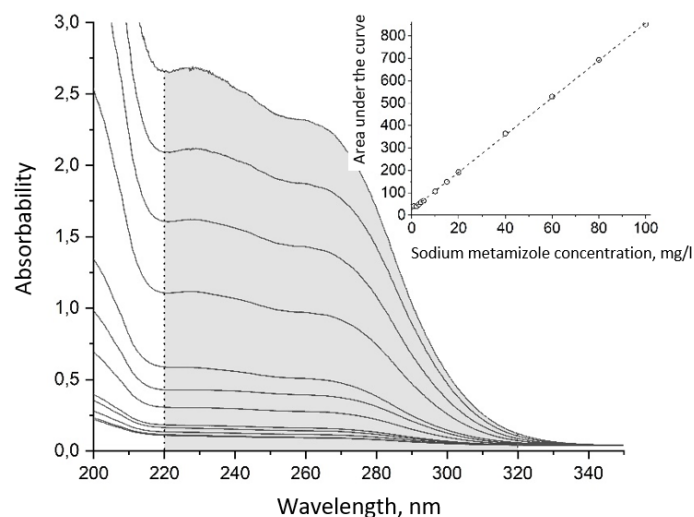


Fig. 2. UV spectra of sodium metamizole aqueous solutions in different concentrations, the interval of calculation of areas under the curves and the graduation dependence of the area under the curve on the concentration of sodium metamizole

Results

Analytical indicators. The analytical parameters of the method were determined in accordance with the guidelines of the State Pharmacopoeia of the Russian Federation. The method was tested for linearity, selectivity, correctness, and repeatability.

Linearity. According to Fig. 1 and 2, the areas under the curves of UV spectra of aqueous solutions for clopidogrel and sodium metamizole are directly proportional to the concentrations of the respective substances in the concentration range from 1 to 100 mg/l. The values of absorbabilities of solutions at lower concentration values become comparable with the value of the hardware error of the spectrophotometer. However, they begin to exceed 2.5-3 units at higher values of concentrations. It significantly increases the error of spectrophotometric measurements. Table 3 shows the parameters of the regression dependence.

Table 3. Parameters of regression dependences of areas under curves on concentrations of pharmaceutical substances

Parameter	Value	
	Clopidogrel	Sodium metamizole
Slope of the straight line and its confidence interval ($f = 10, p = 95\%$) (l/mg)	5.00 ± 0.04	8.32 ± 0.04
Intersection and its confidence interval ($f = 10, p = 95\%$)	1.7 ± 0.1	26 ± 1
Value R^2	0.9992	0.9998
Linearity interval (mg/l)	1 – 100	1 – 100
Detection limit (mg/l)	0.62	0.67
Quantification limit (mg/l)	1.89	2.21

Interfering effects of frequently used excipients. According to the State Register of Medicinal Products of the Russian Federation, common excipients in pills containing clopidogrel are lactose, microcrystalline cellulose, talc, crospovidone, and sodium salt of starch



glycolate; pills containing metamizole sodium they are as follows: sucrose, talc, starch, and magnesium stearate. Possible interfering effects of these substances were investigated. Most of the excipients, except lactose and sucrose, are insoluble in water at room temperature. Therefore, after filtration of the solution there is no effect on the UV spectra. However, lactose and sucrose solutions as they present in pills have no interfering effect in the 210-320 nm wavelength range used.

Correctness and repeatability. We prepared ten solutions of the pharmaceutical substance clopidogrel with a concentration of 30 mg/l; ten solutions of clopidogrel pills with a concentration of 75 mg/l; ten working solutions of the pharmaceutical substance metamizole sodium with a concentration of 30 mg/l; ten solutions of metamizole sodium pills with a concentration of 50 mg/l. According to the described procedure, we calculated the concentrations of solutions components and determined the relative errors and relative standard deviations. Table 4 summarises the results.

Table 4. Correctness and repeatability of the method

Test solution	Relative error, %	Relative standard deviation within one day, %	Relative standard deviation within days, %
Clopidogrel working solution, 30 mg/L	3.8	4.1	5.4
Clopidogrel solution prepared with pills, 75 mg/l	4.9	4.6	5.8
Sodium metamizole working solution, 30 mg/L	4.2	5.0	5.7
Sodium metamizole solution prepared with pills, 50 mg/l	5.3	5.9	6.2

Correctness and repeatability for model flushes. We prepared ten model flushes of solutions containing the pharmaceutical substance clopidogrel with a concentration of 30 mg/l; ten model flushes of solutions containing clopidogrel pills with a concentration of 75 mg/l; ten model flushes of solutions containing the pharmaceutical substance metamizole sodium with a concentration of 30 mg/l; ten model flushes of solutions containing metamizole sodium pills with a concentration of 50 mg/l. According to the described procedure. we calculated the concentrations of solutions components and determined the relative errors and relative standard deviations. Table 5 summarises the results.

Table 5. Correctness and repeatability in the analysis of model flush waters.

Test solution	Relative error, %	Relative standard deviation, %
Model flush of clopidogrel working solution, 30 mg/l	8.7	9.3
Model flush of clopidogrel solution of clopidogrel pills, 75 mg/l	10.1	10.6
Model flush of sodium metamizole working solution, 30 mg/l	7.8	10.1
Model flush of metamizole sodium solution of pills, 50 mg/l	9.2	10.8

Discussion

According to the research results, proposed integral spectrophotometric methods are suitable for the determination of clopidogrel and sodium metamizole in flush water off industrial equipment. The methods are quick and simple, and do not require extensive sample preparation or complex equipment. The widely used excipients have no interfering effect.



Relative errors and relative standard deviations in the analysis of pharmaceuticals do not exceed 6%, and in the analysis of model flush waters – 10%. Graduation graphs of dependences for areas under curves on concentrations maintain linearity in a wide range of concentrations from 1 to 100 mg/l. The methods are recommended for routine analysis of clopidogrel and sodium metamizole in flush water for industrial equipment flushing.

Conclusions

The paper proposes simple integral spectrophotometric methods for determination of clopidogrel and sodium metamizole in flush water off industrial equipment. The methods have acceptable analytical performance for flush water analysis. Moreover, they do not require lengthy sample preparation and complex laboratory equipment and are suitable for routine analysis.

References

1. **Zaaza H. E. et al.** Spectrophotometric and spectrodensitometric determination of Clopidogrel Bisulfate with kinetic study of its alkaline degradation // *Talanta*. 2009. Vol. 78. No. 3. P. 874-884. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.12.064.
2. **Antypenko L., Gladysheva S., Vasyuk S.** Development and validation of clopidogrel bisulphate determination in bulk by UV spectrophotometric method // *Scripta Scientifica Pharmaceutica*. 2016. Vol. 3. No. 2. P. 25-30. DOI: 10.14748/ssp.v3i2.1704.
3. **Dermiş S., Aydoğan E.** Rapid and accurate determination of clopidogrel in tablets by using spectrophotometric and chromatographic techniques // *Communications Faculty of Sciences University of Ankara. Series B. Chemistry and Chemical Engineering*. 2009. Vol. 55. No. 1. P. 1-16.
4. **Rao K. M. et al.** Determination of clopidogrel by visible spectrophotometry in pure form and pharmaceutical formulations // *Journal of the Indian Chemical Society*. 2016. Vol. 93. P. 1-8.
5. **Shireesha M., Madhavi L., Tuljarani G.** Spectrophotometric Determination of Clopidogrel in Pharmaceutical Formulations // *Asian Journal of Research in Chemistry*. 2011. Vol. 4. No. 10. P. 1566-1568.
6. **Koçak Ö. F., Kadioğlu Y., Şenol O.** Determination of Clopidogrel in Pharmaceutical Preparation by UV Spectrophotometry and High Performance Liquid Chromatography Methods // *International Journal of Innovative Research and Reviews*. 2020. Vol. 4. No. 1. P. 14-19.
7. **Cholke P. B. et al.** Development and Validation of Spectrophotometric Method for Clopidogrel bisulfate in pure and in film coated tablet dosage form // *Archives of Applied Science Research*. 2012. Vol. 4. No. 1. P. 59-64.
8. **Cholke P. et al.** Development and validation of spectrophotometric method for clopidogrel bisulfate in bulk and formulations // *International Journal of Chemical Sciences*. 2012. Vol. 10. No. 1. P. 449-456.
9. **Mohamed S.H., Issa Y.M., Salim A.I.** Quantitative Determination of Clopidogrel Bisulfate using Validated Spectrophotometric Methods // *Asian Journal of Advances in Research*. 2020. Vol. 3. No. 1. P. 180-190.
10. **Gurav S., Venkatamahesh R.** Development and Validation of Derivative UV-Spectrophotometric Methods for Quantitative Estimation of Clopidogrel in Bulk and Pharmaceutical Dosage Form // *International Journal of ChemTech Research*. 2012. Vol. 4. No. 2. P. 497-501.
11. **Padmalatha M., Prakash K.V.** Extractive Spectrophotometric Determination of Clopidogrel Bisulphite In Pharmaceutical Formulation // *Research Journal of Pharmacy and Technology*. 2009. Vol. 2. No. 4. P. 727-729.
12. **Rajendra V. B. et al.** Spectrophotometric method for the estimation of Clopidogrel bisulphate residue in swab samples // *World Journal of Pharmaceutical Research*. 2012. Vol. 1. No. 3 P. 850-858.
13. **Jane J., Jasminkumar M.V., Prasanth D.** Estimation of Clopidogrel in Bulk and Pharmaceutical Formulations // *Asian Journal of Research in Chemistry*. 2010. Vol. 3. No. 4. P. 1086-1089.
14. **Gurav S. et al.** Spectrophotometric determination of clopidogrel bisulfate in pharmaceutical formulations // *American Journal of PharmTech Research*. 2011. Vol. 1. No. 4. P. 258-263.



15. **Thejomoorthy K. et al.** Method Development and Validation for the Quantification of Clopidogrel Bisulphate in Bulk and its Dosage form // *International Journal of Pharma Research and Health Sciences*. 2019. Vol. 7. No. 1. P. 2882-2885. DOI: 10.21276/ijprhs.2019.01.04.
16. **Gavat C.C.** Quantitative Analysis Method of Sodium Metamizole in Tablets by Visible (VIS) Spectrophotometry: Spectrophotometric Analysis Method in Visible Range (VIS) // *ScienceOpen Preprints*. 2024. DOI: 10.14293/PR2199.000614.v1.
17. **Chiruță C. et al.** The spectrophotometric analysis method of metamizole from pharmaceutical tablets: investigation of linearity, limit of detection and limit of quantification // *Universitatea de Stiinte Agricole Si Medicina Veterinara Ion Ionescu de la Brad Iasi, Seria Horticultura*. 2018. Vol. 61. No. 1. P. 47-52.
18. **Bautista J.A.G. et al.** Indirect catalytic spectrophotometric determination of metamizol following oxidation by lead dioxide immobilized in a polyester resin bed // *Analytical Letters*. 1996. Vol. 29. No. 15. P. 2667-2678. DOI: 10.1080/00032719608002271.
19. **Al-Shwaiyat M. et al.** Sequential injection spectrophotometric determination of analgine in pharmaceutical formulations using 18-molybdo-2-phosphate heteropoly anion as chromogenic reagent // *Bulletin of Dnipro University. Series 'Chemistry'*. 2013. – Vol. 2. No. 19. Pp. 7-18. DOI: 10.15421/081301.
20. **Sakiara K.A. et al.** Spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical preparations by using chromotropic acid // *Il Farmaco*. 1999. Vol. 54. No. 9. P. 629-635. DOI: 10.1016/S0014-827X(99)00073-7.
21. **Abdine H., Soliman S.A., Morcos M.G.** Colorimetric determination of dipyrone // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 1973. Vol. 62. No. 11. P. 1834-1836. DOI: 10.1002/jps.2600621121.
22. **Suarez W.T. et al.** Flow injection spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations using Fe (III) as reagent // *Analytical Letters*. 2011. Vol. 44. No. 1-3. P. 340-348. DOI: 10.1080/00032719.2010.500777.
23. **Lima J. L. F. C. et al.** Multi-pumping flow system for the spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical preparations // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical analysis*. 2003. Vol. 32. No. 4-5. P. 1011-1017. DOI: 10.1016/S0731-7085(03)00203-6.
24. **da Costa Lopes F.C. et al.** Development and validation of methods using derivative spectro-photometry for determination of dipyrone in pharmaceutical formulations // *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2018. Vol. 9. No. 6. P. 2201-2210. DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.9(6).2201-10.
25. **Abdel-Hadyá Elsayed M. et al.** Application of difference spectrophotometry to the determination of dipyrone // *Analyst*. 1979. Vol. 104. No. 1239. P. 568-572.
26. **Marcolino-Júnior L.H. et al.** Flow-injection spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations using ammonium molybdate as chromogenic reagent // *Analytical Letters*. 2005. Vol. 38. No. 14. P. 2315-2326. DOI: 10.1080/15265160500316351.
27. **Ribeiro P. C. et al.** Determination of dipirone 500 mg by spectrophotometry of molecular absorption-UV, marketed in drugs // *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*. 2019. Vol. 6. No. 6. P. 720-724. DOI: 10.22161/ijaers.6.6.83.
28. **Bonifácio V., Filho O., Marcolino-Júnior L.** Flow-injection spectrophotometric determination of dipyrone in pharmaceutical formulations using a solid-phase reactor with copper (II) phosphate // *Central European Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 11. No. 11. P. 1830-1836. DOI: 10.2478/s11532-013-0312-6.
29. **Salih E.S., Al-Sharook M.M.** Spectrophotometric Assay of Dipyrone in Pharmaceutical Preparations Via Oxidative Coupling Reaction with *m*-Toluidine and Potassium Hexacyanoferrate (III) // *Journal of Education and Science*. 2008. Vol. 21. No. 2. P. 28-38. DOI: 10.33899/edusj.2008.51237.

Received 27.08.2024

Approved 19.09.2024

Accepted 23.09.2024



Scientific article

UDC 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-113-120

STUDY OF THE HEAT TREATMENT EFFECT OF MEDIUM-TEMPERATURE ELECTRODE PITCH ON CARBONISATE YIELDS

R. Yu. Kovalev

Rodion Yuryevich Kovalev, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Scientific Researcher
The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Kemerovo, Russia
Kovaleviuhm@yandex.ru

Keywords:

p-toluidine, maleic anhydride, (2z)-4-(methylanilino)-4-oxobut-2-enoic acid, IR and NMR¹H-spectroscopy, potentiometric titration, metrological characteristics

Abstract. Coal tar pitch is a residue of coal tar separation. It is widely used as a binder in the production of electrodes and anode mass. The production of pectic carbonisates and the development of methods to increase the value of its yield is of scientific and applied interest. The author conducted experiments on heat treatment in oxidising medium of medium-temperature electrode pitch of category BsT_{melt} = 71.5 °C (AO Altai-Koks, Russia). We conducted the process of heat treatment of the pitch in a 5.6 litre reactor heated by using an integrated electric heating system. To enhance the increase of T_{melt} during heat treatment, we pumped the gas phase products from the reactor to a collection tank where they condensed. We performed heat treatment at T > 400 °C using both thermal oxidation of pitch and pumping of distillates. We formed the oxidising environment by supplying air by a compressor to the molten pitch. The air supply process started after the holding temperature was reached. The temperature controller provided the holding temperature. The author determined the yield of thermo-oxidation products, melting temperatures T_{melt}, and volatile yields X for the resulting products. We obtained pitch with T_{melt} = 140 °C and 158 °C. However, this heat treatment significantly reduced the yield of volatile substances in the final products. The temperature of carbonisation of heat-treated pitch was T = 650 °C and T = 850 °C. Therefore, research determines the carbonisate yields. Moreover, carbonisation proceeds with the additional holding times at 450 °C and 650 °C. Hence, heat treatment increased the carbonisate yield by 10%. Holding times at 450 °C and 650 °C also quantitatively increased the yield of carbonisate.

For citation:

Kovalev R.Yu. Study of the heat treatment effect of medium-temperature electrode pitch on carbonisate yield // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2024. Vol. 5, Issue 4. P. 113-120. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5563/view>



Introduction

Coal tar pitch (CP) is a residue of coal tar separation into fractions: light fraction ($T < 170^\circ\text{C}$); phenolic fraction ($T = 170\text{-}210^\circ\text{C}$); naphthalene fraction ($T = 210\text{-}230^\circ\text{C}$); absorption fraction ($T = 230\text{-}270^\circ\text{C}$); anthracene fraction ($270^\circ\text{C}\text{-}360^\circ\text{C}$); coal tar pitch ($T < 360^\circ\text{C}$). Pitch is a multicomponent structure consisting of the following fractions: γ -fraction, soluble in hexane, isooctane; β -fraction, insoluble in hexane but soluble in toluene; α -fraction, insoluble in toluene, divided into quinoline-soluble α_2 -fraction and quinoline-insoluble α_1 -fraction [1].

The main products of pitch carbonisation are mesophase pitch ($400\text{-}450^\circ\text{C}$) [2-6]; pitch semi-coke ($450\text{-}800^\circ\text{C}$) [3, 7] and pitch coke ($> 800^\circ\text{C}$) [4, 6].

Mesophase pitches (MPs) have wide applications in the production of needle coke [4, 6] and carbon fibres [8-10]. MPs can also be used for production of:

- construction materials [11];
- foam carbon [12-13];
- electrode in a lithium-ion battery [14].

According to earlier studies, high-grade MP is obtained by low-temperature carbonisation (LTC) of both coal pitches [1-5] and synthetic pitches [10, 15], petroleum pitches [6, 11, 16] and oil-coal pitches [17].

Most foreign studies have conducted LTC by heating [2, 5, 10] or thermostating of pitch or other hydrocarbon feedstock [3-6, 15-17] in the temperature range of $400\text{-}450^\circ\text{C}$. It was found that the processes of mesophase formation in pitch stop at 540°C [18].

According to [19], anisotropic semicokes were obtained by heating to 500°C in argon atmosphere and holding at this temperature for 1 hour. The paper [20] describes the modification of coal pitch with polyethylene glycol with the addition of a catalyst in the form of p-toluene sulfonic acid, and the heat treatment ($T = 800^\circ\text{C}$) of this modification yielded pitch semi-coke. In [21], semi-coke was obtained by heat treatment at temperatures up to 470°C for 4 hours.

In [22] carbonisation of pitch and pitch with penographite additives at $800\text{-}900^\circ\text{C}$ results in materials. Their X-ray structural characteristics are close to those of graphite. In [23], the yield of carbonisate 64% was determined at carbonisation of electrode pitch of category $T = 900^\circ\text{C}$. Carbonisate yield of 60-64% was at heat treatment of pitch at $T = 900^\circ\text{C}$. With holding time of 1 h each at 320°C , 400°C , 450°C , 500°C , and 600°C , the carbonisate yield was 60-64%. The carbonisate yield was 50-53% at the same final temperature but with holding time of 1 h each at 320°C and 3 h at 600°C [24].

According to [25-26], carbonisation of pecks by heating at temperatures above 300°C results in the growth of α_1 -fraction in the pitch. Mesophase transformations occur at temperatures of $400\text{-}500^\circ\text{C}$ according to [2-3, 10]. Enhanced growth of α_1 -fraction can occur in this temperature range according to the results of [10]. The processes of semi-coking and coking of pitch occur at temperatures above 500°C [3, 4, 19]. Hence, it can be suggested that the α_1 fraction may play a major role in carbonisation of pitch and quantitatively increase its yield.



According to [27, 28], dehydrogenation polymerisation reactions followed by dehydrocyclisation predominate during carbonisation. These reactions result in cross-linking. It eventually causes to the formation of coke. This corresponds with the data obtained in [29] – pitch coke or carbonizate is the final product of polymerisation reactions at $T > 500^\circ\text{C}$.

The determination of the heat treatment effect of pitch in the temperature range ($T = 400\text{--}500^\circ\text{C}$) for the low temperature carbonisation on the carbonisate yield ($T = 850^\circ\text{C}$) is very interesting reaction. In this study we conducted an experiment to determine the effect of heat treatment of medium-temperature coal pitch of category B on the carbonisate yield. It determines the novelty of this study.

Purpose of the study is to determine the effect of pre-treatment of medium-temperature electrode pitch in an oxidising environment at $T > 400^\circ\text{C}$ on the yield of pitch carbonisate.

Main body

Medium-temperature electrode pitch of category B (AO Altai-Koks, Russia) was used as a feedstock. The selected pitch had the following characteristics: melting point $T_{\text{melt}} = 71.5^\circ\text{C}$, volatile yield $X = 61.1\%$, ash content = 0.2%, toluene insoluble content $\alpha = 25.8\%$, quinoline insoluble content $\alpha_1 = 4.5\%$.

Fig.1 shows the scheme of heat treatment of pitch in oxidising medium.

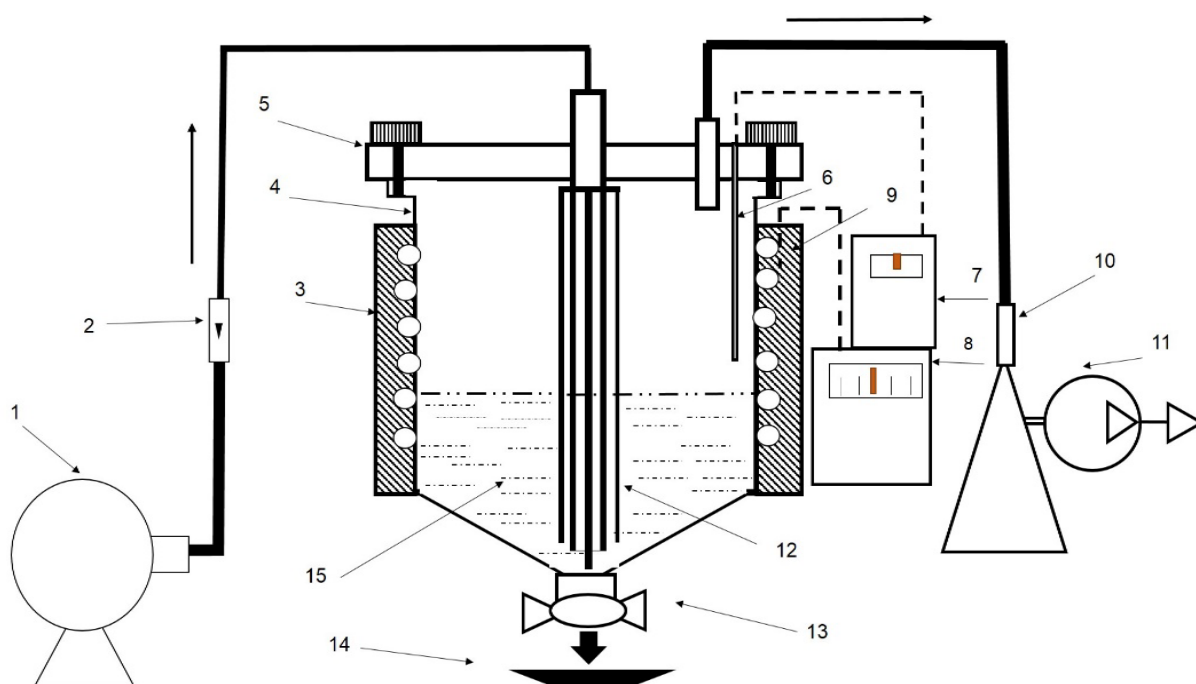


Fig. 1. Scheme of the installation for heat treatment of pitch in oxidising medium: 1 - compressor; 2 - rotameter; 3 - electric heating; 4 - reactor; 5 - reactor cover; 6 - thermocouple for measuring the temperature in the reactor; 7 - secondary device; 8 - thermoregulator; 9 - thermocouple for measuring the heating temperature; 10 - Bunsen flask; 11 - pump; 12 - air supply unit consisting of 6 tubes of 3 mm diameter; 13 - drain valve; 14 - tray; 15 - pitch.

We loaded a 100 g weight of pitch into a stainless steel reactor (4) closed with a metal lid (5) with a volume of 5.6 litres. The reactor cover was fastened tightly to the vessel with screws. Heating of the pitch in the reactor was performed using an electric heating system (3), the temperature in the reactor was increased to the set value on the thermoregulator (8).



The temperature in the reactor was measured using a thermocouple (6); the indications were displayed on a secondary device (7). To mix the pitch to a homogeneous mass, air was supplied by a compressor. Air was supplied through the gas supply unit (12), consisting of six tubes with a diameter of 3 mm, deep into the volume of molten pitch. The compressor and pump were switched on during the thermostating process at the set temperature. Pumping out of light components of the pitch by the pump was required to increase the growth of T_{melt} . The maximum air flow rate (30 l/h) was set by rotameter (2). Under the air pressure, the products from the gas phase left the reactor through a pipe in the reactor lid and were transported to a receiver in the form of a Bunsen flask (10) by the pump (11). After the experiment, the pitch was drained through a drain valve (13) into a stainless steel tray (14).

The electric heating system (3), thermoregulating (thermocouple 9 and thermoregulator 8), and thermo-measuring unit (thermocouple 6 and secondary device 7) of the unit allow ones to conduct heat treatment of pitch by heating and thermostating in the temperature range of 400-500 °C.

Air supply exactly at a given temperature range is required to exclude reactions at the temperature range 260-400 °C. It causes a sharp increase in α_2 and α_1 in the pitch [30-31], and use of air to provide a more economical oxidising medium for low-temperature carbonisation. The selected optimum air flow rate (30 l/h) was required to ensure efficient mixing of the molten pitch to obtain a homogeneous product. However, it reduced possibility of increasing the number of thermo-oxidative reactions in the pitch. Indeed, the pitch was thermostated with air treatment. Under the action of air, the distillates from the reactor were intensified and pumped out by a pump into the receiver. The melting point T_{melt} by 'Ring and rod' method according to GOST 9950-2020, yield of volatile substances X was measured according to GOST 9951-2023 for heat-treated pitches were measured. Ash content was measured according to GOST 7846-73.

Heat-treated pitches (heat-treated products) were carbonised in muffle furnace crucibles with lapped lids. Carbonisation was conducted under the following modes: *mode 1*: heating to $T = 850$ °C and holding for 1 hour; *mode 2*: heating to 650 °C and holding for 1 hour; *mode 3*: heating to 450 °C and holding for 1 hour, with further heating to 850 °C and secondary holding also for 1 hour; *mode 4*: heating to 450 °C and holding for 1 hour, with further heating to 650 °C and holding also for 1 hour, and heating to 850 °C and holding for 1 hour. We determined the carbonisate yield K as the percentage of the mass of carbonisate obtained to the mass of pitch. The extracted liquid distillates were viscous liquid of dark brown colour and completely dissolved in chloroform.

Table 1 shows the heat treatment conditions of B category pitch.

Table 1. Heat treatment conditions for coal pitch B

Name	BTO-1	BTO-2
Process temperature, °C	410	445
Duration, min	60	60
Air consumption rate, l/h	30	30

The values of T_{melt} and X were obtained for the products (BTO-1 and BTO-2) for heat treatment of medium-temperature electrode pitch of category B.



Table 2 shows the melting point T_{melt} , volatile yield X for the initial pitch, and pitch after heat treatment.

Table 2. Value of T_{melt} and changes in volatile yield X for initial pitch and heat-treatment products

No.	Name	T_{melt} , °C	X, %	Pitch yield, %
1	Pitch B	71.5	61.1	-----
2	BTO-1	158	36.2	62
3	BTO-2	140	44.1	67

According to Table 2, the value of X for BTO-2 is higher than that of BTO-1. This may be a result of pumping of gaseous products and distillates at obtaining PK-2 was conducted at a higher temperature of 445 °C than at obtaining PK-1. However, at $T > 410$ °C, part of the distillates went to the pitch, as evidenced by the value of BTO-2 pitch yield (67%). It is higher than that of BTO-1 pitch yield (62%). The ash content of the pitch was 2%. It was identical to the ash content of the original pitch.

Carbonisation by heating and thermostating for 1 hour at 850 °C was conducted for initial electrode pitch of category B, the yield of carbonizate is $K = 51\%$. The yield of carbonisate is $K = 53.3\%$ at low-temperature carbonisation by heating to 650 °C and holding at this temperature for 1 hour. Table 3 shows the results of carbonisate yields for BTO-1 and BTO-2 for different carbonisation modes.

For example, for *mode 1*, the carbonisate yield is $K(\text{BTO-1}) = 62.4\%$. It is higher in value than that for BTO-2 (60.4%). Moreover, heat treatment (at $T > 400$ °C) of category B electrode pitch in an oxidising medium increases the K values for the carbonisation product at $T = 650$ °C by 14-16%. Also, heat treatment increases the K value for the carbonisation product at $T = 850$ °C by 9-10%. It is also evident from the data on K values for carbonisation modes 3 and 4 that additional holding at $T = 450$ °C and 650 °C, increases the K values. Additional holding at 450 °C for 1 hour (*mode 3*) increases the K values for further carbonisation at $T = 850$ °C from 62.4% to 69.3% for BTO-1 and from 60.4% to 65.2% for BTO-2. Two additional holding times at 450 °C and 650 °C (*mode 4*) increase the K values for BTO-1 (from 62.4% to 72.3%) and BTO-2 (from 60.4% to 68.1%), respectively.

Table 3. Carbonisate yields under different carbonisation conditions.

Carbonisation mode		K (BTO-1), %	K (BTO-2), %
1	<i>Mode 1</i>	62.4	60.4
2	<i>Mode 2</i>	69	67
3	<i>Mode 3</i>	69.3	65.2
4	<i>Mode 4</i>	72.3	68.1

The increase in carbonisate yield (Table 3) may be due to heat treatment of the pitch at $T > 400$ °C leads to a marked increase in the value of α_1 fraction according to [10]. It increases the value of K. Additional temperature control at 450 °C and 650 °C resulted in a marked increase of the K value. Therefore, the additional hold times increased the time of chemical reactions (polymerisation according to [27, 29]). It could increase quantitatively the yield of carbonisate K. Also, additional curing at 450 °C could further increase the α_1 -in pitch according to [10]. It significantly increased the K value.



The volatile yield V^{daf} was determined for carbonisates obtained from BTO-1 according to GOST R 55660-2013. Volatile yield is $V^{daf} = 2.87\%$ for the carbonisate obtained by carbonisation according to *mode 1*. Volatile yield is $V^{daf} = 1.88\%$ for carbonisate obtained by carbonisation according to *mode 4*. For carbonisate (*mode 1*) of initial B category pitch, the volatile yield is $V^{daf} = 4.01\%$. Hence, heat treatment in an oxidising medium at 410 °C of pitch causes a decrease in the yield of volatile substances in the obtained carbonisate. The combination of thermal oxidative heat treatment at 410 °C and multiple holding times during carbonisation reduces the volatile yield for the final product by 50%. This improves the quality of the resulting carbonisate.

Conclusions

Thermal treatment of medium-temperature electrode pitch of category B in an oxidising medium makes it possible to obtain high-temperature pitch.

Preliminary thermal heat treatment in oxidising medium of medium-temperature electrode pitch of category B increases the value of carbonisate yield in comparison with the value for initial pitch.

Preliminary thermal heat treatment in oxidising medium of medium-temperature electrode pitch of category B reduces the volatile yield for carbonisate compared to the value for the initial pitch.

References

1. **Privalov V.E., Stepanenko M.A.** Coal pitch. Moscow: Metallurgiya, 1981. 208 p. (in Russian).
2. **Mochalov V.V., Pistrova P.D., Zaidis E.G.** Osobennosti nizkotemperaturnoj karbonizacii pekov razlichnoj stepeni kondensirovannosti [Features of low-temperature carbonation of pitches of various degrees of condensation] // *Koks i himiya [Coke and chemistry]*. 1985. Vol. 1, pp. 31-35. (in Russian).
3. **Montes-Moránab M.A., Crespoa J.L., Youngb R.J., Garcíaa R., Moineo S.R.** Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study // *Fuel Processing Technology*. 2002. V. 77-78. P. 207-212. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00079-6) (accessed 06.08.2024).
4. **Lia L., Lina X., Zhanga Y., Daib J., Xua D., Wang Y.** Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and bio-mass tar pitch // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020. V. 150. P. 104889. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104889> (accessed 06.08.2024).
5. **Cheng X., Zha Q., Li X., Yang X.** Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene // *Fuel Processing Technology*. 2008. V. 89, I. 12. P. 1436-1441. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.003> (accessed 16.08.2024).
6. **Cheng X.L., Zha Q.F., Zhong J.T., Yang X.J.** Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. // *Fuel*. 2009. V. 88. P. 2188-2192. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.006> (accessed 16.08.2024).
7. **Svitilova J., Machovic V., Kolar F.** 9,10-bis(chlormethyl)anthracene - Curing agent of coal tar pitch // *Acta Geodyn. Geomater.* 2006. Vol. 3, No. 2 (142). P. 57-62.
8. **Xu H-t., Guo J-g., Li W-l, Li X-k.** The effect of the molecular structure of naphthalene-based mesophase pitch on the properties of carbon fibers derived from it. *New Carbon Mater.* 2023. V. 38, №2. P. 369-377. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(23\)60709-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(23)60709-7) (accessed 26.08.2024).
9. **Cao Y., Zang C., Zhang J., Gao F., Liu Y.** High thermal-conductivity mesophase pitch-based graphite fiber with circular cross-section through a spinneret with a Y-shaped spinning hole // *Carbon Trends*. 2023. V. 10. P. 100244. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100244> (accessed 06.08.2024).



10. Yuan G., Xue Z., Cui Z., Westwood A., Dong Z., Cong Y., Zhang J., Zhu H., Li X. Constructing the Bridge from Isotropic to Anisotropic Pitches for Preparing Pitch-Based Carbon Fibers with Tunable Structures and Properties // *ACS Omega*. 2020. V.5, I. 34. P. 21948-21960. Available at: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03226> (accessed 04.08.2024).
11. Pat. No. Ru 2709446 Method for production of mesophase pitch // **Kondrasheva N. K., Boitsova A.A., Strokin S.V.** Publ. 17.12.2019 (in Russian).
12. Wang Y., Li M., Zhao Z., Xu G. Preliminary exploration of the mechanism governing the cell structure variation of mesophase coal pitch/carbon black composite carbon foam // *Diamond and Related Materials*. 2023. V. 136. P. 110077. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110077> (accessed 03.08.2024).
13. Hlabathe T., Shiba N., Liu X. Mesophase pitch derived carbon foams with high compressive strengths and thermal conductivities as cobalt support // *Materials Today Communications*. 2023. V. 35. P. 105537. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105537> (accessed 06.08.2024).
14. Gong X., Lou B., Yu R., Zhang Z., Guo S., Li G., Wu B., Liu D. Carbonization of mesocarbon microbeads prepared from mesophase pitch with different anisotropic contents and their application in lithium-ion batteries // *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 217. P. 106832. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106832> (accessed 26.08.2024).
15. Alvarez P., Granda M., Sutil J., Santamaría R.I., Ricardo Santamaría, Blanco C., Menéndez R. A unified process for preparing mesophase and isotropic material from anthracene oil-based pitch // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92, I. 3. P. 421-427. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.10.004> (accessed 06.08.2024).
16. Lou B., Liu D., Qiu Y., Y. Fu, Guo S., Yu R., Gong X., Zhang Z., He X. Modified effect on properties of mesophase pitch prepared from various two-stage thermo-treatments of FCC decant oil // *Fuel*. 2021. V. 284. P. 119034. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119034> (accessed 06.08.2024).
17. Santamaría R., Blanco C., Granda Ferreira M. Mesophase development in petroleum and coal-tar pitches and their blends // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2003. V. 68-69: P. 409-424. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00034-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00034-2) (accessed 16.08.2024).
18. Tarakhno E.V., Shustikov V.I., Pintyulin I.N., Berman D.D., Gamazina G.A., Pysin A.I. Issledovanie mezofaznykh prevrashchenij v kamennougol'nykh myagkih pekah [Investigation of mesophase transformations in soft coal pitches] // *Koks i himiya [Coke and chemistry]*. 1992. 11. pp. 25-29 (in Russian).
19. Lü X.-J., Xu J., Li J., Lai Y.-Q., Liu Y.-X. Thermal-Treated Pitches as Binders for TiB₂/C Composite Cathodes // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2012.V. 43. P. 219-227. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0821-x> (accessed 06.08.2024).
20. Xie X.-l., Zhao C.-x., Zhang H.-p., Cao Q. The effect of coal-tar pitch modification with polyethylene glycol on its properties and the semi-coke structure derived from it // *Carbon*. 2014. V. 76. P. 473. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.046> (accessed 06.08.2024).
21. Kumar R., Jain H., Chaudhary A., Kumari S., Mondal D.P., Srivastava A.K. Thermal conductivity and fire-retardant response in graphite foam made from coal tar pitch derived semi coke. // *Composites Part B: Engineering*. 2019. 172. P. 121-130. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.036> (accessed 06.08.2024).
22. Khokhlova G. P., Barnakov Ch. N., Malysheva V. Yu., Popova A.N. Vliyanie rezhima termoobrabotki na kataliticheskuyu grafitaciyu kamennougol'nogo peka [Influence of the heat treatment regime on the catalytic graphite of coal pitch] // *Himiya tverdogo topliva [Solid fuels chemistry]*. 2015. Vol. 2, pp. 10-16. Available at: <https://doi.org/10.7868/S002311771502005X> (accessed 06.08.2024) (in Russian).
23. Khokhlova G. P., Malysheva V. Yu., Barnakov Ch. N., Popova A.N., Ismagilov Z.R. Vliyanie prirody i kolichestva katalizatora na fazovuyu strukturu uglerodnogo poluchennogo nizkotemperaturnoj kataliticheskoy grafitizacii kamennougol'nogo peka [Influence of the nature and amount of the catalyst on the phase structure of the carbon obtained by low-temperature catalytic graphitization of coal pitch] // *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of Kuzbass State Technical University]*. 2013. Vol. 5, 99. pp. 21-24 (in Russian).
24. Khokhlova G. P., Barnakov Ch. N., Khitsova L. M., Malysheva V.Yu., Ismagilov Z.R. Osobennosti termoprevrashcheniya kamennougol'nogo peka v usloviyah nizkotemperaturnoj kataliticheskoy grafitizacii pri



- raznyh rezhimakh termoobrabotki [The peculiarities of thermal conversion of coal tar in low-temperature catalytic graphitization under different heat treatment modes] // *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of Kuzbass State Technical University]*. 2014. Vol. 1, 101, pp. 89-94 (in Russian).
25. **Twigg A.N.** Relationship between chemical structure and secondary quinoline insoluble formation in electrode binder pitches // *Fuel*. 1987. V. 66, Issue 11. P. 1540-1543. Available at: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90015-9) (accessed 06.08.2024).
26. **Gaisarov M.G., Maltsev L.D., Mochalov V.V.** O prirode α_1 -frakcii peka i ee vliyaniy na kachestvo uglerodistykh izdelij [On the nature of the α_1 -fraction of pitch and its effect on the quality of carbonaceous products] // *Koks i himiya [Coke and chemistry]*. 1981. Vol. 10, pp. 37-39 (in Russian).
27. **Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F.** Introduction to Carbon Technologies. Alicante: Universidad de Alicante, 1997. P. 669.
28. **Zander. M.** Die Chemie der Pyrolyse von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gas- und Flüssigphase // *Erdöl-Erdgas-Kohle*. 1989. V. 105. P. 373.
29. **Lewis I.** Chemistry of carbonization // *Carbon*. 1982. V. 20. P. 519-529. Available at: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90089-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90089-6) (accessed 06.08.2024).
30. **Sidorov O.F., Seleznev A.N.** Perspektivy proizvodstva i sovershenstvovaniya potrebitel'skih svoystv kamennougol'nykh elektrodnykh pekov [Prospects of production and improvement of consumer properties of coal electrode pitches] // *Rossijskij himicheskij zhurnal [Russian Journal of Chemistry]*. 2006. Vol. L(1), pp. 16-24 (in Russian).
31. **Kovalev R. Yu., Gavrilyuk O. M., Nikitin A. P., Ismagilov Z. R.** Issledovanie termookislitel'noj obrabotki elektrodnoogo kamennougol'nogo peka [Investigation of thermoxylation treatment of electrode coal pitch] // *Koks i himiya [Coke and chemistry]*. 2023. Vol. 7. pp. 14-18. Available at: https://doi.org/10.52351/00232815_2023_07_14 (accessed 06.08.2024) (in Russian).

Received 02.08.2024

Approved 19.09.2024

Accepted 23.09.2024



ASSESSMENT OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS AND PHENOL BIODEGRADATION BY MICRO-MYCETES IN INDUSTRIAL EFFLUENTS

P. N. Bondar

Polina Nikolaevna Bondar, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia
polina8484@mail.ru

Keywords:
biodegradation, aromatic
nitro compounds, phenols,
Trichoderma fungi,
wastewater, utilisation,
culturing

Abstract. The paper analyses the experimental results of microbiological utilisation of mononitrotoluene and phenol at concentrations of 20, 50 and 70 mg/l by strains of *Trichoderma* fungi. According to the research, all the strains under study are able to grow in the presence of mononitrotoluene as the only source of nitrogen nutrition and phenol as the only source of carbon and energy. However, the strains have different sensitivity to changes in their concentration in the medium. Indeed, the strains under study are able to degrade mononitrotoluene and phenol in liquid medium. The maximum efficiency of mononitrotoluene biodegradation was 66% using *Trichoderma koningii* strain 'TSL-06', and that of phenol was 95% using *Trichoderma harzianum* strain 'M99/5'. Based on the results, we selected perspective strains for biodegradation of mononitrotoluene and phenol by surface and deep cultivation methods, as well as for the development of a biopreparation based on fungi of the genus *Trichoderma* in an immersion biotechnological system.

For citation:

Bondar P.N. Assessment of aromatic nitro compounds and phenol biodegradation by micro-mycetes in industrial effluents // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2024. Vol. 5, Issue 4. P. 121-127. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5563/view>

Introduction

Nowadays, aromatic compounds dominate the chemical industry. The production volume of these compounds is up to several thousand tonnes per year [1].

Aromatic mononitro compounds are widely used in various branches of the chemical industry, but mainly in the production of amines. High reactivity of aromatic nitro compounds and amines provides their application for synthesis of synthetic dyes, production of polyurethanes, vulcanisation accelerators, antioxidants for rubber products, plant protection chemicals, pharmaceuticals, etc. Some aromatic nitro compounds are used as perfuming agents [2].

Wastewater containing, among others, mononitrotoluenes is treated, as a rule, by two methods: chemical and adsorption ones. The chemical method includes reduction of the nitro group by iron chips in an electrolyte medium and subsequent neutralisation of the acid with lime. Biological treatment is required to degrade the amines formed. Adsorption method by activated carbon allows ones to treat wastewater containing mononitrotoluene up to 500 mg/l



to its concentration of 30 mg/l. The adsorption process provides neutralisation of the acids with lime and desorption of the waste coal. The concentration of MNT in wastewater resulting in fish death in water reservoirs is 15-20 mg/l [1, 2]. In this regard, the degradation of nitroaromatic compounds is an urgent problem.

Phenol and its derivatives are actively used in almost all areas of industry: in the production of varnishes and paints, synthetic resins, plasticisers, surfactants and tannins, pesticides, stabilisers and antiseptics. Due to the intensive use of phenols, phenolic compounds are constantly present in the wastewater of many chemical enterprises, as well as coke, petrochemical, pulp, and wood processing industries [4, 5].

World production of phenolic compounds is about 50,000 tonnes/year. Phenol is classified as a toxic compound by character of action. The maximum permissible concentration (MPC) of phenol in water is 0.001 mg/l [6].

Nowadays, the most successful pollution control strategy is to utilise the ability of living organisms to assimilate and degrade xenobiotics [7].

The method of biological degradation using highly effective strains of microorganisms- destructors is recognised as a promising way of utilisation for such aromatic compounds as mononitrotoluene and phenol in wastewater. The advantage of using biological methods of destruction is based on the fact that microorganisms neutralise toxic substances without adversely affecting the ecosystem and without causing the creation of new polluting agents in the environment.

Most of the microorganisms of aromatic compound degraders described in the literature belong to various bacterial strains. However, the wide use of fungi of the genus *Trichoderma* in both activated sludge and biofilm, as well as their ability to utilise a wide range of carbon substrates, processability, relatively high growth rate and low toxicity to plants and animals, suggest the possibility of using these microorganisms for biodegradation of aromatic compounds [8-12]. According to many studies, *Trichoderma* genus fungi can be very resistant to toxic industrial environmental contaminants. In addition, they are also able to increase the efficiency of biodegradation of xenobiotics together with other destructor strains as a consortium [13-15].

Indeed, I. P. Solyanikova and co-authors [16] showed the ability of strains- destructors of various aromatic compounds to utilise nitrotoluene at concentrations up to 70 mg/l. We assumed this maximum concentration in the present study as well.

The purpose of this study is to investigate the effect of mononitrotoluene and phenol in different concentrations on the growth of *Trichoderma* fungi and select active strains for biological destruction of these toxicants during surface and deep cultivation.

Experimental part

We selected 5 monospore *Trichoderma* fungal strains for the research. These fungi were isolated from soils of different forest zones of Central Siberia and the Tyva Republic, Russia possessing stable cultural and morphological features and showing extracellular phenoloxidase activity: *Trichoderma asperellum* 'Mg-6', *Trichoderma asperellum* 'TH-11', *Trichoderma harzianum* 'M99/5', *Trichoderma koningii* 'TSG', *Trichoderma koningii* 'TSL-06'.

We used wastewater containing mononitrotoluene and phenol at concentrations of 20, 50 and 70 mg/l as study subjects.



To study the effect of mononitrotoluene and phenol, we used Chapek's nutrient medium of the following composition, (g/l): Glucose - 30.0; NaNO_3 - 2.0; MgSO_4 - 0.5; KCl - 0.5; K_2HPO_4 - 1.0; FeSO_4 - 0.01; agar - 20.0, containing mononitrotoluene at concentrations of 20, 50 and 70 mg/l instead of nitrogen-containing compound, or containing phenol at concentrations of 20, 50 and 70 mg/l instead of glucose. We autoclaved the medium at 0.5 atm for 30 minutes and cultivated the cultures in the thermostat at 25-27°C. We used the culture grown on Chapek's medium without addition of mononitrotoluene and phenol as a check.

We determined the concentration of mononitrotoluene in the medium before and after cultivation by chromatographic method using a liquid chromatograph 'Milichrom-2' [1].

We measured the concentration of phenol before and after cultivation using the photometric method [17]. The method is based on the formation of an orange-yellow complex of phenol with para-nitroaniline in alkaline medium. We transferred an aliquot of the analysed wastewater in a volume not exceeding 5 ml into a 25 ml flask. Then we added 1 ml of diazotised para-nitroaniline solution and added absorbent solution (sodium carbonate, 8 g/l solution) to the mark. We prepared diazotised para-nitroaniline as follows: 0.01 g of para-nitroaniline was dissolved in a mixture of 10 ml of distilled water and 2.5 ml of hydrochloric acid. We added 2.5 ml of sodium nitrate solution to the resulting solution and after a few minutes we diluted the solution with water to 50 ml; prepared the solution on the test day; determined the optical density at a wavelength of $\lambda = 440$ nm in a cuvette with a working length of $\lambda = 20$ mm, relative to the blank sample; performed all studies in three iterations.

Main body

Trichoderma fungi are highly species- and strain-specific. Therefore, to develop the basis for their use for biodegradation of aromatic compounds, it is necessary to screen them for sensitivity to changes in the content of toxic components in the medium [18].

We used surface culturing to initially assess the growth potential of fungi of the genus *Trichoderma* in the presence of different concentrations of mononitrotoluene and phenol. The surface method involves the culture growing on the surface of a solid moistened nutrient medium in the form of a mycelial film. It absorbs the ingredients of the nutrient medium by substrate mycelium and forms reproductive organs by air mycelium. This method of cultivation provides a complete cycle of fungal development, but is a slower process due to the intrahyphal transport of nutrients from the substrate mycelium to the growing terminal cells of the aerial mycelium [19]. We applied the spores of the fungus by a loop injection into the centre of a Petri dish in medium and took the results on the 7th day.

Studies on the effect of mononitrotoluene as the only source of nitrogen nutrition on the growth of *Trichoderma* strains under surface cultivation conditions showed that they have different sensitivity to changes in its concentration in the medium. Therefore, the greatest productivity was observed for *Trichoderma asperellum* 'M99/5' and *Trichoderma koningii* 'TSG' strains at 20 mg/l and 50 mg/l concentrations of MNT in the medium, and at 70 mg/l - for *Trichoderma koningii* 'TSG'.

Similar results were obtained in the case of phenol influence as the only source of carbon and energy. The highest productivity was observed in *Trichoderma asperellum* 'M99/5', *Trichoderma koningii* 'TSG', and *Trichoderma asperellum* 'TH-11' strains at 20 mg/l and 50 mg/l



concentrations in the medium, and at 70 mg/l the maximum productivity was also shown by *Trichoderma koningii* 'TSG' strain.

Meanwhile, high concentration of both mononitrotoluene and phenol 70 mg/l inhibited the growth of *Trichoderma harzianum* 'Mg-6' and *Trichoderma koningii* 'TSL-06' strains. The negative effect of high concentrations in the case of mononitrotoluene was found still on the growth of *Trichoderma asperellum* strain 'TH-11', in the case of phenol on that of *Trichoderma asperellum* 'M99/5'.

We used depth culturing to evaluate the ability of strains of the genus *Trichoderma* to degrade mononitrotoluene and phenol. The deep culture method involves growing microorganisms in a liquid nutrient medium under periodic stirring. The microbial cells grow in the entire volume of the liquid nutrient medium and in suspension. This method provides the possibility of intensive mycelial growth, accumulation of metabolic products, and a high level of process mechanisation. However, it does not provide a complete development cycle for mycelial fungi. The sporulation stage in these conditions in phenotype is poorly expressed or is not performed at all [20]. Therefore, we used Chapek's nutrient medium without the addition of agar. After sterilisation we cooled the flasks with liquid medium, inoculated the strains using a microbiological loop, and took the results on the 14th day.

According to analysis results, investigated strains of the genus *Trichoderma* are able to degrade mononitrotoluene and phenol contained in the medium to different degrees.

When MNT was added to the medium at a concentration of 20 mg/l, the strains *Trichoderma koningii* 'TSG', *Trichoderma harzianum* 'Mg-6', *Trichoderma koningii* 'TSL-06' showed the greatest degree of degradation. They reduced its concentrations almost twice – by 48%, 47%, and 41.5%, respectively.

Trichoderma asperellum strains 'TH-11' showed the greatest reduction of MNT concentration by 42% and *Trichoderma koningii* strains 'TSL-06' showed the greatest reduction of MNT concentration by 40.6%.

Addition of mononitrotoluene to the medium at a concentration of 70 mg/l showed the highest degree of degradation of *Trichoderma koningii* strain 'TSL-06' with a 66% decrease in concentration. The strains *Trichoderma asperellum* 'TH-11' and *Trichoderma koningii* 'TSG' also reduced its concentration by 47% and 38%, respectively (Fig. 1.).

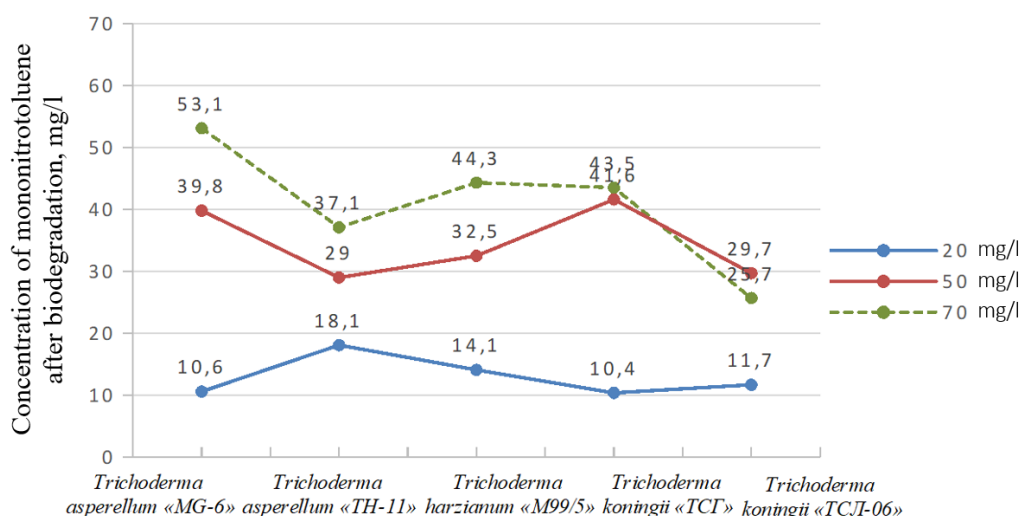


Fig. 1. Results of mononitrotoluene biodegradation at different concentrations in the medium by strains of the genus *Trichoderma*



The highest reduction of phenol concentration in the medium at 20 mg/l was shown by *Trichoderma harzianum* strain 'M99/5' and the concentration decreased by 30%. *Trichoderma asperellum* strain 'Mg-6' and *Trichoderma koningii* strain 'TSL-06' decreased the concentration by 17.5 and 15%, respectively; *Trichoderma asperellum* strain 'TH-11' and *Trichoderma koningii* strain 'TSG' decreased the concentration by less than 9%.

The highest biodegradation efficiency compared to other initial concentrations was characteristic of phenol content in the medium of 50 mg/l. There was a significant decrease in its concentration by *Trichoderma harzianum* strain 'M99/5' by 95.5%; *Trichoderma asperellum* strain 'Mg-6' and *Trichoderma asperellum* strain 'TH-11' decreased its concentration by 46.6 and 42%, respectively; *Trichoderma koningii* strains 'TSL-06' and *Trichoderma koningii* strain 'TSG' - by 39%.

The strains *Trichoderma asperellum* 'TH-11', *Trichoderma asperellum* 'Mg-6' and *Trichoderma harzianum* 'M99/5' decreased at 70 mg/l phenol concentration its concentration in the medium by 17.2; 14.3, and 12.9 %, respectively; the strains *Trichoderma koningii* 'TSL-06' and *Trichoderma koningii* 'TSG' - by 11.4 % (Fig. 2).

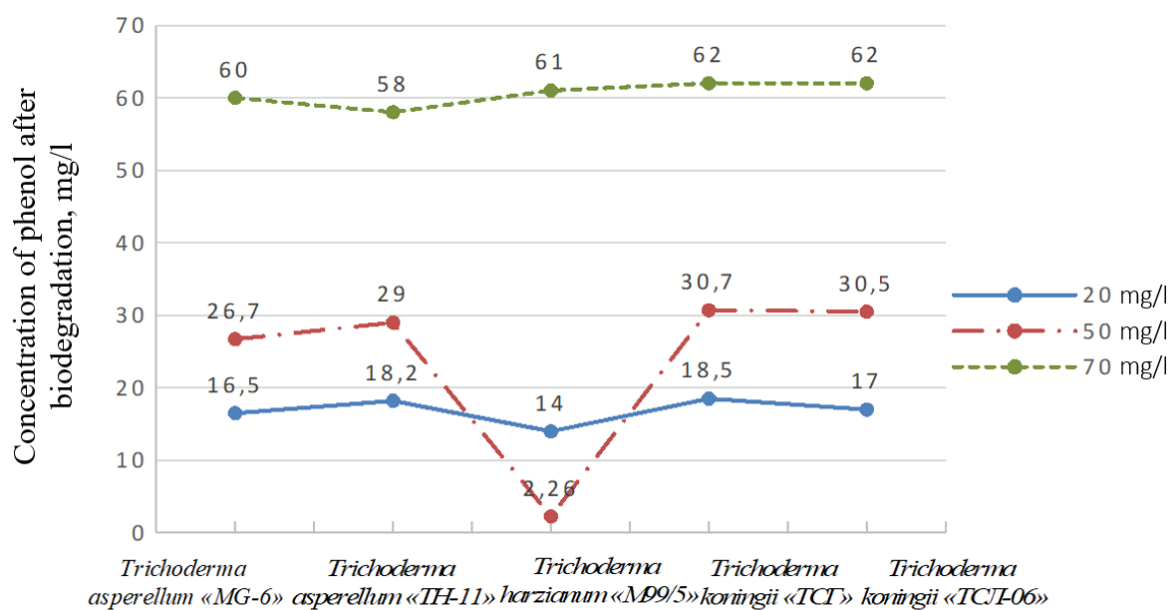


Fig. 2. Results of phenol biodegradation at different concentrations in the medium by strains of the genus *Trichoderma*

Indeed, high concentrations of aromatic compounds (70 mg/l) had a toxic effect on the growth of *Trichoderma harzianum* 'Mg-6', *Trichoderma koningii* 'TSL-06', *Trichoderma asperellum* 'TH-11' and *Trichoderma asperellum* 'M99/5' strains during surface cultivation. However, at deep cultivation these strains showed the greatest destruction of toxicants.

Trichoderma koningii strain 'TSG' showed the greatest resistance to mononitrotoluene and phenol in the medium among all the studied micromycetes. Reduction of its productivity under conditions of surface cultivation was not observed at all concentrations. This strain was the only one able to grow and develop in the presence of high concentration of 70 mg/l of the tested chemicals. However, the strain was less effective in deep cultivation.



Conclusions and recommendations

According to research results, fungi of the genus *Trichoderma* are able to grow in the presence of such toxic industrial pollutants as mononitrotoluene and phenol, but have different sensitivity to changes in their concentration in the environment. The highest productivity was observed at xenobiotics content in the range of 20-50 mg/l. The only strain of *Trichoderma koningii* 'TSG' was resistant to high content of pollutants in the medium.

The strain *Trichoderma koningii* 'TSG' can be recommended for treatment of wastewater containing mononitrotoluene and phenol in conditions of surface cultivation for pollutants up to 70 mg/l, and strains *Trichoderma asperellum* 'TH-11' and *Trichoderma harzianum* 'M99/5' can be recommended for pollutants up to 50 mg/l.

Fungi of the genus *Trichoderma* are able to degrade mononitrotoluene and phenol in waters. Decomposition of mononitrotoluene under the action of micromycetes was more intensive under conditions of deep cultivation at its high concentration in the medium of 70 mg/l. The maximum efficiency was 66% (*Trichoderma koningii* strain 'TSL-06'). The maximum degradation of phenol was 95% at 50 mg/l (*Trichoderma harzianum* strain 'M99/5').

We can recommend *Trichoderma koningii* 'TSG' and *Trichoderma koningii* 'TSL-06' strains to produce a biopreparation on the basis of *micromycetes* for treatment of industrial wastewater for removal of mononitrotoluene at combining surface and deep cultivation principles in one immersion biotechnological system. We recommend *Trichoderma koningii* 'TSG' and *Trichoderma harzianum* 'M99/5' for phenolic water treatment.

References

1. **Zbarsky V. L., Zhilin V. F.** Toluene and its nitro derivatives. 2nd ed., rev. and substantially supplemented. - M. : URSS, 2019. 344 p. (in Russian).
2. **Sugak N. Yu.** Methods of destruction of explosive materials. Chemical decomposition of explosives in acid and alkaline media: textbook. Biysk: Izd-vo Alt. gos. tekhn. un-ta. 2007. 63 p. (in Russian).
3. **Putis S. M., Ilyushin M. A.** Chemical technology of energy-rich substances. Nitration of aromatic hydrocarbons : textbook for universities. St. Petersburg : Lan. 2022. 92 p. (in Russian).
4. **Korobov V. V., Zharikova N. V., Anisimova L. G., Yasakov T. R., Zhurenko, E. Y., Kusova I. V., Mrkusheva T. V.** Bacillus subtilis B-1742D – destruktora fenola i 2,4-dihlorofenola *Bacillus subtilis* B-1742D - a destructor of phenol and 2,4-dichlorophenol // *Izvestiya ufimskogo nauchnogo centra RAN. Biologiya, biohimiya i genetika [Izvestiya Ufa Scientific Centre of RAS. Biology, biochemistry and genetics]*. 2011. № 3-4. Pp. 52-56. Available at: http://journal.ufaras.ru/wp-content/uploads/2022/02/izvestiya_3-4_2011.pdf (accessed 08.09.2024) (in Russian).
5. **Maukonen J.** Methodologies for the characterization of microbes in industrial environments: a review // *J. Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2003. V. 52, 1. 6. P. 327–356.
6. **Nosulich V. E., Bykov A. G., Kuvichkina T. N., Makarenko A. A., Reshetilov A. N.** Mikroorganizmy s fenolodegradiruyushchimi svoystvami iz ochistnyh sooruzhenij [Microorganisms with phenoldegrading properties from sewage treatment plants] // *Izvestiya TulGU. Estestvennyye nauki [Proceedings of TulSU. Natural Sciences]*. 2018. Vol. 3, Pp. 98-103. Available at: https://tidings.tsu.tula.ru/tidings/index.php?id=search_a (accessed 08.09.2024) (in Russian).
7. **Khasaeva F. M.** Aspekty mikrobnih tekhnologij primenitel'no k ohrane ob"ektov okruzhayushchej sredy. V kn: Social'no-ekonomicheskie i ekologicheskie aspekty razvitiya Prikaspijskogo regiona [Aspects of microbial technologies in relation to the protection of environmental objects. In: Socio-economic and environmental aspects of the development of the Caspian region] // *Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii [Materials of the International Scientific and Practical Conference]*. Nalchik. 2019. Pp. 582-585. (In Russian).



8. **Korobov V. V., Zhurenko E. Yu., Zharikova N. V., Yasakov T. R.** Ochistka fenolsoderzhashchih stochnyh vod s primeneniem shtamma *Serratia marcescens* MT9 [Treatment of phenol-containing wastewater with the use of strain *Serratia marcescens* MT9] // *Ekologiya i promyshlennost' Rossii [Ecology and Industry of Russia]*. 2022. Vol. 26. No. 2. Pp. 39-43. DOI: <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2022-2-39-43> (in Russian).
9. **Khilyas V. I. Safiullina L. F., Rodionov A. A., Ziganshin A. M.** Biodegradaciya 2,4,6 – trinitrotoluola gemiaskomicetnymi drozhzhami v usloviyah nepreryvnogo rezhima kul'tivirovaniya [Biodegradation of 2,4,6 - trinitrotoluene by hemiascomycetous yeasts under conditions of continuous cultivation] // *Uchenye zapiski Kazanskogo universiteta. Estestvennyye nauki [Scientific Papers of Kazan University. Natural Sciences]*. 2010. Vol. 152, Book 4. 179-189 p. Available at: https://kpfu.ru/portal/docs/F_1622022005/152_4_est_16.pdf (accessed 01.09.2024).
10. **Kulkarni M., Chaudhari A.** Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: An overview // *J. Environmental Management*. 2007. Vol.85 (2). P. 496-512.
11. **Marvin-Sikkema F. D., de Bont J. A. M.** Degradation of nitroaromatic compounds by microorganisms // *Applied Microbiology and Biotechnol.* 1994. Vol. 42. P. 499–507.
12. **Zhang M., Liu G.-h., Song K.** [et al.] Biological treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic–aerobic microbial filters // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 259. P. 876–884.
13. **Samarskaya Y. V., Abdrakhmanova A. S.** Primenenie konsorciuma bakterij i gribov pri ochistke stochnyh vod neftepererabatyvayushchego kompleksa [Application of a consortium of bacteria and fungi in wastewater treatment of oil refining complex] // *VII Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Bezopasnost' gorodskoj sredy» [VII International Scientific and Practical Conference 'Safety of Urban Environment']*. Omsk. 2019. Pp. 36-40. (In Russian).
14. **Kosobrinova S. A., Yanukevich A. A., Shulkin L. L.** Bioremediaciya zagryaznennyh vodnyh sred, problematika i sostoyanie voprosa [Bioremediation of polluted aquatic environments, problematics and state of the issue] // *Aktual'nye problemy nauki i tekhniki [Actual problems of science and technology]*. 2020. Pp. 16-22. (In Russian).
15. **Zharikova N. V., Galimzyanova N. F., Zhurenko E. Yu., Yasakov T. R., Korobov V. V., Sagitova A. I., Markusheva T. V.** Analiz vzaimootnoshenij bakterial'nyh shtammov-destruktorov ksenobiotikov i mikromicetov roda *Trichoderma* [Analysis of the relationship between bacterial strains of xenobiotic degraders and microbial strains of the genus *Trichoderma*] // *Izvestiya ufimskogo nauchnogo centra RAN. Biologiya, biohimiya i genetika [Proceedings of the Ufa Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences. Biology, biochemistry and genetics]*. 2014. No. 1. Pp. 72-75. Available at: http://journal.ufaras.ru/wp-content/uploads/2022/01/izvestiya_1_2014.pdf (accessed 08.08.2024) (in Russian).
16. **Solyanikova I. P., Baskunov B. P., Baboshin M. A., Saralov A. I., Golovleva L. A.** Detoksikaciya bakteriyami trinitrotoluola v vysokih koncentraciyah [Detoxification by bacteria of trinitrotoluene in high concentrations] // *Prikladnaya biohimiya i mikrobiologiya [Applied Biochemistry and Microbiology]*. 2012. Vol. 48. No. 1. pp. 27-34. Available at: https://www.fbras.ru/wp-content/uploads/2017/07/48_n1_annotation.pdf (accessed 08.08.2024) (in Russian).
17. **Bolshova T. A., Brykina G.D., Garmash A.V., et al.** Fundamentals of analytical chemistry: a textbook for universities, in 2 books, 2nd ed. - M.: Vysh. shk., 2002 (in Russian).
18. **Sadykova V. S.** Ecology of fungi *Trichoderma* (Pers: Fr) of the Yenisei River basin, their biological properties and practical application: abstract of doctoral thesis of biology. 03.02.12. M. 2012. 46 p. (In Russian).
19. **Pérez-Guerra, N. A. Torrado-Agrasar, C. López-Macias and L. Pastrana.** Main characteristics and applications of solid substrate fermentation // *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. 2003. Vol. 2. No 3. P. 343–350.
20. **Verma M. Satinder K. Brar, R. D. Tyagi, R. Y. Surampalli, J. R. Val'ero.** Antagonistic fungi, *Trichoderma* spp.: Panoply of biological control // *Biochemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 37. P. 1–20.

Received 05.09.2024

Approved 19.09.2024

Accepted 23.09.2024



Scientific article

UDC 667.62

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-128-133

STUDY OF EPOXY RESIN MODIFICATION WITH MALEIC ANHYDRIDE AND THE POSSIBILITY OF ITS APPLICATION FOR PROTECTIVE COATINGS

A. V. Korsakov¹, A. S. Nedorubov¹, A. I. Pashkov¹, T. A. Shalygina¹,
V. D. Voronchikhin¹, V. V. Vlasov²

Artem Vasilievich Korsakov, Student; Artem Sergeevich Nedorubov, Student; Andrey Igorevich Pashkov, Student; Taisiya Aleksandrovna Shalygina, Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory; Vasily Dmitrievich Voronchikhin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department; Valery Vladimirovich Vlasov, Candidate of Technical Sciences, Head of the Department.

¹Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

vvd-77@mail.ru

²Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia

Keywords:
modification of epoxy
resins, maleic anhydride,
IR-spectroscopy, 'flexible'
stone, protective coatings

Abstract. The paper proposes a method of modifying ED-20 epoxy resin with maleic anhydride to ensure its functionalisation. IR spectroscopy confirmed the modification of ED-20 resin with maleic anhydride. Modified ED-20 resin was used for production of protective coatings of 'flexible' stone type. The proposed composition of the polymer base of the coating has the required functional properties and allows ones to substitute imported acrylic dispersion SORBUS.

For citation:

Korsakov A.V., Nedorubov A.S., Pashkov A.I., Shalygina T.A., Voronchikhin V.D., Vlasov V.V. Study of epoxy resin modification with maleic anhydride and the possibility of its application for the protective coatings // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2024. Vol. 5, Issue 4. P. 128-133. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5563/view>

Introduction

'Flexible' stone is a composite three-layer coating consisting of reinforcing base (e.g. glass fibre), polymer composition, and fine particles of sedimentary rocks (sandstone or marble chips), imitating the structure of natural stone [1]. Nowadays 'flexible' stone is mostly produced using acrylic dispersion SORBUS [2]. This dispersion does not fully meet the requirements of manufacturers of finishing materials. Hence, there is a need to improve the quality of the materials through ensuring import substitution for this type of materials.

In this regard, the purpose of this research was to use acrylic dispersion Akremos 121A (Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia) as a polymer matrix of compositions for producing 'flexible' stone. We have chosen this type of polymer matrix for protective coatings because of its chemical inertness, non-toxicity, and its good adhesion strength with the reinforcing substrate. The acrylic matrix is well combined with other polymers, i.e. with epoxy



resins [3]. It provides the possibility of creating blended compositions. As a consequence, it causes a targeted change in the properties of the developed protective coatings.

Main body

We used acrylic dispersion Akremos 121A (Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region, Russia) as the basis of polymer matrix. Modified epoxy resin ED-20 (manufacturer OOO EPOKSID, Russia) was used as a modifier. It provided the necessary operational properties of the protective composition of the 'flexible' stone type. We modified ED-20 epoxy resin with maleic anhydride.

The chemistry of the modification process of epoxy resins with maleic anhydride proceeds according to the following scheme:

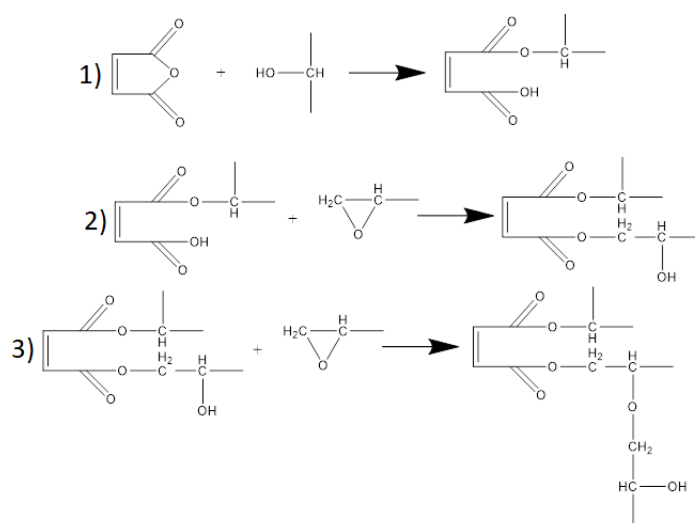


Fig. 1. Mechanism of epoxy resin modification with maleic anhydride

Modification of an epoxy resin is initiated by the interaction of its hydroxyl group with a maleic anhydride molecule (1). An intermediate compound is formed during the interaction of anhydride and resin. It reacts with epoxide groups (2). Hence, the maleic anhydride molecule binds the tails of the epoxy molecules together. The reaction can also proceed with further interaction of hydroxyl groups of the obtained compound with unreacted epoxide groups (3) to form a three-dimensional zigzag polymer [1, 4]. The reaction has a chain nature. The number of zigzags is limited by the degree of polymerisation. The final product contains a mixture of different lengths and masses of epoxy resin bonds.

The mechanism of epoxy resin modification by maleic anhydride was validated by IR spectroscopy. We identified the chemical composition and structure of PCL- and MMT-based composites, and investigated the chemical and physical bonds using a Thermo Scientific (USA) Nicolet iS10 FT-IR spectrometer equipped with a Smart iT attachment (Thermo Scientific) with a diamond crystal by the disturbed total internal reflection (TIR) method. We measured with a spectral resolution of 4 cm⁻¹, averaged over 32 scans, in the range 4000-400 cm⁻¹.

Figures 2 and 3 show the IR spectra of ED-20 epoxy resin before and after modification with maleic anhydride, respectively.

The alignment of IR spectra of modified and unmodified epoxy resin (Fig. 4) shows the formation of a new peak at 1775 cm⁻¹. It is located in the frequency of peaks of the C=O group. This confirms the assumption on the structure of the final modification product.

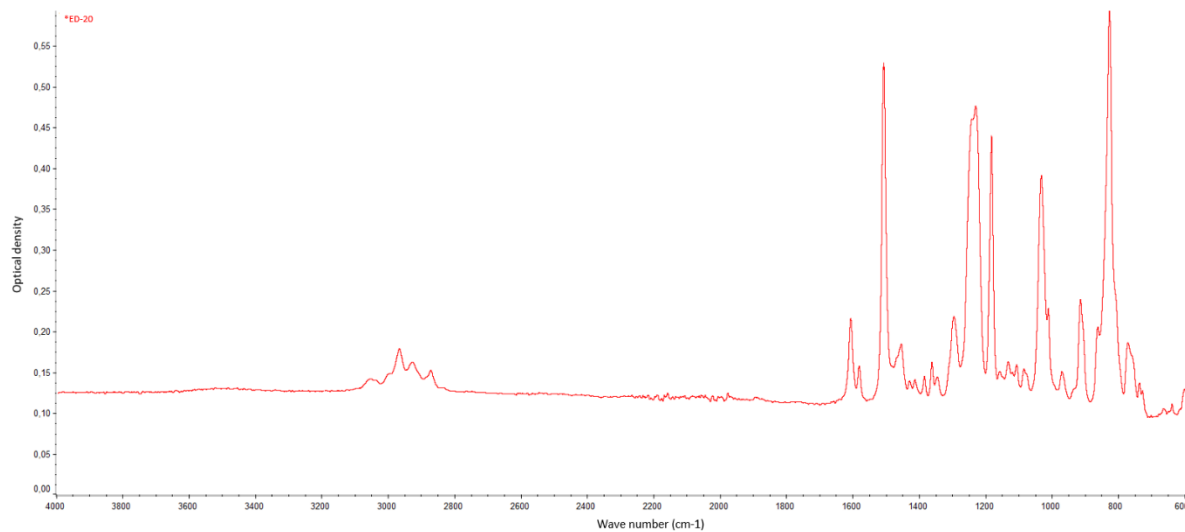


Fig. 2. IR spectrum of initial epoxy resin ED-20

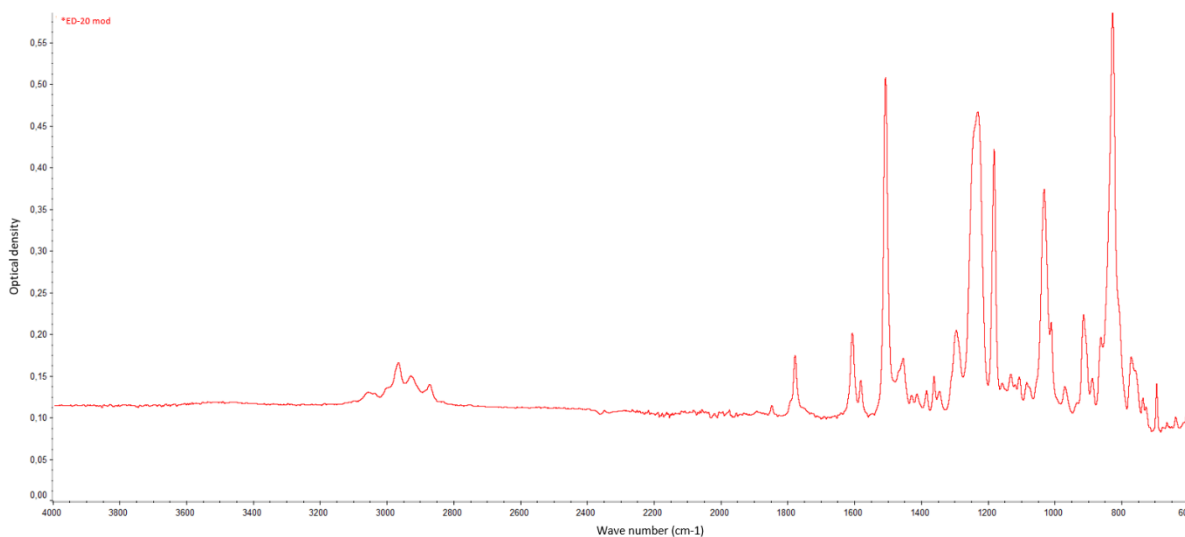


Fig. 3. IR spectrum of ED-20 epoxy resin modified with maleic anhydride

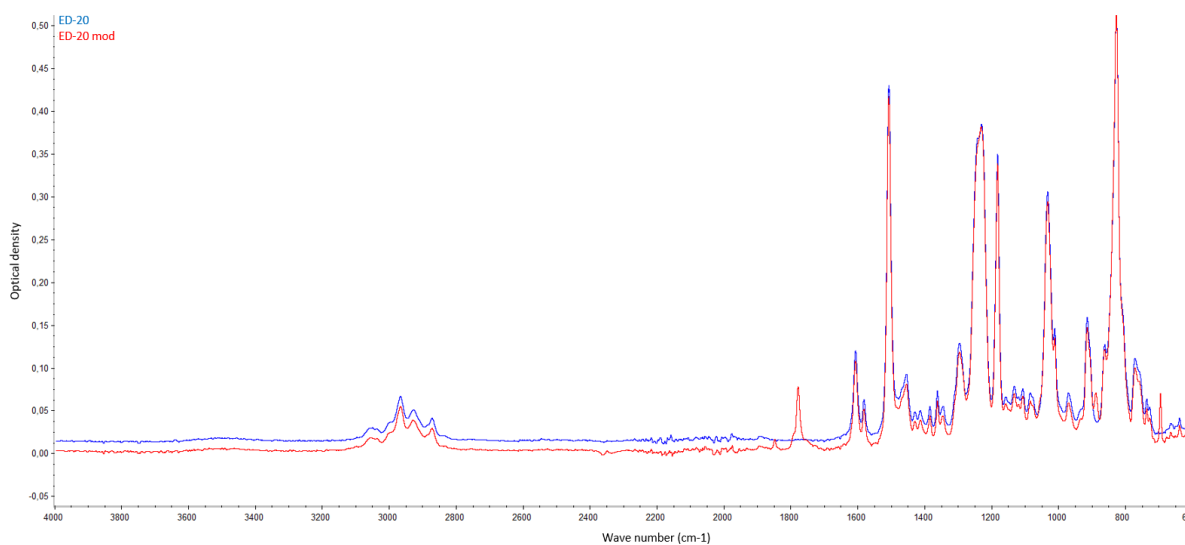


Fig. 4. Comparison of IR spectra of ED-20 epoxy resin before and after modification with maleic anhydride



The presence of the 1848 cm^{-1} peak (Fig. 4) corresponding to cyclic anhydrides shows the reaction did not proceed before the anhydride was completely consumed. However, the intensity of this peak indicates a satisfactory yield of the final reaction product.

The peak at 885.5 cm^{-1} is in the peak frequency of out-of-plane strain vibrations of the C-H bond. This is hypothesised to be due to the steric properties of the macromolecule.

A hardener is required after continuous mechanical mixing of the components to give them a solid structure. We used polyethylene polyamine (PEPA) as a hardener. The curing of polymer compounds with PEPA hardener is well studied and described in the literature [3, 4].

Fig. 5 shows the curing mechanism of maleic anhydride-modified ED-20 epoxy resin.

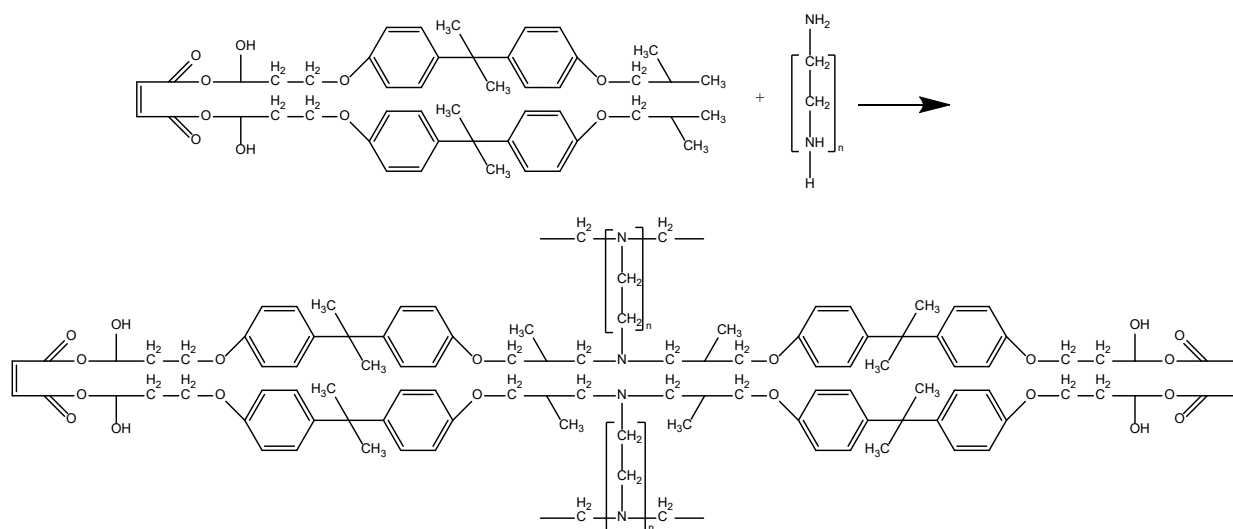


Fig. 5. Curing mechanism of modified ED-20 resin

The epoxy molecules modified with maleic anhydride react with the hardener. The reaction is conducted by a polyamine group with polymer chain extension and cross-linking of the modified resin molecules.

The structural formula of the final polymer under the condition of reaction termination at stage 2 (Fig. 1) is as follows:

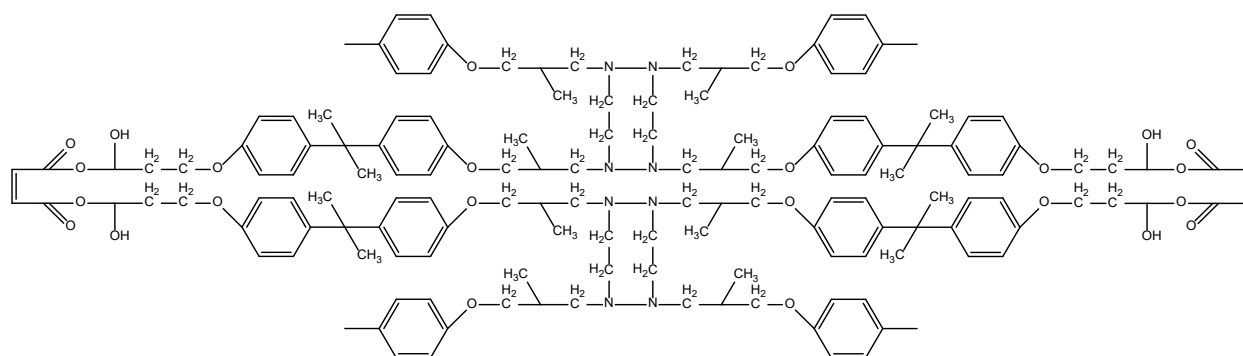


Fig. 6. Structural formula of modified ED-20 resin after curing

The presence of a structured component in the heterogeneous polymer matrix [5, 6] increases its resistance to external media and provides an increase in the durability of the developed coatings.



Mixing of acrylic dispersion and modified ED-20 resin was conducted using a high-speed stirrer for 30 min at a temperature of $23\pm 1^\circ\text{C}$. The obtained compositions were used for the production of films and reinforced samples modelling the ‘flexible’ stone. We obtained compositions both containing hardener (polyethylene polyamine) and without hardener.

We applied the polymer composition after preparation to a Teflon plate and incubated at $23\pm 1^\circ\text{C}$ for a day. We then visually inspected the composition and tested it.

We used 30 g/m^2 glasswool (PRC manufacturer) as a load-bearing substrate for the fabrication of reinforced samples.

The coating elasticity under bending on a 5 mm diameter rod (GOST 6806-2024 [7]) and resistance to static water exposure for 24 h at $20\pm 2^\circ\text{C}$ (GOST 9.403-2022, method A [8]) were used as criteria for assessing the quality of the developed coating compositions.

We evaluated the obtained properties from the perspective of possible application as a marketable product and grouped them as good (+), satisfactory (\pm) and unsatisfactory (-) ones. Tables 1 and 2 present the results of the tests.

Table 1. Basic properties of polymer compositions samples

Qualitative data	Acrylic dispersion	Composition acrylic latex + modified epoxy resin ED-20 (without hardener)					Epoxy resin ED-20 (without hardener)	SORBUS dispersion
		80/20	70/30	60/40	40/60	20/80		
<i>Without reinforcement</i>								
Bending elasticity of the coating	+	+	+	+	+	+	+	+
Resistance to static water impact	\pm	\pm	-	-	-	-	-	+
<i>Glass fibre reinforcement</i>								
Bending elasticity of the coating	+	+	+	+	+	+	+	+
Resistance to static water impact	\pm	\pm	-	-	-	-	-	+

Table 2. Basic properties of polymer composite samples

Qualitative data	Acrylic dispersion	Composition acrylic latex + modified epoxy resin ED-20 (with hardener)					Epoxy resin ED-20 (with hardener)	SORBUS dispersion
		80/20	70/30	60/40	40/60	20/80		
<i>Without reinforcement</i>								
Bending elasticity of the coating	+	+	\pm	\pm	\pm	-	-	+
Resistance to static water impact	\pm	+	+	\pm	\pm	\pm	+	+
<i>Glass fibre reinforcement</i>								
Bending elasticity of the coating	+	+	+	\pm	\pm	-	-	+
Resistance to static water impact	\pm	+	+	\pm	\pm	\pm	+	+



According to Tables 1 and 2, the modified resin allows ones to increase the resistance of acrylic dispersion-based compositions to static water exposure while maintaining the elasticity of the coating. The developed composition - acrylic latex + modified epoxy resin ED-20 (with hardener) - allows ones to replace SORBUS dispersion for production of 'flexible' stone.

Conclusions

Hence, the compound containing 80 wt. % of acrylic dispersion and 20 wt. % of ED-20 epoxy resin modified with maleic anhydride is the composition allows ones to replace SORBUS dispersion in the production of 'flexible' stone products.

References

1. Flexible stone. Modern House : [website]. Available at: <http://mh19.ru/flexstone/> (accessed 02.09.2024) (in Russian).
2. Emulsion polymers and industrial adhesives. GENKIM : [website]. Available at: <https://genkim.com.tr/en/emulsion-polymers-and-industrial-adhesives/> (accessed 02.09.2024).
3. **Lovev I. P., Trostyanskaya E. V.** Chemistry of synthetic polymers. M.: Khimiya, 1971. 617 p. (in Russian).
4. **Blagonravova A. A., Nepomnyashchiy A. I.** Lacquer epoxy resins. M. : Khimiya, 1970. 248 p. (in Russian).
5. **Domnichenko R. G., Vostrikova G. Yu., Nikulin S. S.** Poluchenie sovmeshchennoj epoksidianovo-akrilovoj dispersii [Preparation of combined epoxidian-acrylic dispersion] // Vestnik VGUIT [Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies]. 2021. Pp. 278-283. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2021-1-278-283>. Available at: <https://www.vestnik-vsuet.ru/vguit/article/view/2690/4039> (accessed 02.09.2024).
6. **Ivashchenko Y. G., Fomina N. N., Ismagilov A. R.** Analiz stirol-akrilovyh dispersij kak svyazuyushchih dlya krasok stroitel'nogo naznacheniya [Analysis of styrene-acrylic dispersions as binders for construction paints] // Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova [Bulletin of V.G. Shukhov Belarusian State Technical University]. 2018. No. 1. Pp. 6-10. DOI: 10.12737/article_5a5dbd2d492241.03354026 (in Russian).
7. GOST 6806-2024. Paint and varnish materials. Method for determination of coating elasticity in bending. M.: FGBU 'Institute of Standardisation'. 2024. 8 p. (in Russian).
8. GOST 9.403-2022. Unified system of protection against corrosion and ageing. Paint and varnish materials. Test methods for resistance to static liquid attack. 2022. 8 p. (in Russian).

Received 05.09.2024

Approved 19.09.2024

Accepted 23.09.2024



Scientific article

UDC 547-314

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-134-141

SELECTIVE MODIFICATION OF TETRAHYDROCHROMENO[2,3-D]PYRIMIDIN-2-ONES

E. S. Makarova, Zh. V. Chirkova, A. M. Uryadova, A. S. Karandeeva,
N. A. Bogdanova

Elena Sergeevna Makarova, Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer; Zhanna Vyacheslavovna Chirkova, Doctor of Chemical Sciences, Professor; Anastasia Mikhailovna Uryadova, Postgraduate Student; Alena Sergeevna Karandeeva, Postgraduate Student; Natalia Andreyevna Bogdanova, Master's Student
Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia
e-mail: makarovaes@ystu.ru

Keywords:

tetrahydrochromeno[2,3-d]pyrimidin-2-ones, methyl iodide, acetic anhydride, alkylation, acylation

Abstract. The paper presents the results of the synthesis and characterisation of seven new tetrahydrochromeno[2,3-d]pyrimidin-2-ones derivatives obtained by selective modification of the hydroxyl group at the C-8 position. The authors successfully used alkylation and acetylation reactions to introduce substituents into the molecule. This resulted in a series of new heterocyclic compounds with yields up to 94 %. The authors characterised the obtained compounds by NMR spectroscopy (^1H and ^{13}C) and mass spectrometry.

For citation:

Makarova E.S., Chirkova Zh.V., Uryadova A.M., Karandeeva A.S., Bogdanova N.A. Selective modification of tetrahydrochromeno[2,3-d]pyrimidin-2-ones // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2024. Vol. 5, Issue 4. P. 134-141. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5563/view>

Introduction

Chromeno[2,3-d]pyrimidin-2-ones are heterocyclic compounds containing condensed pyrimidine and dihydropyran rings. Chromeno[2,3-d]pyrimidine derivatives have attracted considerable attention due to their diverse spectrum of biological activities [1-3]. These compounds demonstrate a wide range of pharmacological properties, including antitumour [4, 5], antimicrobial [6], anti-inflammatory [7, 8], antibacterial [9], and antioxidant activities [10]. These activities make them promising substances for the development of new drugs. Therefore, the constant search for new, more effective and selective derivatives of chromeno[2,3-d]pyrimidine remains an urgent task of modern medicinal chemistry.

One of the most effective approaches to modify the structure and, consequently, the properties of chromeno[2,3-d]pyrimidines is the introduction of various substituents into their nucleus [11, 12]. The presence of various functional groups in the molecule of tetrahydrochromeno[2,3-d]pyrimidin-2-one makes it possible to perform targeted



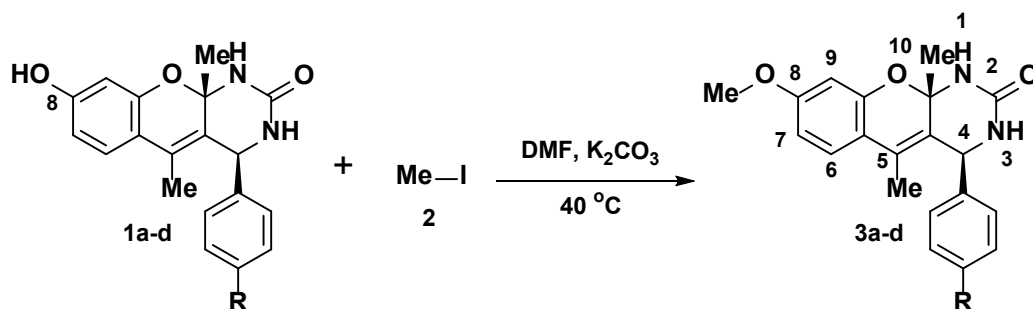
modification of the structure in order to optimise pharmacological properties and reduce toxicity [13]. Particularly, modification of the hydroxyl group [14] often presented in this class of compounds is an effective strategic approach to achieve such purposes. Indeed, changes in the electronic and steric properties of the substituent at the hydroxyl group can significantly affect the interaction of the molecule with biological targets [15].

Alkylation and acylation are fundamental methods for functionalisation of organic molecules. They are determined by their high selectivity, ease of implementation, and also enable targeted modification of physicochemical characteristics and biological activity of compounds. The application of these reactions to chromeno[2,3-d]pyrimidines provides a wide range of possibilities to form libraries of derivatives with diverse structures and potentially improved pharmacological profiles [16].

Main body

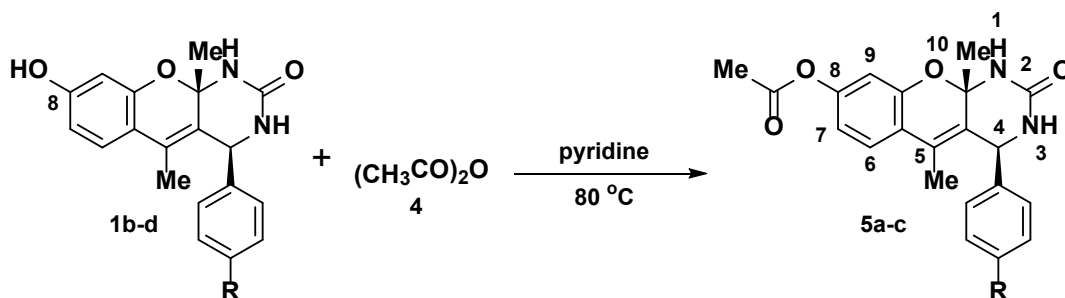
We have used tetrahydrochromeno[2,3-d]pyrimidin-2-ones **1a-d** as starting compounds. The authors synthesised them from the products of the Biginelli reaction and resorcinol according to the procedure [17]. The presence of a hydroxyl group at the C-8 position and two amide groups provides them with convenient substrates for studying modification selectivity. Based on literature data [18], hexahydrochromeno[4,3-d]pyrimidin-2-ones initiate the alkylation reaction selectively on the hydroxyl group. However, acetylation can lead to a diacetylated derivative involving one of the amide groups.

We have chosen methyl iodide **2** as the alkyl halide for the alkylation reaction of structures **1a-d**. We performed the reactions in the presence of potassium carbonate in dimethylformamide at 40 °C for 9-12 hours. Subsequently, we obtained new alkylated derivatives of tetrahydrochromeno[2,3-d]pyrimidin-2-ones **3a-d** in up to 84% yield.



1, 3: R = H (**a**), R = Cl (**b**), R = Me (**c**), R = OMe (**d**)

Selective acetylation of the hydroxyl group was achieved using acetic anhydride **4** in the presence of a catalytic amount of pyridine under solvent-free conditions at 80 °C and a reaction time of 1.5-3 hours. This causes the formation of derivatives **5a-c**.



1: R = Cl (**b**), R = Me (**c**), R = OMe (**d**); 5: R = Cl (**a**), R = Me (**b**), R = OMe (**c**)

The reactions proceeded with good yields from 57 % to 94 %.

Indeed, the alkylation and acylation reactions of tetrahydrochromeno[2,3-d]pyrimidin-2-ones **3a-d** under selected conditions proceed selectively on the hydroxyl group unlike similar reactions of chromeno[4,3-d]pyrimidin-2-ones [18].

Table 1 summarises the reaction conditions and yields for compounds **3a-d** and **5a-c**.

Table 1. Reaction times and yields for products 3 and 5

№	R	Coupling 3			Coupling 5		
			Reaction time, h	Yield, %		Reaction time, h	Yield, %
1	H	a	9	83			
2	4-Cl	b	10	84	a	1.7	89
3	4-Me	c	12	82	b	2	94
4	4-MeO	d	11	70	c	2.8	57

We purified the obtained compounds **3** and **5** by recrystallisation of isopropyl alcohol and characterised them using modern spectroscopic techniques. We observed the disappearance of the 3330-3300 cm^{-1} signals of the hydroxyl group in the IR spectra of the obtained structures. In the case of acetylated derivatives **5**, the signals of the ester carboxylic group also appeared in the range 1761-1759 cm^{-1} .

^1H and ^{13}C NMR spectroscopy demonstrated characteristic signals confirming the successful introduction of the corresponding substituents. Moreover, the appearance of a singlet in the region of 2.27 – 2.29 ppm in the ^1H NMR spectrum indicated the presence of an acetyl group in compounds **5**; a singlet in the region of 3.72 – 3.75 ppm shows the successful introduction of an alkyl fragment in structures **3**.

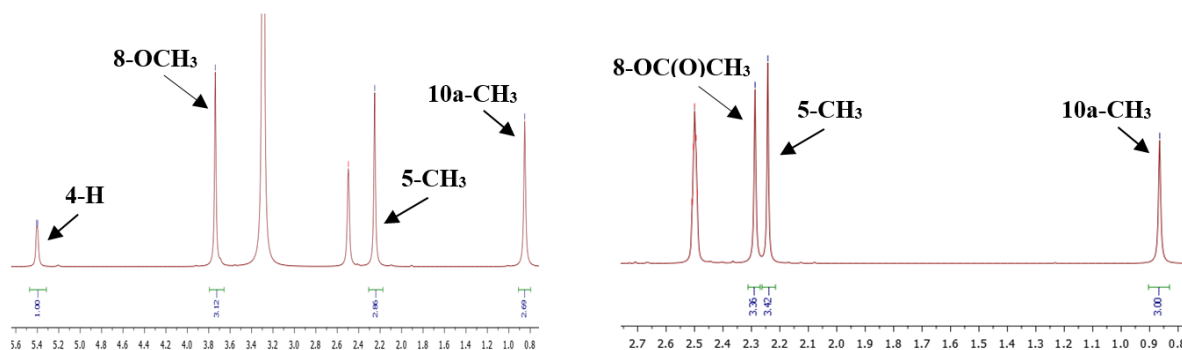


Fig. 1. Fragments of ^1H NMR spectra of compounds **3a** (left) and **5a** (right)



Mass spectrometric analysis recorded the molecular masses of the obtained compounds. This further confirmed their structure.

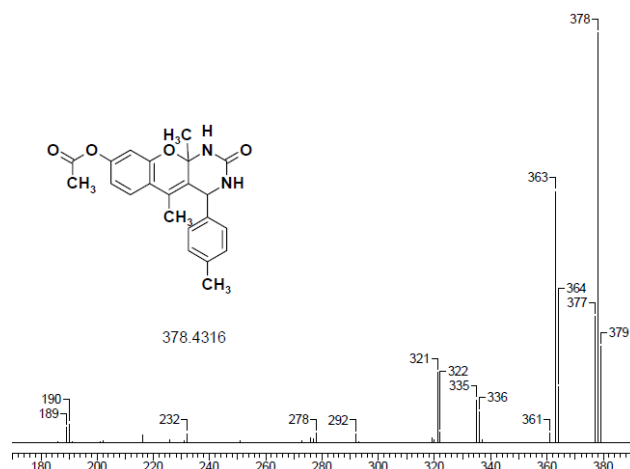


Fig. 2. Mass spectrum fragment of compound **5b**

Conclusions

We have investigated the alkylation and acetylation processes of tetrahydrochromeno[2,3-*d*]pyrimidin-2-ones. Hence, the alkylation reaction in the presence of methyl iodide and potassium carbonate proceeds selectively on the hydroxyl group. We also observed the formation of a monoacylated product at the C-8 position in the case of acetic anhydride acetylation.

Experimental part

We recorded IR spectra in reflected light on a Spectrum Two PerkinElmer spectrometer at 700-4000 cm^{-1} ; NMR spectra was recorded on a Bruker DRX-400 instrument for DMSO- d_6 solutions at 30 °C. As reference for the chemical shifts we used the signals of the residual solvent protons in ^1H NMR ($\delta_{\text{H}} = 2.50$ ppm) and ^{13}C NMR ($\delta_{\text{C}} = 39.5$ ppm). We used tetramethylsilane signal (IOC RAS, Moscow, Russia) as a marker. We recorded mass spectra on a FINNIGAN MAT.INCOS 50 mass spectrometer at an ionisation voltage of 70 eV and an ionisation chamber temperature of 100-220 °C (IOH RAS, Moscow, Russia). We conducted elemental analysis in the analytical laboratory of INEOS RAS, Moscow, Russia, on a PerkinElmer 2400 unit. We determined the melting temperature using a Büchi M-560 melting point and boiling point apparatus. We monitored the progress of the reaction by thin layer chromatography on Silufol 254 UV plates using hexane-ethyl acetate eluent.

The synthesis methods and physicochemical characterisation of compounds **1a-d** are described in [17].

Methodology for preparation of **3a-d**

We heated the reaction mixture containing 1 mmol of tetrahydrochromeno[2,3-*d*]pyrimidin-2-ones **1a-d**, 2 mmol of methyl iodide **2**, 1.3 mmol of anhydrous K_2CO_3 in 2 ml of DMF to 40 °C and stirred for 9-12 h to synthesise compounds **3a-d**. Then we cooled it and poured it into the water; filtered off the residue; then washed it several times with water, and dried it. It was recrystallized in isopropanol.



(4*R,10*aR**)-5,10*a*-Dimethyl-8-methoxy-4-phenyl-1,3,4,10*a*-tetrahydro-2*H*-chromeno[2,3-*d*]pyrimidin-2-one (3a).** Yield is 280 mg (83%), T.melt. is 281-283°C. IR-spectrum, ν/cm^{-1} : 3254 (N-H), 1687 (C=O), 1658, 1620, 1492 (C=C), 1378, 1366 (CH₃), 1164 (C-O-C). NMR spectrum ¹H (400 MHz, δ , ppm, *J*/Hz): 0.85 (s, 3 H, C(10*a*)CH₃), 2.25 (s, 3 H, C(5)CH₃), 3.74 (s, 3 H, C(8)OCH₃), 5.40 (d, 1 H, *J* = 4.6, C(4)H), 6.38 (d, 1 H, *J* = 1.8, C(9)H), 6.58 (dd, 1 H, *J* = 8.7, 1.8, C(7)H), 7.22 - 7.36 (m, 6 H, Ph, C(6)H), 7.38 (s, 1 H, N(3)H), 7.41 (s, 1 H, N(1)H). NMR spectrum ¹³C (100 MHz, δ , ppm): 14.67, 25.96, 52.08, 55.90, 87.00, 102.17, 107.83, 117.50, 124.48, 125.38, 126.12 (2 C), 126.61, 127.64, 129.04 (2 C), 142.55, 153.62, 155.80, 161.03. Mass-spectrum (EI, 70 eV), *m/z* (*I*_{rel.}, %): 336 [M] (100), 335 [M-H]⁻ (52), 321 [M-15]⁺ (69), 278 (7), 230 (5), 212 (5), 204 (4), 106 (13), 77 (15), 42 (64). Found (%): C, 71.27; H, 5.97; N, 8.30. C₂₀H₂₀N₂O₃. Calculated (%): C, 71.41; H, 5.99; N, 8.33.

(4*R,10*aR**)-5,10*a*-Dimethyl-8-methoxy-4-chlorophenyl-1,3,4,10*a*-tetrahydro-2*H*-chromeno[2,3-*d*]pyrimidin-2-one (3b).** Yield is 312 mg (84%), T.melt. is 274-276°C. IR-spectrum, ν/cm^{-1} : 3235 (N-H), 1690 (C=O), 1656, 1620, 1489 (C=C), 1377, 1366 (-CH₃), 1166 (C-O-C), 1097 (C-Cl). NMR spectrum ¹H (400 MHz, δ , ppm, *J*/Hz): 0.86 (s, 3 H, C(10*a*)CH₃), 2.24 (s, 3 H, C(5)CH₃), 3.74 (s, 3 H, C(8)OCH₃), 5.38 (d, 1 H, *J* = 4.2, C(4)H), 6.37 (d, 1 H, *J* = 2.4, C(9)H), 6.58 (dd, 1 H, *J* = 8.8, 2.4, C(7)H), 7.28 (d, 2 H, *J* = 8.2, C(2',6')H), 7.34 (d, 1 H, *J* = 8.6, C(6)H), 7.40 - 7.44 (m, 3 H, C(3',5')H, N(3)H), 7.51 (s, 1 H, N(1)H). NMR spectrum ¹³C (100 MHz, δ , ppm): 14.69, 26.04, 51.63, 55.89, 86.88, 102.14, 107.86, 117.36, 123.96, 125.80, 126.68, 128.09 (2 C), 129.03 (2 C), 132.26, 141.64, 153.62, 155.64, 161.08. Mass-spectrum (EI, 70 eV), *m/z* (*I*_{rel.}, %): 370 [M] (46), 369 [M-H]⁻ (15), 355 [M-15]⁺ (44), 312 (13), 246 (28), 230 (58), 216 (16), 203 (79), 188 (33), 140 (100), 77 (24), 42 (42). Found (%): C, 64.67; H, 5.14; N, 7.52. C₂₀H₁₉ClN₂O₃. Calculated (%): C, 64.78; H, 5.16; N, 7.55.

(4*R,10*aR**)-5,10*a*-Dimethyl-8-methoxy-4-methylphenyl-1,3,4,10*a*-tetrahydro-2*H*-chromeno[2,3-*d*]pyrimidin-2-one (3c).** Yield is 287 mg (82%), T.melt. is 275-277°C. IR-spectrum, ν/cm^{-1} : 3239 (N-H), 1691 (C=O), 1659, 1620, 1498 (C=C), 1378, 1366 (-CH₃), 1165 (C-O-C). NMR-spectrum ¹H (400 MHz, δ , ppm, *J*/Hz): 0.84 (s, 3 H, C(10*a*)CH₃), 2.23 (s, 3 H, C(5)CH₃), 2.27 (s, 3 H, C(4')CH₃), 3.73 (s, 3 H, C(8)OCH₃), 5.34 (d, 1 H, *J* = 4.1, C(4)H), 6.36 (d, 1 H, *J* = 2.5, C(9)H), 6.57 (dd, 1 H, *J* = 8.6, 2.5, C(7)H), 7.16 (s, 4 H, C(2',3',5',6')H), 7.33 (d, *J* = 8.6, 1 H, C(6)H), 7.40 (s, 1 H, N(3)H), 7.46 (s, 1 H, N(1)H). NMR-spectrum ¹³C (100 MHz, δ , ppm.): 14.65, 21.26, 26.02, 51.85, 55.87, 86.98, 102.13, 107.76, 117.50, 124.56, 125.12, 126.04 (2 C), 126.56, 129.58 (2 C), 136.68, 139.53, 153.62, 155.77, 160.96. Mass-spectrum (EIY, 70 eV), *m/z* (*I*_{rel.}, %): 350 [M] (60), 335 [M-15]⁺ (51), 292 (4), 226 (14), 203 (24), 188 (13), 146 (7), 120 (100), 77 (13), 42 (36). Found (%): C, 71.84; H, 6.30; N, 7.95. C₂₁H₂₂N₂O₃. Calculated (%): C, 71.98; H, 6.33; N, 7.99.

(4*R,10*aR**)-5,10*a*-Dimethyl-8-methoxy-4-methoxyphenyl-1,3,4,10*a*-tetrahydro-2*H*-chromeno[2,3-*d*]pyrimidin-2-one (3d).** Yield is 258 mg (70%), T.melt. is 258-260 °C. IR-spectrum, ν/cm^{-1} : 3243 (N-H), 1690 (C=O), 1660, 1617, 1510 (C=C), 1378, 1366 (-CH₃), 1166 (C-O-C). NMR-spectrum ¹H (400 MHz, δ , ppm, *J*/Hz): 0.87 (s, 3 H, C(10*a*)CH₃), 2.23 (s, 3 H, C(5)CH₃), 3.72 (s, 3 H, C(8)OCH₃), 3.73 (s, 3 H, C(4')OCH₃), 5.33 (d, 1 H, *J* = 4.6, C(4)H), 6.37 (d, 1 H, *J* = 2.5, C(9)H), 6.58 (dd, 1 H, *J* = 8.6, 2.5, C(7)H), 6.92 (d, 2 H, *J* = 8.3, C(3',5')H), 7.18 (d, 2 H, *J* = 8.3, C(2',6')H), 7.33 (d, 1 H, *J* = 8.7, C(6)H), 7.35 (s, 1 H, N(3)H),



7.42 (s, 1 H, N(1)H). NMR-spectrum ^{13}C (100 MHz, δ , ppm): 14.57, 26.05, 51.59, 55.74, 55.89, 86.99, 102.16, 107.80, 114.43 (2 C), 117.55, 124.61, 125.00, 126.56, 127.26 (2 C), 134.30, 153.63, 155.75, 158.90, 160.98. Mass-spectrum (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} , %): 336 [M] (100), 335 [M-H]⁻ (40), 351 (44), 335 (3), 308 (2,5), 204 (5), 136 (11), 42 (9). Found (%): C, 68.85; H, 6.03; N, 7.61. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Calculated (%): C, 68.84; H, 6.05; N, 7.65.

Methodology for preparation of 5a-c

We added 2 ml of acetic anhydride **4** and 50 μL of pyridine to 1 mmol of tetrahydrochromeno[2,3-*d*]pyrimidin-2-ones **1b-d**, heated to 80 °C, and stirred for 1.5-3 h to synthesise compounds **5a-c**. Then we cooled and poured it into water, filtered off the residue, then washed it several times with water, and dried it. It was recrystallized in isopropanol.

(4R*,10aR*)-5,10a-Dimethyl-2-oxo-4-(4-chlorophenyl)-1,3,4,10a-tetrahydro-2H-chromeno[2,3-*d*]pyrimidin-8-yl acetate (5a). Yield is 356 mg (89%), T.melt. is 222-224 °C. IR-spectrum, ν/cm^{-1} : 3214 (N-H), 1759 (O-C(=O)CH₃), 1678 (C=O), 1658, 1610, 1489 (C=C), 1377, 1367 (-CH₃), 1194 (C-O-C), 1091 (C-Cl). NMR-spectrum ^1H (400 MHz, δ , ppm, J/Hz): 0.86 (s, 3 H, C(10a)CH₃), 2.24 (s, 3 H, C(5)CH₃), 2.29 (s, 3 H, C(8)COCH₃), 5.43 (d, 1 H, $J = 4.7$, C(4)H), 6.64 (d, 1 H, $J = 2.3$, C(9)H), 6.78 (dd, 1 H, $J = 8.4, 2.3$, C(7)H), 7.29 (d, 2 H, $J = 8.3$, C(3',5')H), 7.45 (d, 2 H, $J = 8.3$, C(2',6')H), 7.47 (d, 1 H, $J = 8.4$, C(6)H), 7.54 (s, 1 H, N(1)H), 7.60 (d, 1 H, $J = 4.6$, N(3)H). NMR-spectrum ^{13}C (100 MHz, δ , ppm): 14.69, 21.56, 26.08, 51.89, 87.17, 110.29, 115.35, 122.17, 125.01, 126.06 (2 C), 126.38, 126.89, 129.66 (2 C), 136.82, 139.23, 151.68, 152.97, 155.68, 169.60. Mass-spectrum (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} , %): 398 [M] (93), 397 [M-H]⁻ (45), 383 [M-15]⁺ (79), 356 (71), 341 (100), 298 (24), 232 (16), 216 (43), 189 (40), 140 (31), 43 (57). Found (%): C, 63.14; H, 4.79; N, 6.98. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4$. Calculated (%): C, 63.24; H, 4.80; N, 7.02.

(4R*,10aR*)-5,10a-Dimethyl-2-oxo-4-(4-methylphenyl)-1,3,4,10a-tetrahydro-2H-chromeno[2,3-*d*]pyrimidin-8-yl acetate (5b). Yield is 358 mg (94%), T.melt. is 218-220 °C. IR-spectrum, ν/cm^{-1} : 3222 (N-H), 1761 (O-C(=O)CH₃), 1678 (C=O), 1655, 1611, 1495 (C=C), 1372, 1366 (-CH₃), 1199 (C-O-C). NMR-spectrum ^1H (400 MHz, δ , ppm, J/Hz): 0.85 (s, 3 H, C(10a)CH₃), 2.24 (s, 3 H, C(5)CH₃), 2.28 (s, 6 H, C(4')CH₃, C(8)COCH₃), 5.38 (d, 1 H, $J = 4.5$, C(4)H), 6.63 (d, 1 H, $J = 2.3$, C(9)H), 6.77 (dd, 1 H, $J = 8.4, 2.3$, C(7)H), 7.29 (d, 2 H, $J = 8.1$, C(3',5')H), 7.45 (d, 2 H, $J = 8.1$, C(2',6')H), 7.46 (d, 1 H, $J = 8.4$, C(6)H), 7.49 (s, 1 H, N(1)H), 7.52 (d, 1 H, $J = 4.6$, N(3)H). NMR-spectrum ^{13}C (100 MHz, δ , ppm): 14.73, 21.56, 21.72, 26.09, 51.67, 87.07, 110.34, 115.43, 122.03, 125.69, 126.29, 126.49, 128.11 (2 C), 129.11 (2 C), 132.35, 141.34, 151.79, 152.94, 155.55, 169.58. Mass-spectrum (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} , %): 378 [M] (100), 377 [M-H]⁻ (31), 363 [M-15]⁺ (61), 335 (10), 321 (17), 292 (2), 232 (2), 190 (5), 120 (12), 43 (33). Found (%): C, 69.71; H, 5.83; N, 7.36. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Calculated (%): C, 69.83; H, 5.86; N, 7.40.

(4R*,10aR*)-5,10a-Dimethyl-2-oxo-4-(4-methoxyphenyl)-1,3,4,10a-tetrahydro-2H-chromeno[2,3-*d*]pyrimidin-8-yl acetate (5c). Yield is 226 mg (57%), T.melt. is 212-214 °C. IR-spectrum, ν/cm^{-1} : 3220 (N-H), 1759 (O-C(=O)CH₃), 1677 (C=O), 1652, 1610, 1507 (C=C), 1378, 1366 (-CH₃), 1196 (C-O-C). NMR-spectrum ^1H (400 MHz, δ , ppm, J/Hz): 0.87 (s, 3 H, C(10a)CH₃), 2.24 (s, 3 H, C(5)CH₃), 2.27 (s, 3 H, C(8)COCH₃), 3.73 (s, 3 H, C(4')OCH₃), 5.37 (d, 1 H, $J = 4.5$, C(4)H), 6.63 (d, 1 H, $J = 2.3$, C(9)H), 6.77 (dd, 1 H, $J = 8.4, 2.3$, C(7)H), 6.93 (d, 2 H, $J = 8.5$, C(3',5')H), 7.19 (d, 2 H, $J = 8.5$, C(2',6')H), 7.45 (d, 1 H, $J = 8.4$, C(6)H),



7.47 (s, 1 H, N(1)H), 7.50 (d, 1 H, $J = 4.6$, N(3)H). NMR spectrum ^{13}C (100 MHz, δ , mmd): 14.64, 21.56, 26.10, 51.61, 55.74, 87.16, 110.29, 114.48 (2 S), 115.34, 122.18, 124.87, 126.36, 126.92, 127.26 (2 S), 133.97, 151.67, 152.96, 155.64, 158.96, 169.60. Mass-spectrum (EI, 70 eV), m/z (I_{rel} , %): 394 [M] (53), 393 [M-H]⁻ (6), 351 (5), 337 (5), 232 (3), 190 (10), 136 (91), 60 (11), 43 (100). Found (%): C, 66.87; H, 5.59; N, 7.06. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$. Calculated (%): C, 66.99; H, 5.62; N, 7.10.

References

1. **Costa M., Dias T. A., Brito A., Proença F.** Biological importance of structurally diversified chromenes // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 123. P. 487-507. DOI: 10.1016/j.ejmech.2016.07.057. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523416306201> (accessed: 08.10.2024).
2. **Laitonjam W., Thiyam M., Laitonjam W.S., Haobam R.** Synthesis and screening for antioxidant and cytotoxic activities of novel 2-thioxobenzo[f]chromeno[2,3-d]pyrimidin-4-ones derived by cetylpyridinium chloride catalyzed multicomponent reactions in aqueous micellar media // *Indian J. Chem. Sec. B (IJC-B)*. 2021. Vol. 60, Iss. 9. P 1243-1257. Available at: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/60> (accessed: 08.10.2024).
3. **Halawa A.H., Elaasser M.M., El Kerdawy A.M., Abd El-Hady A. M. A. I., Emam H.A., El-Agrody A.M.** Anticancer activities, molecular docking and structure-activity relationship of novel synthesized 4H-chromene, and 5H-chromeno [2,3-d]pyrimidine candidates // *Med. Chem. Res.* 2017. Vol. 26, Iss. 10. P. 2624-2638. DOI: 10.1007/s00044-017-1961-3. Available at: <https://tothoku.elsevierpure.com/en/publications/anticancer-activities-molecular-docking-and-structureactivity-rel> (accessed: 08.10.2024).
4. **Oh S., Young Lee J., Choi I., Ogier A., Kwon D.Y., Jeong H., Son S.J., Kim Y., Kwon H., Park S., Kang H., Kong K., Ahn S., Nehrbass U., Kim M.J., Song R.** Discovery of 4H-chromeno[2,3-d]pyrimidin-4-one derivatives as senescence inducers and their senescence-associated antiproliferative activities on cancer cells using advanced phenotypic assay // *Eur. J. Med. Chem.* 2021. Vol. 209. P. 112550. DOI: 10.1016/j.ejmech.2020.112550. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0223523420305225> (accessed: 08.10.2024).
5. **Oliveira-Pinto S., Pontes O., Lopes D., Sampaio-Marques B., Costa M.D., Carvalho L., Gonçalves C.S., Costa B.M., Maciel P., Ludovico P., Baltazar F., Proença F., Costa M.** Unravelling the anticancer potential of functionalized chromeno[2,3-b]pyridines for breast cancer treatment // *Bioorg. Chem.* 2020. Vol. 100. P. 103942. DOI: 10.1016/j.bioorg.2020.103942. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045206820> (accessed: 08.10.2024).
6. **Moustafa A.H., Mohammed S.M., Abd El-Salam E.A., El-Sayed H.A.** Synthesis and Antimicrobial Activity of New 3H-Chromeno[2,3-d]pyrimidine Derivatives // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. iss. 8. P. 1566-1572. DOI: 10.1134/S1070363220080277. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070363220080277> (accessed: 10.10.2024).
7. **Sharma P.K., Sharma H.P., Chakole C.M., Pandey J., Chauhan M.K.** Application of Vitamin E TPGS in ocular therapeutics – attributes beyond excipient // *J. Indian Chem. Soc.* 2022. Vol. 99, Iss. 3. P. 100387. DOI: 10.1016/j.jics.2022.100387. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0019452222000498> (accessed: 11.10.2024).
8. **Pandey A., Pandey A., R. Dubey R., Kant R., Pandey J.** Synthesis and computational studies of potent antimicrobial and anticancer indolone scaffolds with spiro cyclopropyl moiety as a novel design element // *J. Indian Chem. Soc.* 2022. Vol. 99. iss. 7. P. 100539. DOI: 10.1016/j.jics.2022.100539. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0019452222002011> (accessed: 09.10.2024).
9. **Hamid A.M.A., El-Sayed H.A., Mohammed S.M., Moustafa A.H., Morsy H.A.** Functionalization of 1,2,3-Triazole to Pyrimidine, Pyridine, Pyrazole, and Isoxazole Fluorophores with Antimicrobial Activity // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90, Iss. 3. P. 476-482. DOI: 10.1134/S1070363220030226. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070363220030226> (accessed: 08.10.2024).



10. Zhang, X. F., Xie, L., Liu, Y., Xiang, J. F., Li, L., Tang, Y. L. Molecular interaction and energy transfer between human serum albumin and bioactive component Aloe dihydrocoumarin // *J. Mol. Struct.* 2008. Vol. 888, Iss. 1-3. P. 145-151. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.11.051. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286007007971> (accessed: 08.10.2024).
11. Maresca A., Temperini C., Pochet L., Masereel B., Scozzafava A., Supuran C. T. Deciphering the mechanism of carbonic anhydrase inhibition with coumarins and thiocoumarins // *J. Med. Chem.* 2010. Vol. 53, Iss. 1. P. 335-344. DOI: 10.1021/jm901287j. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jm901287j> (accessed: 11.10.2024).
12. Chirkova Zh.V., Makarova E.S., Uryadova A.M., Filimonov S.I., Shalabanova M.S., Ivanovsky S.A. Aminolysis of hexahydrochromeno[4,3-d]pyrimidine-2,5-diones // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step.* 2024. Vol. 5, Iss. 1. Pp. 40-47. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view> (accessed: 08.10.2024) (In Russian). [Chirkova Zh.V., Makarova E.S., Uryadova A.M., Filimonov S.I., Shalabanova M.S., Ivanovsky S.A. Aminolysis of hexahydrochromeno[4,3-d]pyrimidine-2,5-diones // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step.* 2024. Vol. 5. iss. 1. P. 114-121 [online]. Available at: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5007/view>] (accessed: 08.10.2024).
13. Bajire S.K., Prabhu A., Bhandary Y.P., Irfan K.M., Shastry R.P. 7-Ethoxycoumarin rescued *Caenorhabditis elegans* from infection of COPD derived clinical isolate *Pseudomonas aeruginosa* through virulence and biofilm inhibition via targeting Rhl and Pqs quorum sensing systems // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2023. Vol. 39, Iss. 8. P. 208. DOI: 10.1007/s11274-023-03655-8. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11274-023-03655-8> (accessed: 08.10.2024).
14. Fatykhov R.F., Chupakhin, O.N., Inyutina A.K., Khalymbadzha I.A. Synthetic Approaches to Unsymmetrically Substituted 5,7-Dihydroxycoumarins // *Synthesis.* 2020. Vol. 52, Iss. 5. P. 660-672. DOI: 10.1055/s-0039-1690780. Available at: <https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0039-1690780> (accessed: 12.10.2024).
15. Sai Priya T., Ramalingam V., Suresh Babu K. Natural products: A potential immunomodulators against inflammatory-related diseases // *Inflammopharmacology.* 2024. Vol. 32, Iss. 5. P. 2821-2859. DOI: 10.1007/s10787-024-01562-4. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10787-024-01562-4> (accessed: 13.10.2024).
16. Fu Z., Zhang L., Hang S., Wang S., Li N., Sun X., Wang Z., Sheng R., Wang F., Wu W., Guo, R. Synthesis of coumarin derivatives: a new class of coumarin-based G protein-coupled receptor activators and inhibitors // *Polymers.* 2022. Vol. 14, Iss. 10. P. 2021. DOI: 10.3390/polym14102021. Available at: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/10/2021> (accessed: 12.10.2024).
17. Makarova E.S., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Chirkova Z.V., Ivanovsky S.A., Shetnev A.A., Suponitsky K.Y. Regioselective synthesis of substituted tetrahydrochromeno[2,3-d]pyrimidin-2-ones and-pyrimidine-2-thiones. // *Russ. Chem. Bull.* 2023. Vol. 72, Iss. 6. P. 1454-1465. DOI: 10.1007/s11172-023-3920-0. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-023-3920-0> (accessed: 14.10.2024).
18. Makarova E.S., Kabanova M.V., Filimonov S.I., Shetnev A.A., Suponitsky K.Yu. Synthesis of substituted hexahydro-2H-chromeno[4,3-d]pyrimidine-2,5-diones and their modification at the hydroxy group // *Russ. Chem. Bull.* 2022. Vol. 71, Iss. 5. P. 1034-1042. DOI: 10.1007/s11172-022-3505-3. Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11172-022-3505-3/> (accessed: 14.10.2024).

Received 06.11.2024

Approved 19.11.2024

Accepted 19.11.2024



Scientific article

UDC 544.478.6, 544.476.2

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-142-148

LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF SODIUM 4-NITROPHENOLATE UNDER CONDITIONS OF NICKEL CATALYST PARTIAL DEACTIVATION

D. A. Prozorov, A. V. Afineevskiy, E. A. Pokrovskaya, K. A. Nikitin,
R. F. Shekhanov

Dmitry Alexeevich Prozorov, Doctor of Chemical Sciences; Andrey Vladimirovich Afineevskiy, Candidate of Chemical Sciences; Elizaveta Aleksandrovna Pokrovskaya, Candidate of Chemical Sciences; Kirill Andreyevich Nikitin, Junior Researcher; Ruslan Feliksovich Shekhanov, Doctor of Technical Sciences.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

prozorovda@mail.ru, afineevskiy@mail.ru, lispokr@yandex.ru, kirillnikitin09@gmail.com, ruslanfelix@yandex.ru

Keywords:

skeletal nickel catalyst,
sodium 4-nitrophenolate,
catalyst deactivation,
liquid-phase hydrogenation,
catalytic poison, TON^{deact} , TON

Abstract. The paper investigates the activity of a skeletal nickel catalyst upon its partial controlled deactivation in the liquid-phase hydrogenation reaction of sodium 4-nitrophenolate. The reaction proceeds in aqueous solutions of sodium hydroxide at 303 K and atmospheric hydrogen pressure in a batch reactor. An aqueous solution of sodium sulphide with pH equal to the hydrogen value of the solvent in the reactor was a deactivating agent. We used the Bartholomew C.G. technique to assess the nature of the catalyst deactivation. Using this technique, we determined the number of active nickel atoms blocked by a single sulfide ion and proposed TON^{deact} as a parameter to show the resistance of the catalyst to deactivation. The authors proposed an original method for calculating TON^{deact} values for catalytic systems of liquid-phase hydrogenation under conditions of deactivation by catalytic poisons. Indeed, the initial decrease in activity in 0.01 M NaOH concerns with a decrease in the catalytic properties of the active centres. Subsequently, the activity of individual centres remains stable. However, the decrease in the overall activity of the catalyst occurs due to their proportional blocking. This explains the selective character of deactivation according to Bartholomew C.G. The poison proportionally removes active centres from the reaction zone in 0.1 M NaOH. This causes a non-selective character of poisoning. The kinetic relationships depend on the accumulation of different intermediates on the catalyst surface at different concentrations of the introduced sulfide ion. Therefore, the reaction rate and absolute activity can increase slightly at small amounts of catalytic poison. However, the activity of the catalyst is irretrievably lost with further increase in the concentration of sulfide ion.

For citation:

Prozorov D.A., Afineevskiy A.V., Pokrovskaya E.A., Nikitin K.A., Shekhanov R.F. Liquid-phase hydrogenation of sodium 4-nitrophenolate under conditions of nickel catalyst partial deactivation // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2024. Vol. 5, Issue 4. P. 142-148. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5563/view>



Introduction

The activity and selectivity of heterogeneous catalysts used in liquid-phase hydrogenation reactions are determined by the presence on their surface of various forms of adsorbed hydrogen, which have different reactivity towards organic compounds [1-3]. However, the assessment of the reactivity effects of these hydrogen forms on selectivity and reaction rates is based on general assumptions and indirect data. The studies aimed at identifying the reactivity parameters of different forms of adsorbed hydrogen are poorly reported in the literature to date. A number of papers confirm the existence of equilibrium between different forms of hydrogen on the catalyst surface; they are suggested to be regulated by changing the solvent composition [1-2]. Apparently, a meaningful occurrence of these effects can be achieved by using catalytic poisons.

To estimate the total reaction rate in the regional velocity method, it is necessary to sum up the rates of processes on different types of active centres of the catalyst surface. Correct agreement between adsorption and reaction rate data requires consideration of the amount of hydrogen adsorbed on the various active centres. This approach has been used to determine the reactivity of adsorbed hydrogen, including in hydrogenation reactions on skeletal nickel [4]. Hydrogen can adsorb on the latter one, for example, in three forms: two atomic and one molecular [1-5].

In [5], a chemical dehydrogenation method was used to obtain catalysts with different amounts of adsorbed hydrogen. However, this method is problematic due to the impossibility of direct measurement of released hydrogen amount by conventional volumetric methods. Indeed, hydrogen contacting the surface of the prehydrogenated catalyst fills the porous space of the metal to the degree of filling characteristic of this reaction. We used adsorption-calorimetric titration to determine the process rate. It causes additional difficulties in the interpretation of the results.

A number of studies [2, 4] have proposed the use of catalysts controlled partial deactivation using catalytic poisons to change the equilibrium of the amount of adsorbed hydrogen and obtain catalytic systems with given parameters of activity and selectivity. However, several conditions should be met for the successful application of catalytic poisons (deactivating agents):

- the catalytic poison should interact irreversibly with the active centres of the catalyst;
- the chemical composition of the catalyst should not change under the influence of the poison, only the number of active centres;
- the influence of the solvent on the kinetic parameters of the hydrogenation reaction should not change with the addition of the catalytic poison.

We proposed to use the zero-order reaction rate of the hydrogenated compound and/or the observed rate constants at low degrees of conversion in external diffusion inhibition absence as parameters of catalyst activity at partial deactivation. Under such conditions, the reaction rate will initially depend only on the reactivity of the hydrogen adsorbed by the various active centres of the catalyst surface.

We chose sodium sulfide as a deactivating agent because sulfur compounds (S^{2-}) are the most effective catalytic poisons significantly reducing the hydrogenation rate. According to [6, 7],



sulfur atoms can change the equilibrium between the forms of adsorbed hydrogen on the catalyst surface. Moreover, they differentially block the active centres and affect the activity of skeletal nickel in the hydrogenation reactions of nitro compounds.

The purpose of this study was to determine the effect of partial controlled deactivation by sulfide ion on the kinetic regularities of liquid-phase reduction of sodium 4-nitrophenolate and develop an approach to calculation of the TON^{deact} value characterising the catalyst in the deactivation process.

Experimental part

We used a traditional skeletal nickel catalyst as a catalyst. It was obtained by treatment of nickel-aluminium alloy with aqueous sodium hydroxide solution according to the known method [8, 9]. The average radius of the catalyst particles was 4.8 μm ; specific surface area was $90 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$; porosity was $0.5 \pm 0.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

We investigated the kinetics of the hydrogenation reaction of the model compound by a static method in a sealed liquid-phase reactor. This method allowed us to measure the amount of absorbed hydrogen volumetrically. The stirrer rotation speed was 2500 rpm. This excluded the influence of external mass transfer on the kinetic parameters. According to some experiments, the effect of internal mass transfer on reaction kinetics is minimised at particle sizes are smaller than 5 μm .

The reduction of aromatic nitro compounds with hydrogen proceeds according to complex stoichiometric schemes. Various reaction directions and formation of intermediate compounds are possible. Papers [10] and [11] describe the scheme for the reduction of substituted nitrobenzenes by catalytic process in details. The variability in the intermediates described in these studies is probably due to differences in experimental conditions. We used sodium 4-nitrophenolate as a model compound containing a nitro group, since its liquid-phase reduction produces negligible amount of intermediates and by-products in solution [12].

We verified the hydrogenisate using a Crystalux-4000M gas chromatograph with a flame ionisation detector. We used a TRB-PETROL capillary column (100 m \times 0.25 mm \times 0.5 μm , 100% dimethylpolysiloxane). Analysis programme is as follows: analysis time is 120 min; initial column temperature is 35 $^\circ\text{C}$ (15 min); programmable heating is up to 150 $^\circ\text{C}$ at a rate of 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, then to 250 $^\circ\text{C}$ for the remaining analysis time. Detector temperature is 270 $^\circ\text{C}$ and evaporator temperature is 270 $^\circ\text{C}$. Sample volume for analysis is 0.4 μl .

We conducted partial controlled deactivation of the catalyst by titration according to the previously developed method [4]. We used sodium sulfide as a catalytic poison and determined the concentration of S^{2-} ions by direct potentiometric method. We measured EMF using an ion-selective electrode with a saturated chlorosilver electrode EVL-1M3 as a reference electrode.

The applied studies on liquid-phase hydrogenation of organic compounds assessed catalyst activity by the reaction rate at the initial stage (at a degree of conversion less than 0.05) [1, 2, 4, 6, 7]. Assumedly, intermediate and final products affecting the reaction rate and the catalyst surface do not have time to accumulate in the reaction system at this stage. The calculation of absolute activity (TOF , Eqs. 4-6) for real multicomponent catalytic systems, especially under conditions of partial deactivation of the catalyst, has its own peculiarities.



For instance, the structure of the catalyst surface changes during the process of entering the operating regime, reaction, and deactivation [13].

The equations for assessment of reaction kinetics are as follows:

$$r = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \frac{dV(\text{H}_2)}{d\tau} = \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s} \cdot \text{g}} \right], \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{V_{\tau}(\text{H}_2)}{\sum_{\tau=0}^{\infty} V(\text{H}_2)} = [\text{unit fractions}], \quad (2)$$

$$A = r_{\alpha \leq 0,05} = \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s} \cdot \text{g}} \right], \quad (3)$$

$$TOF = \frac{N_{\text{mol}}}{N_{\text{ac}} \cdot \tau} = \left[\frac{1}{\text{s}} \right], \quad (4)$$

$$TOF = \frac{1}{m_{\text{cat}}} \left(\frac{dV(\text{H}_2)}{d\tau} \right)_{\text{max}} \cdot \frac{N_A}{N_{\text{ac}}^{\text{norm}} \cdot 1000V_m} = \left[\frac{1}{\text{s}} \right], \quad (5)$$

$$TOF \approx A \frac{N_A}{1000V_m S_{\text{spec}} \cdot N_{\text{Ni}}^{1\text{m}^2} \cdot \varepsilon} = \left[\frac{1}{\text{s}} \right], \quad (6)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{N_A \cdot K_{\text{S-Ni}}}{S_{\text{spec}} \cdot N_{\text{Ni}}^{1\text{m}^2}} \cdot n(\text{Na}_2\text{S}) = 1 - \frac{n(\text{Na}_2\text{S})}{n_{\text{max}}(\text{Na}_2\text{S})} = [\text{unit fractions}], \quad (7)$$

$$TON = \frac{TOF \cdot t_{1/2}}{\text{Ln}2}, \quad (8)$$

$$TON^{\text{deact}} = \frac{TOF_{\text{cat}^0}}{k_B}, \quad (9)$$

where: N_A is Avogadro number ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); V_m is the molar volume of the gas (for hydrogen $V_m = 22,43 \text{ dm}^3/\text{mol}$); $K_{\text{S-Ni}}$ shows how many active nickel atoms block one sulphur atom; α is transformation rate; r is the reaction rate, m_{cat} is the catalyst mass, $V(\text{H}_2)$ is the amount of absorbed hydrogen, τ is the reaction time, $\tau_{1/2}$ is the time for which $\alpha = 0,5$ is reached; A is the catalyst activity; ε is the fraction of active centres unblocked by the catalytic poison; S_{spec} is a specific surface area; $n(\text{Na}_2\text{S})$ is the number of moles of sodium sulphide per one gram of catalyst; $n_{\text{max}}(\text{Na}_2\text{S})$ is the minimum amount of sodium sulphide (activity of the catalyst falls to zero); N_A is the number of active nickel atoms on 1 square metre of the catalyst surface; N_{mol} is the number of reactant molecules reacting per unit time (τ) on the active centres of the catalyst in the amount equal to N_{ac} ; N_{ac} is the number of active centres on one gram of the catalyst; TON is the stability of the catalyst operation (number of cycles of operation of one active centre of the catalyst); TON^{deact} is the stability of the catalyst to deactivation.

Main body

We experimentally studied the kinetic regularities of the reduction of sodium 4-nitrophenolate on skeletal nickel catalyst in aqueous solutions of sodium hydroxide under partial deactivation. Fig. 1 shows the result of experimental data processing according to Equations 1 and 2. The study [14] presents the influence of the solvent on the kinetics of substituted nitrobenzenes hydrogenation. The effect of NaOH concentration on the hydrogenation kinetics is due to the change in the nature of the reaction. The process follows the hydrogenation path in neutral medium without accumulation of by-products. Moreover, condensation processes are activated in alkaline medium. It causes the accumulation of



incomplete reduction products - azoxy- and azophenols; it explains the activity spikes (Fig. 1). Consequently, the kinetic regularities of hydrogenation of sodium 4-nitrophenolate are explained by changes in the rate of individual stages of nitro group reduction. Hence, excess intermediates, like sulfide ions, block the catalyst enhancing the action of the catalytic poison. As a result, the reaction stops at 0.21 mmol Na_2S per 1 g of catalyst in 0.01 M NaOH solvent, and at 0.15 mmol Na_2S per 1 g of catalyst in 0.1 M NaOH.

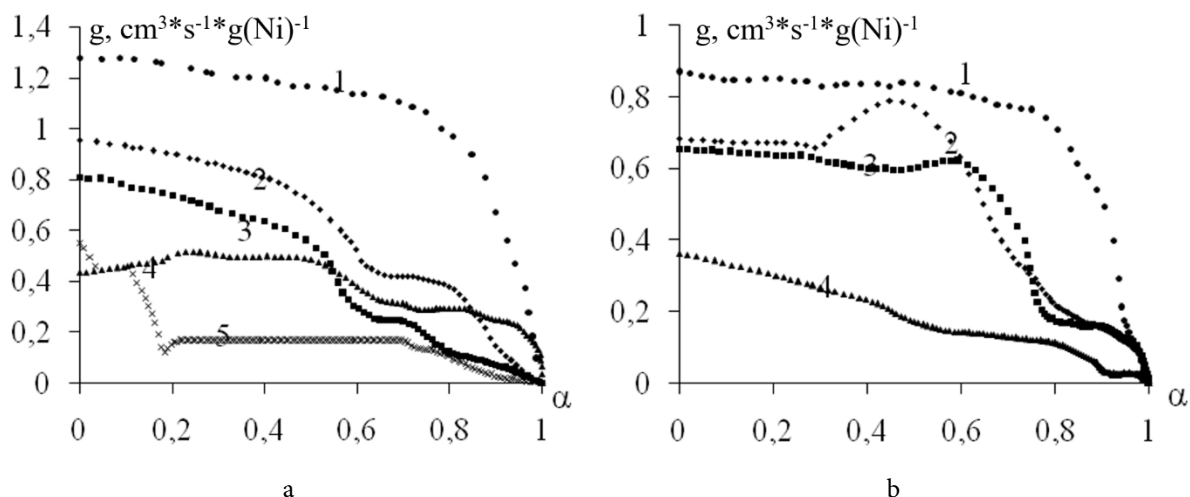


Fig. 1. Reaction rates of liquid-phase hydrogenation of sodium 4-nitrophenolate in aqueous sodium hydroxide solution: a) 0.01 M; b) 0.1 M with concentrations of sodium sulfide, mmol (Na_2S)/g kt: 1-0; 2-0.025; 3-0.050; 4-0.100; 5-0.15.

Fig. 2a shows the dependences characterising catalyst stability to deactivation in different solvents. The paper shows [2] the applicability of the catalyst deactivation evaluation technique proposed by Bartholomew C.G. for liquid-phase hydrogenation. Fig. 2b shows a graphical representation of this approach.

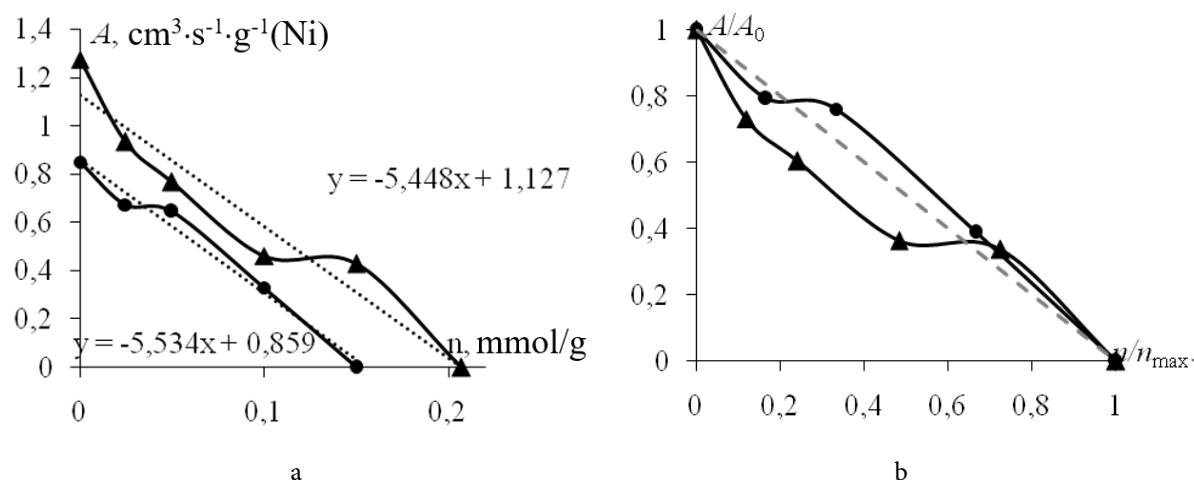


Fig. 2. Activity of the catalyst in the hydrogenation reaction of sodium 4-nitrophenolate in aqueous solution with NaOH: \blacktriangle — 0,01 M; \bullet — 0,1 M; at different Na_2S content, a) in absolute, b) in relative units (where A_0 is the activity of the undeviated catalyst; n_{\max} is the amount of sodium sulfide at which the catalyst activity is completely lost).

According to Fig. 2, we can determine tangent modulus of the trend line slope angle line required for the calculation of $\text{TON}^{\text{deact}}$ (see equations on Fig. 2). According to the literature [3, 7],



the skeletal nickel surface can have from $1.14 \cdot 10^{19}$ to $1.86 \cdot 10^{19}$ atoms/m² depending on the crystallographic orientation. Therefore, one gram of the catalyst investigated in this research has $1.35 \cdot 10^{22}$ active nickel atoms. They are completely blocked to a loss of activity of $1.25 \cdot 10^{20}$ sulfide ions in 0.01 M NaOH or $9.03 \cdot 10^{19}$ sulfide ions in 0.1 M NaOH. Hence, one sulfide ion blocks 10.8 active nickel atoms in 0.01 M NaOH and one sulfide ion blocks 15.0 active nickel atoms in 0.1 M NaOH.

The acidity of the medium also affects this process: the blocking character is selective at 0.01 M NaOH and non-selective at 0.1 M (see Fig. 2b).

Table 1 shows the kinetic data of the reduction of sodium 4-nitrophenolate on skeletal nickel catalyst in aqueous solutions of sodium hydroxide under partial deactivation.

Table 1. Kinetic parameters of skeletal nickel catalyst activity in the reduction reaction of sodium 4-nitrophenolate in aqueous NaOH solutions.

$n(\text{Na}_2\text{S})$, mmol/g cat.	Concentration of sodium hydroxide solution							
	0,01M				0,1M			
	A^*	TOF , 100s ⁻¹	K_{S-Ni}	TON^{deact}	A^*	TOF , 100s ⁻¹	K_{S-Ni}	TON^{deact}
0	1.27±0.06	1.1	10.8	0.043	0.85±0.04	0.4	15.0	0.016
0.025	0.93±0.05	0.4			0.67±0.03	0.2		
0.05	0.77±0.04	0.4			0.65±0.03	0.2		
0.1	0.46±0.02	0.5			0.33±0.02	0.4		
0.15	0.43±0.02	0.5			0	-		
0.2	0	-			0	-		

* [cm³·s⁻¹·g⁻¹(Ni)]

The data obtained numerically confirm higher catalyst resistance to deactivation at 0.01M NaOH than at 0.1 M.

Conclusions and recommendations

This paper investigates the activity of a skeletal nickel catalyst in the liquid-phase hydrogenation reaction of sodium 4-nitrophenolate under conditions of partial controlled deactivation. Indeed, a single sulfide ion removes 10.8 nickel atoms from the reaction zone at a concentration of 0.01 M NaOH and 15.0 at a concentration of 0.1 M NaOH. The absolute activity of the catalyst decreases by 2-2.5 times upon introduction of sodium sulfide. However, further increasing of catalytic poison concentration does not causes a significant change in the TOF value.

The authors proposed a method for calculating the index TON^{deact} . It characterizes the resistance of the catalyst to deactivation by its poison. The value of TON^{deact} , when combined with the approach proposed by Bartholomew, allows a more complete description of catalyst deactivation. Hence, the acidity of the medium has a significant influence on the character of deactivation: at the NaOH content of 0.01 M the process proceeds selectively, and at the concentration of 0.1 M NaOH it is non-selective.

Funding. The study was conducted within the framework of a government research assignment (Topic No FZZW-2024-0004). The research plan is coordinated with the R&D of the Scientific Council of the Russian Academy of Sciences on Physical Chemistry for 2024.



References

1. **Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E.** Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids // *ChemChemTech*. 2023. V. 66, No. 7. P. 132-150. DOI 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
2. **Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Gordina N.E.** Adsorption-catalytic deformation in the synthesis of hydrogenation catalysts // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2023. V. 59, No. 1. P. 1-6. DOI 10.31857/S0044185622700012.
3. **Cherdantsev Yu.P., Chernov I.P., Tyurin Yu.I.** Methods of investigation of metal-hydrogen systems. Tomsk: 'Izd-vo: TPU', 2008. 286 p. (In Russian).
4. **Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Yu.A.** Controlled deactivation of a skeletal nickel catalyst with sodium silfide in liquid-phase hydrogenation reactions // *Kinetics and Catalysis*. 2013. V. 54, No. 4. P. 412-419. DOI: 10.1134/S0023158413040101.
5. **Klyachko A.L.** Teplota adsorpcii na poverhnosti s diskretnoj neodnorodnost'yu [Heat of adsorption on a surface with discrete heterogeneity] // *Kinetika i kataliz [Kinetics and Catalysis]*. 1978. Vol. 19, No. 5. P. 1218-1223. (In Russian).
6. **Ostrovsky N.M.** Kinetics of catalyst deactivation: mathematical models and their application. Moscow: 'Nauka', 2001. 335 p. (In Russian).
7. **Sokolsky D.V.** Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: 'Nauka', 1979. 436 p. (In Russian).
8. **Anderson J.** Structure of metallic catalysts. M.: Mir, 1978. 485 p. (In Russian).
9. Pat. RF 2669201 / **Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Nikitin K.A., Sukhachev Y.P., Chelysheva M.D.** Publ. 2018.
10. **Shmonina V.P., Seredenko V.V., Kulazhanov K.S.** Vliyanie zamestitelej na kinetiku vosstanovleniya nitrogruppy v aromaticheskikh soedineniyah v usloviyah geterogenno-kataliticheskogo prevrashcheniya [Influence of substituents on the kinetics of nitro group reduction in aromatic compounds under conditions of heterogeneous-catalytic transformation] // *Zhurn. obshchej himii [Journal of General Chemistry]*. 1974. Vol. 4. Pp. 346-355. (In Russian).
11. **Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M.** The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism // *Chem. Commun.* 2005. No. 4. P. 522-524.
12. **Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Gordina N.E.** Effect of adsorption-catalytic deformation and partial deactivation on the determination of the absolute activity of a liquid phase hydrogenation catalyst // *Fine Chemical Technologies*. 2023. V. 18, No. 4. P. 341-354. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354.
13. **Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Knyazev A.V., Lukin M.V., Osadchaya T.Y., Rumyantsev R.N.** Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions. Kazan: 'Buk', 2018. 316 p. (In Russian).
14. **Koifman O.I., Barbov A.V., Gostikin V.P., Komarov A.A., Lefedova O.V., Merkin A.A., Nemtseva M.P., Romanenko Y.E., Ulitin M.V., Sharonov N.Y.** Theory and practice of processes of liquid-phase hydrogenation of substituted nitrobenzenes. Moscow: Krasand. 2016. 528 p. (In Russian).

Received 21.10.2024

Approved 28.10.2024

Accepted 19.11.2024



Scientific article

UDC 544.723.21

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-149-160

ACTIVITY OF POLYMERIC SURFACTANTS IN AQUEOUS SOLUTIONS AND PROSPECTS OF THEIR APPLICATION AS PAINT DISPERSANTS

N. A. Moreva, P. B. Razgovorov

Nadezhda Aleksandrovna Moreva, Senior Lecturer; Pavel Borisovich Razgovorov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia
nadezhda.zakharova.yar@mail.ru, razgovorovpb@ystu.ru.

Keywords:

polymeric surface-active substances, high molecular weight compounds, critical micelle formation concentration, modifying additives, paint dispersants, strength and adhesion of compositions, water-resistant coatings

Abstract. *The article analyses literature sources and general classification of surface-active substances (surfactants). The analysis explains the scientific interest in the development of new high molecular weight and polymeric compounds changing the surface tension on the phase boundaries. The article gives examples of the use of polymeric surfactants in various areas for the chemical industry and in construction (modified additives in concrete, protective compositions and paint compositions) itself. Despite the market of synthesised polymeric surfactants has not undergone global changes in recent years, the modern stage of scientific development has revealed a range of promising modifiers. Adding these modifiers to the systems provides a predictable effect of creating tenacious compositions with good adhesion to the surface of building materials and structures, as well as obtaining water-resistant coatings on the basis of such compositions.*

For citation:

Moreva N.A., Razgovorov P.B. Activity of polymeric surfactants in aqueous solutions and prospects of their application as paint dispersants // *From Chemistry Towards Technology Step-by-Step*. 2024. Vol. 5, Issue 4. P. 149-160. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/5563/view>

Introduction

Nowadays, the use of surfactants is becoming more popular in various fields of industrial production, economics, biology, etc.

The peculiarity of their application is the reduction of tension on the surface. It is caused by their ability to adsorb on the phase boundaries. As a rule, surfactant molecules include both hydrophilic and hydrophobic fragments [1]. Surfactants have the leading position along with rubbers and dyes in terms of production volume worldwide. In particular, more than 250 thousand tonnes of surfactants were produced in the Russian Federation in 2020. At the same time, more than a quarter of the output is consumed in the field of household chemicals, while the main part is used in industry and agriculture [2]. Medicine is also a very extensive area of their practical application.



The involvement of the medical aspect largely explains the intensity of new surfactants implementation. For example, polymeric surfactants have the ability to form micelles. These are the structures consisting of groups of different complex molecules or ions. Therefore, the field of their use is expanding annually.

However, surfactant applications are generally associated with the study of their physical properties, i.e., their adsorption capacity. Nevertheless, the physical properties of polymeric surfactants have not been fully investigated. Moreover, their application is not always theoretically justified [3]. This provides an opportunity to include a range of new research in this area. Therefore, the issue of pigments and filler dispersion improvement in organic medium is of special interest. It can reveal the possibilities of achieving new qualitative characteristics of high molecular weight compounds, as well as for painting in construction.

General classification of surfactants by group or chemical nature

The classification according to the charge of hydroxyl groups or the chemical nature of surfactant molecules is recognised as the most well-known in the world scientific community. According to this classification, it is possible to subdivide:

- cationic surfactants (CSAS);
- anionic surfactants (ASAS);
- amphoteric surfactants (ampholytic, AmSAS) can perform the functions of both proton donor and acceptor depending on the pH of the solution;
- non-ionogenic surfactants (NSAS).

We consider the characteristics of each type of surfactants. Cationic surfactants are characterised by the presence of a relatively large, positively charged hydrophobic group. They are used to improve dispersion of pigments and fillers in organic media due to their ability to adsorb on solid surfaces, displacing air, and moisture while forming a strong bond. Most surfactants contain positive charged nitrogen atom.

CSAS may include:

- salts of alkyl substituted ammonium bases, e.g. hexadecyltrimethylammonium bromide;
- salts of aliphatic amines;
- salts of aromatic amines;
- salts of alkyl-substituted pyridine.

The effective combination of surface-active properties with increased biological activity is a peculiarity of CSAS. As a result, they are used as disinfectants, bactericides, and corrosion inhibitors.

Table 1 characterises applications of CSAS in industry and national economy.

Table 1. Practical applications of CSAS for chemistry and biochemistry

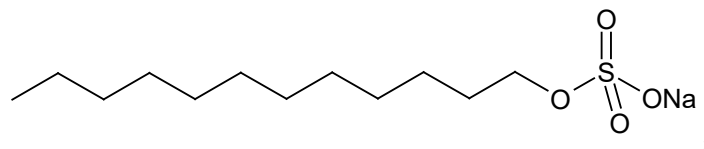
Surface area	Field of application
Surface of steel	Anticorrosive agents
Inorganic pigments	Paint dispersants
Plastic	Antistatic agents
Bacterial cell walls	Germicide chemicals



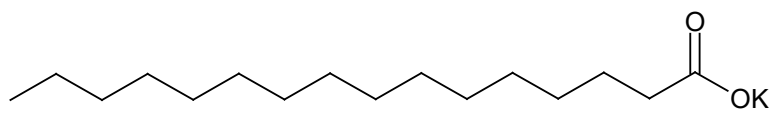
Anionic surfactants are characterised by the presence of a large negatively charged group. The hydrophilic part of the anionic surfactant usually contains a NaSO_3^- or NaOSO_3^- group.

Typical examples of ASAS are:

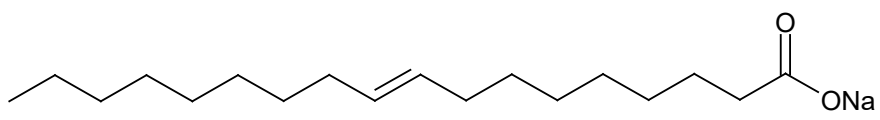
- salts of incomplete sulphuric acid esters, e.g. sodium dodecyl sulphate:



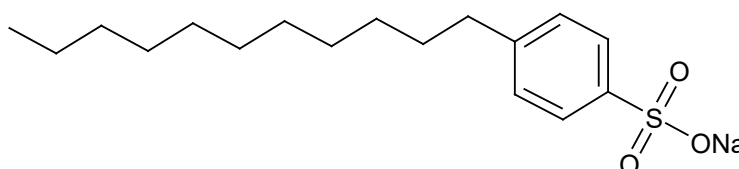
- carboxylic acids and salts with the general formula RCOOME , where Me is a metal, e.g. potassium palmitate:



- sodium oleate:

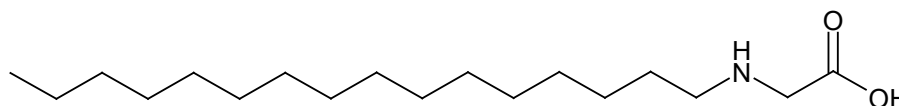


- salts of the related RSO_2OM sulfonic acids containing an alkyl radical, e.g., dodecyl sulfonate:



ASAS is commonly used in the field of latex and synthetic rubber production [4].

Amphoteric or ampholytic surfactants (AmSAS) contain two functional groups. They differ in their properties and can demonstrate both anionic and cationic ones depending on the acidity of the medium. An amino group is capable to acquire a positive charge. Proteins and natural amino acids are the classic representatives of AmSAS. Their synthetic analogue is alkylamino acid or acetylaminoacetic acid:



The high cost of alkylamino acids production has been the reason for their rare industrial and medical implementation.

Non-ionogenic surfactants are not dissociate into ions in aqueous solutions. Their molecules consist of hydrophobic radicals (e.g. alkyl radicals) and hydrophilic atomic groups. Meanwhile, the hydrophilic portion of the NSAS typically includes hydroxyl (OH^-) groups or ether (C-O) bonds. It requires their significant amounts in the molecule to achieve the required level of hydrophilicity.



One of the obvious advantages of NSAS is their compatibility with ionogenic surfactants. Table 2 shows the different classes of surfactants.

Table 2. Examples of different classes of surfactants

Name	Abbreviated name	Formula
Cationic surfactants		
Octadecylamine	ODA	$C_{18}H_{37}NH_2$
Dodecylamine	DDA	$C_{12}H_{25}NH_2$
Cetyltrimethylammonium bromide	CMAB	$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Br$
Anionic surfactants		
Sodium octyl sulphate	OS	$C_8H_{17}OSO_3Na$
Sodium dodecyl sulphate	SDS	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$
Non-ionogenic surfactants		
Oxyethylated alkylphenol derivatives $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$		
Emulsifier OP-7	OP-7	where $n = 8-10$, $m = 6-7$

Peculiarities of surfactant activity in aqueous solutions

There are two large groups of diphilic surfactants. They are divided according to their ability to self-organise in solutions, namely absolute soluble and micelle-forming surfactants [5, 6].

The group of absolute soluble substances includes lower alcohols, acids, and their salts. These substances remain in a molecularly dispersed state in solution until concentrations corresponding to their saturated solutions are reached. The system then separates into two macrophages.

The second group of surfactants is able to form heterogeneous disperse systems. Colloidal surfactant molecules, containing both hydrophilic and hydrophobic moieties, tend to migrate independently to the phase boundaries. When hydrophilic groups are isolated from water (totally or partially), an adsorption layer is formed, reducing the free energy at the interface. Furthermore, the rate of ultimate adsorption increases with increasing of surfactant concentration [7].

As the surfactant concentration in solution increases, structural aggregates (micelles) are formed. Micelles are formed when surfactants have long hydrocarbon chains and strong polar groups.

Furthermore, the concept of 'critical micelle formation concentration' (CMC) – the minimum surfactant concentration – is introduced. The thermodynamic equilibrium of ions and molecules with surfactants is reached at this concentration. Significant changes in the physical and chemical properties of the surfactant solution can be observed in the region of critical micelle concentration values [8-12].

To assess the effect of surfactant composition on the CMC values, we should consider the following patterns described in [13-16]:

- values of CMC strongly decrease with increasing of alkyl chain length of the surfactant. Moreover, the drop in CMC with increasing of alkyl chain length by one methylene group is 50% for ionic surfactants and up to 70% for non-ionic surfactants;
- the CMC for ionic surfactants is significantly higher than for NSAS. The ratio depends on the alkyl chain length, but the difference is about two orders of magnitude;



- displacement of ionogenic groups from the extreme boundary of the hydrocarbon radical to the middle of the alkyl chain causes an increase in the CMC;
- the increase of the counterion charge causes decreasing of the CMC.

The increase in the polarity of the hydrophobic part of the molecule also contributes to the growth of CMC.

Temperature is another important factor affecting the CMC. As the temperature increases, the CMC decreases. It is primarily due to the breaking of hydrogen bonds between water molecules and oxygen atoms, as well as a decrease in aggregation.

The presence and concentration of additional substances in solution also significantly affect the CMC, taking into account the following key principles:

- the adding of salt to the solution causes a decrease in the CMC. The CMC changes are higher at high salt concentrations as the number of carbon atoms in the surfactant chain increases;
- ionic charge in solution is relevant. The charge of the counterion has a particularly significant effect on the CMC;
- low molecular weight substances affect the CMC individually, depending on the polarity of the dissolved compounds;
- substances dissolving in water have some influence on the upward change of CMC.

CMC is one of the most important characteristics of surfactants. The CMC analysis is the main stage of surfactants use. The critical micelle formation concentration (CMC) is determined by measuring the surface tension and solubilisation process. The conductometric method also can be used for the determination of ionic surfactants [7].

Polymeric surfactants demonstrate 'surface activity'. It is important for material production technology. This indicates their ability to adsorb at phase boundaries with a decrease in surface energy due to a certain orientation of molecules in the surface layer. Surface tension is required to create a unit of surface area (1 m^2).

Numerous amphiphilic and water-soluble surfactants are very effective in reducing the surface tension of solutions (especially at the air contact), often to values not exceeding 30-40 mN/m. Moreover, the view of the surface tension isotherm (see Fig. 1) provides a rather qualitative illustration of the correlation between the surface tension and the concentration of the dissolved substance at constant temperature.

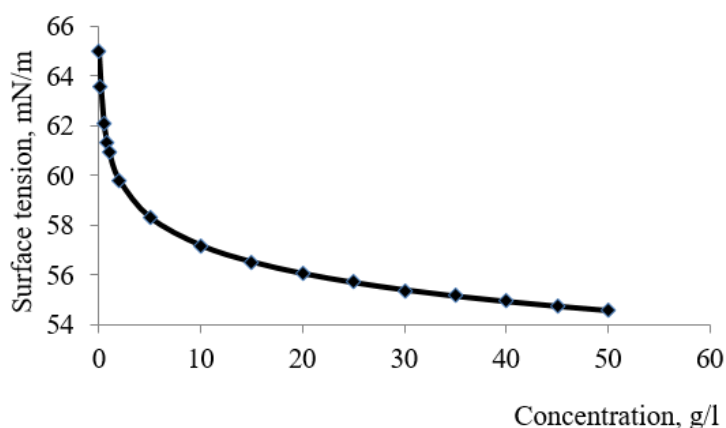


Fig. 1. General view of surface tension isotherm



The surface activity of surfactants in aqueous systems at a certain temperature depends on their concentration and the shape and size of the micelles. Generally, the surface tension decreases as the micelle mass increases. In water, micelles can be as spherical, cylindrical, or even have bilayer configurations.

Surface tension in solutions is determined by the characteristics of the solvent and dissolved substance, their concentration and temperature.

Solubilising ability of surfactants

Solubilisation is a process of significant increase of solubility of weakly polar organic compounds (solubilisates) in water in the presence of surfactants (solubilisers).

The ability of micellar systems to solubilise compounds is one of the most important properties. This process is closely related to hydrophobic interaction and causes the formation of equilibrium almost transparent solutions. Solubilisation can be direct (in aqueous solutions) and reverse (typical for hydrocarbon systems) [6, 17].

Non-polar hydrophobic substances and polar organic compounds are able to integrate into the micelle structure in various ways. Non-polar substances such as aromatic and paraffinic hydrocarbons are integrated into the hydrocarbon nuclei of the micelles. Polar substances such as acids and alcohols, on the contrary, are located between the surfactant molecules. Their polar groups are orientated/adapted to the surrounding water, while their hydrophobic parts line up parallel to the hydrocarbon chains of the surfactant.

Moreover, solubilisate molecules can attach to the surface of the micelles. These molecules are located between the curved chains without penetrating into the micelle core structure. This behaviour is characteristic of NSAS [6].

Initially, the solubiliser dissolves in solution. Afterwards, solubilisate molecules diffuse to the surface boundary of the micelle. At the final stage, the solubiliser is introduced into the micelle structure [18].

Peculiarities of surfactants synthesis for production of high-molecular compounds and polymer composites

Modification of pigments and fillers for polymer composites and coatings to improve their technological properties is most effective when chemisorption layers of modifying substances are formed on their surface. However, a significant decrease in the specific surface energy of the pigment and filler particles is undesirable. It reduces the energy of their surface wetting by polymer solutions or melts that make up the matrix. The surface of pigments often demonstrates a mosaic structure of acid-alkaline properties containing groups. These groups are capable of chemical interaction with acidic functional groups such as the carboxyl groups of organic modifiers.

Reactive and polar groups must be additionally integrated into the surfactant molecule during synthesis in order to facilitate chemisorption of the modifier while maintaining the ability of the adsorption layer to interact with the environment through a specific polarity (Fig. 2).

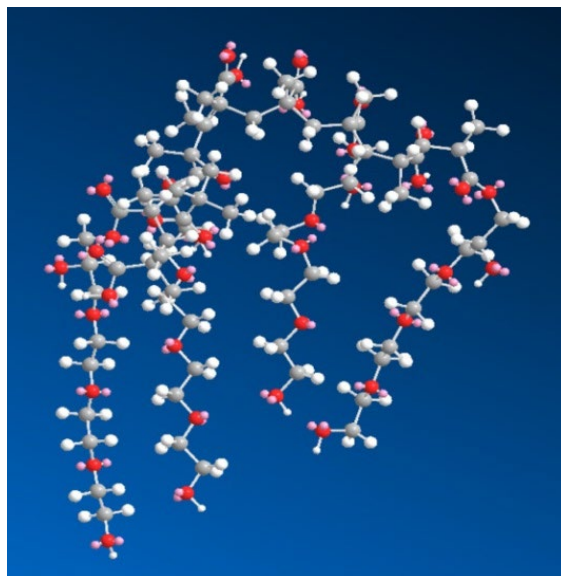


Fig. 2. 3D model of the copolymerisation product of oxyethylated glyceryl methacrylate with methacrylic acid; atoms colour is grey (carbon), white (hydrogen), red (oxygen), and pink (unseparated electron pairs)

The model of molecule structure is presented in Fig. 2. It implies that part of the atoms (carbon, hydrogen) can remain chemically inert under the conditions of modification and composite formation.

Application of polymer surfactants based on polycarboxylates in the construction industry

Polymeric surfactants are widely used in various industrial, economic, and medical spheres.

We consider the process of producing oxidised bitumen and improving its properties. Modifying additives (surfactants) are introduced into the system during their production. These have a positive effect on the properties of the resulting material and their reactivity. In terms of reduction the costs, the use of surfactants in this case is reasonable [19, 20].

The advantage of using modifying additives containing surfactants is their ability to improve the characteristics of bitumen. The use of these additives improves wetting of mineral materials with bitumen due to the formation of an adsorption layer. Polar groups in this layer are orientated to the mineral surface, and hydrocarbon chains are included in the structure of bitumen matrix.

The main advantage of using such additives is reduction of the temperature and time required for the mixing process and homogeneous mixture. Furthermore, surfactants provide the formation of a monomolecular chemisorption layer at the interface 'mineral material – bitumen'. It significantly increases the adhesion between the components of the mixture [21-23].

One of the priority tasks for the construction industry is to speed up the process of erecting monolithic structures. Therefore, the focus is on increasing the flowability of concrete mixtures capable of self-compaction. Various ways to improve the flowability of cement mortars and high molecular weight compounds for construction have been developed. Particularly, in the 1960s and 1970s, polymers based on condensation products of formaldehyde with sulfated melamine and naphthalene were obtained and are still in use [24].



New types of polymeric surfactants (superplasticisers) based on simple polycarboxylate esters were developed at the end of the 20th century. Their effect on flowability depends on their polymer structure and the cement characteristics. Their polymer properties vary considerably with the high percentage of alumina in the cement. The number of carboxyl groups in the chain and the chain length itself also play an important role. It determines the amount of adsorbed polymer [25].

Nowadays, plasticisers based on polycarboxylates are the most effective industrial plasticisers among all water-soluble additives known in the construction industry. When added to freshly prepared concrete, they significantly change its rheological properties, sharply reducing the viscosity of cement mixtures and facilitating pouring even into compact or heavily hardened moulds. The high flowability of concrete ensures its filling of all parts of the mould.

The action of polycarboxylate superplasticisers is based on a combination of electrostatic and spatial effects. They are achieved due to hydrophobic polyester side chains of polycarboxylate molecule complex. This mechanism provides a water-soluble effect several times higher than for conventional superplasticisers. The advantages of using polycarboxylate superplasticisers are lower viscosity and low water consumption required for mixing concrete mixtures compared to superplasticisers based on naphthalene sulphonate, melamine sulphonate or lignosulphonate [26-32].

Use of polymeric surfactants as paint dispersants

Modern dispersants are substances added to suspensions to improve particle separation and prevent agglomeration or precipitation. They must fulfil rather stringent requirements. Surfactants based on polymers with multiple functional groups, such as polycarboxylates, have significant perspectives as pigment surface modifiers. Their use prevents sintering during drying, improves dispersibility, reduces the moisture content of aqueous pastes after filtration, and decreases polydispersity.

Pigmented materials are microheterogeneous colloidal systems. Their physical, chemical, and technical properties are primarily determined by the dispersion of pigments and fillers. These factors impact the rheological properties of pigment dispersions, their aggregation and kinetic stability, optical properties (e.g. hiding power, colour and tinting power), and the protective and mechanical properties of coatings.

Stabilisation is essential for pigmented materials and is ensured by the structural and mechanical characteristics of adsorption layers. They form spatial barriers preventing the particles from approaching the distance at which the forces of attraction become significant. This interaction reduces the surface energy reserves at active sites on the pigment surface. Key functions of dispersants include wetting, dispersing, and stabilisation. An effective dispersant molecule should include both hydrophilic and hydrophobic moieties [33, 34].

Polymeric surfactants used as dispersants for paints include:

- maleic acid anhydride copolymers [35];
- polymeric dispersants based on urethane and urea derivatives [36, 37];
- copolymers of styrene with amino groups [38, 39];
- copolymers with hydrophilic and hydrophobic acrylic fragments containing side carboxyl or amino groups [39];



- low molecular weight alkyd resins with an acid content of more than 30 mg KOH/g;
- low molecular weight polyester resins with high acid and hydroxyl content and their mixtures with ionic and non-ionic surfactants derived of fatty acids [34];
- soya lecithin [34];
- organometallic compounds capable of reacting at room temperature with oxygen-containing groups on the surface of pigments and functional groups, such as in epoxy resins [39].

Polymeric surfactants and rheological properties of pigment and filler dispersions

The viscosity of the pigment dispersion has a great impact on the dispersibility of pigments and fillers. It depends both on the fluidity of the medium itself and on the amount and type of dispersed phase.

For example, the study of the flow of dispersions with the inclusion of latex, pigments, and fillers [40] revealed the certain content of the solid phase, and gel network formation. However, the filler particles still continue to interact through the liquid interlayers [41]. An extremum is observed on the graph of the shear stress dependence at constant latex content [42]. It corresponds to the densest packing of particles. As the concentration of the solid phase (e.g. red iron oxide pigment based on goethite) exceeds a critical value, the composition lacks latex to form an adsorption layer on the pigment and filler particles. When the amount of dispersed phase in the system does not exceed the threshold value, latex gives stable adsorption layers. They ensure the stability of the system and viscosity constancy, fulfilling the function of a surfactant [40]. The study of the flow of a mixture of a non-ionogenic surfactant (e.g., OP-10) and vinyl chloride-butadiene latex combined with hydroxyethylcellulose already four decades ago [43] can be considered as another striking example. Typically, a protective material suitable for obtaining coatings on surfaces of any type and characterised by increased water resistance and durability was obtained after curing of such a composition. If the pigment is not iron oxides but zinc oxides, we can already talk about creating primers with anti-corrosion properties. The doping of styrene-acrylate latexes with NH_2 -groups, in turn, should be expected to impart antistatic properties [44, 45] to special coatings. This is especially important in the operation of certain types of technological equipment.

The introduction of small amount of polycarboxylate surfactants causes an increase in the viscosity of pigment pastes, and in some cases – a change in the nature of their flow. Moreover, these surfactants in the systems under study do not always demonstrate themselves as effective dispersants. The pigment surfaces are pre-modified in this case. Therefore, it is recommended to test the effect of such additives as polyol [46], albumin, and glycerin [47], as well as the effect of polyethylene glycol ethers (expected effect - strengthening of compositions and coatings), urotropine in the amount ≤ 5 wt% (expected effect – water-resistant composition) [48], polyisocyanate [49], and olypha-oxol (expected effect – increased adhesion to the surface of the building material) [50]. In general, to obtain stable mixtures using the tested surfactants we should use the relatively low concentration and include non-ionogenic compounds into the system [51, 52], (sulfated OP-10 (C-7), oxyethylated isoctylphenol, unsymmetrical block copolymer of ethylene, and propylene oxides (NBS-2)).



Conclusions

Hence, due to their specific properties, surfactants can be used as essential components for a wide range of applications.

Polymeric surfactants with a high content of carboxyl groups are recommended for use in the chemical industry, in particular, when modifying the surface of chromatic iron oxide pigments and fillers. They are used to improve the wettability and dispersibility, increase the strength and adhesion of colouring compositions, and obtain water-resistant coatings on their basis.

In construction, the concrete mobility index largely determines its ability to fill various forms and cavities when spreading under its own weight. Therefore, it is reasonable to use polymeric surfactants as superplasticisers of concrete mixtures. The resulting concrete samples are expected to have a low shrinkage.

References

1. **Neudachina L.K., Petrova Y.S.** Application of surfactants in analysis: [textbook]. Ekaterinburg: Izd-v Ural. un-ta, 2017. 76 p. (In Russian).
2. **Mansuraeva L.M.** Surface-active substances: properties and application // *Vestnik magistratury [Bulletin of Magistracy]*. 2022. No. 2-1. Pp. 30-35 (in Russian).
3. **Abramov A.A.** Surface-active substances: Properties and application. 2nd edition, revision and additions. L.: Khimiya, 1981. 304 p. (In Russian).
4. **Krysin M.Yu., Verezhnikov V.N., Germasheva I.I.** Colloidal chemistry of surfactants: textbook. SPb: Lan, 2015. 304 p. (In Russian).
5. **Voyutsky, S.S.** Course of colloid chemistry. Ed. 2nd, revision and supplement. M. : Khimiya, 1975. 512 p. (In Russian).
6. **Frolov, Yu.G.,** Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems: textbook for universities. M. : Alliance, 2004. 464 p. (In Russian).
7. **Holmberg K., Jansson B., Kronberg B., Lindman B.** Surfactants and polymers in aqueous solutions. M. : Binom. Laboratory of Knowledge, 2013.
8. **Shtykov S.N., Goryacheva I.Yu., Shtykova L.S.** Mitselly i mikroemul'sii v razdelenii i kontsentririvanii [Micelles and microemulsions in separation and concentration] // *Zhurn. analit. khimii [Zhurn. analytical chemistry]*. 2003. Vol. 58, no. 7. Pp. 732-733 (in Russian).
9. **Shtykov, S. N.** Surfactants in analysis: Progress and development trends // *Journal of Analytical Chemistry*. 2000. Vol. 55, No. 7. Pp. 608-614. DOI: 10.1007/BF02827992.
10. **Junquera E., Tardajos G., Aicart E.** Effect of the presence of beta-cyclodextrin on the micellization process of sodium dodecyl sulfate or sodium perfluorooctanoate in water // *Langmuir*. 1993. Vol. 9, no. 5. Pp. 1213-1219. DOI: 10.1021/la00029a0.
11. **Umlong I.M., Ismail K.** Micellization behaviour of sodium dodecyl sulfate in different electrolyte media // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. Vol. 299, no. 3. Pp. 8-14. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.11.010.
12. **Soniaa S.S., Panjabib S.H., Sastryaa N.V.** Effect of non-electrolyte additives on micellization and clouding behavior of silicone surfactant in aqueous solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. Vol. 377, no. 3. Pp. 205-211. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.12.048.
13. **Mohajeri Eh., Noudeh Gh.D.** Effect of temperature on the critical micelle concentration and micellization thermodynamic of nonionic surfactants: Polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters // *E-Journal of Chemistry*. 2012. V. 9, no. 4. Pp. 2268-2274. DOI: 10.1155/2012/961739.
14. **Friedrichsberg D.A.** Course of colloid chemistry. Textbook for universities. 2nd ed., rev. and ext. L. : Khimiya, 1984. 368 p. (In Russian).



15. **Akhmedov K.S.** Water-soluble polymers and their interaction with disperse systems. Tashkent: 'FAN', 1969. 250 p. (In Russian).
16. **Pletnev M.Yu.** Surface-active substances and compositions. Reference book. /Edited by M.Y. Pletnev. Moscow: LLC 'Firma Klavel', 2002. 768 p. (In Russian).
17. **Shchukin E.D., Pertsov A.V., Amelina E.A.** Colloidal chemistry: Textbook for universities and chemical engineering universities. 3rd ed., rev. and ext. M.: Vysh. shk., 2004. 445 p. (In Russian).
18. **Semchikov Yu.D.** High-molecular compounds: textbook for students of higher professional education institutions. 5th ed., st. M.: Izd. centre 'Academy', 2010. 368 p. (In Russian).
19. **Chernov A.A.** Regulirovanie gruppovogo uglevodorodnogo sostava gudronov – syr'ya neftekhimicheskikh protsessov [Regulation of group hydrocarbon composition of tar sands - feedstock of oil-technological processes] // *Neftepererabotka i neftekhimiya [Oil refining and petrochemistry]*. 2004. No. 10. Pp. 17-19. (In Russian).
20. **Shrubok A.O.** Okislennyye bitумы iz modifitsirovannogo syr'ya [Oxidised bitumen of modified raw materials] // *Tr. BGTU [Proceedings of BSTU]*. 2012, No. 4. Pp. 92-95.
21. **Fedulov A.A.** Application of surface-active substances (stabilisers) for improving the properties of cohesive soils in conditions of road construction: dissertation of Cand. of Tech. Sciences: 05.23.11 / Fedulov Andrey A. M., 2005. 165 p. (In Russian).
22. **Yakimovich I.V.** Asphalt concrete with adhesion additive DAD-1: dissertation of Cand. of Tech. Sciences: 05.23.05 / Igor Valentinovich Yakimovich. Belgorod, 2009. 178 p. (In Russian).
23. **Akhmadova Kh.Kh.** et al. Osnovnye sposoby modifikatsii bitumov razlichnymi dobavkami [Main ways of bitumen modification with different additives] // *Vestnik GGNTU. Tekhnicheskie nauki [Vestnik of GGNTU. Technical Sciences]*. Vol. XV. No. 3 (17). 2019. Pp. 42-57 (In Russian).
24. **Ramachadran V.S., Feldman R.F., Kollepari M. [et al.]** Additives in concrete: reference manual. Stroyizdat, 1988. 575 p. (In Russian).
25. **Schramm Laurier L., Stasiuk Elaine N., Marangoni D. Gerrard.** Surfactants and their applications // *Annu. Rep. Prog. Chem.* 2003. Vol. 99. Pp. 3–48. DOI: 10.1039/B208499F.
26. GOST 24211-2008. Additives for concrete and mortars. Publ. 01.01.2011. (In Russian).
27. Pat. RU 2360880. Superplasticiser of high initial strength / **Clemente Paolo, Ferrari Giorgio, Gamba Mariele, Pistolesi Carlo et al.** Publ. 10.07 2009.
28. Pat. RU 2390530. Additive to concrete and mortar / **Izumi Tatsuo, Zanders Karsten, Jansen-Bockting Marion, Dikti Stefan.** Publ. 10.06.2010.
29. **Ferrari L., Kaufmann J., Winnefeld F., Plank J.** Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions // *Cement and Concrete Research*. 41. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.010>.
30. **Agarwal S.K., Masood I., Malhotra S.K.** Compatibility of superplasticizers with different cements // *Constr. Build. Mater.* 2000. Vol. 14, No. 5. Pp. 253–259. DOI: 10.1016/S0950-0618(00)00025-8.
31. **Prince W., Espagne M., Aitcin P.-C.** Ettringite formation: a crucial step in cement superplasticizer compatibility // *Cem. Concr. Res.* 2003. Vol. 33, No. 5. Pp. 635–641.
32. **Nikinamubanzi P.-C., Aitcin P.-C.** Cement and superplasticizer combinations: compatibility and robustness // *Com. Concr. Agg.* 2004. Vol. 26, No. 2. Pp. 102–109. DOI: 10.1520/CCA12329.
33. **Brock T., Groteklaus M., Mischke P.** European Guide to Paint and Coatings. Moscow: Paint-Media Ltd., 2004. 548 p. (In Russian).
34. **Bielman J.** Additives for Coatings. Willey, VCN, 2001. P. 130.
35. **Grigoriev I.V., Miftakhov E.N., Mustafina S.A.** Matematicheskoe modelirovanie protsessa polimerizatsii stirola s maleinovym anhidridom [Mathematical modelling of the process of styrene polymerisation with maleic anhydride] // *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Technological University]*. 2015. Vol. 18, No. 15. Pp. 211-216 (in Russian).
36. **Staroverova O.S.** Epoxyether modification of polymeric materials for paint and varnish coatings: dissertation of Cand. of Chem. Sciences: 02.00.06 / Staroverova Olga Sergeevna. - Yaroslavl, 2014. - 118 p. (In Russian).
37. Pat. 0292702B1 Composition containing dispersed pigment / **Harunori G., Hisao K., Hiroyoshi K.** Publ. 23.12.85.

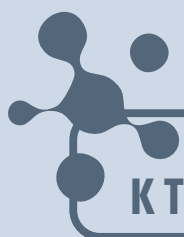


38. **Manerov E.V.** Influence of polymeric surfactants on formation and properties of polyether-melamine-formaldehyde compositions: dissertation of Cand. of Tech. Sciences: 02.00.06 / Evgeny Vladimirovich Manerov. Yaroslavl, 2012. 155 p. (In Russian).
39. **Shevchenko N.M.** Rheological and dispersing additives used in paint and varnish materials. M. : NIITEKHIM, 1990. 34 p. (In Russian).
40. **Leiko V.V., Stepanova N. A., Kupriyanov V. D., Korsakov V. G.** Rheological characteristics of barium titanate suspensions in butadiene-nitrile rubber solutions // *Kolloidnyj Zhurnal*. 1995. Vol. 57, No. 3. P. 364-367.
41. **Lipatov Yu.S.** Physico-chemical bases of polymer filling. M. : Nauka. 1991. 260 p. (In Russian).
42. **Baenkevich V.V., Lavrishev L.P., Tsyurupa N.N.** Reologicheskii sposob opredeleniya kriticheskoi kontsentratsii pigmenta [Rheological method of determining the critical concentration of pigment] // *LKM i ikh primenenie* [Paint and varnish materials and their application]. 1975. No. 3. Pp. 61-62 (in Russian).
43. Pat. 4347285 of USA / **Batdorf Vernon H.** Publ. 1982.
44. **Primachenko O.N., Pavlyuchenko V.N., Gagarina K.A. [et al.]** Antistaticheskie lateksnyye pokrytiya na osnove aminosoderzhashchikh sopolimerov [Antistatic latex coatings based on amine-containing copolymers] // *Zhurnal prikladnoi khimii [Journal of Applied Chemistry]*. 2000. Vol. 73, No. 10. Pp. 1713-1719 (in Russian).
45. **Primachenko O.N., Sorochinskaya O. V., Pavlyuchenko V. N. [et al.]** Compound latexes for antistatic coatings // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2002. Vol. 75, No. 10. P. 1705-1708. DOI: 10.1023/A:1022256624472.
46. Pat. 4737575 of USA / **Blount David H.** Publ. 1988.
47. **Grigoriev P.N., Matveev M.A.** Soluble glass. Moscow: Promstroizdat. 1956. 444 p. (In Russian).
48. **Panov V.P., Elkhova N.N., Strelkov V.P., Vakhterov G.N.** Copyright certificate 1158539 USSR // *Bul.* 1985. No. 20 (in Russian).
49. **Pavlov V.I., Zbanatsky N.L., Veselovsky N.A.** Vliyanie silikatnogo modulya zhidkogo stekla na prochnost' otverzhdennykh kompozitsii poliizotsianata [Influence of silicate module of liquid glass on the strength of cured polyisocyanate compositions] // *Plastmassy [Plastics]*. 1988. Issue. 10. Pp. 15-17 (in Russian).
50. **Maistrenko A.A., Glukhovskiy V.D., Runova R.F., Staroselsky S.Y., Kavalerova E.S.** Copyright certificate 1257080 USSR // *Bul.* 1986. No. 34. (In Russian).
51. **Albertinsky G.L., Delgadillo H.E., Agafonov G.I., Verkholtantsev V.V.** Vliyanie PAV na svoistva vodnykh rastvorov silikatov shchelochnykh metallov [Effect of surfactants on the properties of aqueous solutions of alkali metal silicates] / *LKM i ikh primenenie [Paint and varnish materials and their application]*. 1988. No. 2. Pp. 13-15 (in Russian).
52. **Albertinsky L.G., Delgadillo H.E., Agafonov G.I., Verkholtantsev V.V.** Vliyanie PAV na nekotorye svoistva zhidkikh stekol [Influence of surfactants on some properties of liquid glasses] / *LKM i ikh primenenie [Paint and varnish materials and their application]*. 1988. No. 5. Pp. 17-18 (in Russian).

Received 16.11.2024

Approved after reviewing

Accepted



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 5, ВЫПУСК 4, 2024