

ISSN 2782-1900



ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ

ШАГ
ЗА
ШАГОМ

ТОМ 6
ВЫПУСК

3

2025

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

**Том 6
Выпуск 3**

Ярославль 2025

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:

Ж.В. ЧИРКОВА (д-р хим. наук, проф., 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)

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:

Е.С. Макарова, Ж.В. Чиркова

Английский перевод:

Л.А. Тюкина

Компьютерная вёрстка:

А.С. Фролов

Корректор:

Е.С. Макарова

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 6
Issue 3**

Yaroslavl 2025

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:	Zh.V. CHIRKOVA (Doctor of Chemical Sciences, Professor, 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) 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:	E.S. Makarova, Zh.V. Chirkova
English translation:	L.A. Tyukina
Computer layout:	A.S. Frolov
Proofreader:	E.S. Makarova
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

- Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Красильников В.Н., Конюкова А.В.*
8 Методы ТГ, ДСК и синхротронного анализа в решении задачи повышения реакционной способности металлических горючих на основе алюминия
- Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Krasilnikov V.N., Konyukova A.V.*
39 Methods of TG, DSC, and synchrotron analysis for enhancing the reactivity of aluminum-based metallic fuels
- Ануфриева Г.Б., Комина А.А., Терешко А.Е.*
67 Синтез черного магнитного железоксидного пигмента и исследование его свойств
- Поленов Ю.В., Егорова Е.В.*
75 Кинетика и стехиометрический механизм реакции взаимодействия хлорида никеля с дитионитом натрия
- Ковалев Р.Ю., Никитин А.П.*
83 Влияние термоокисления и нагрева электродных каменноугольных пеков на выход карбонизата
- Шубина А.А., Орлова Т.Н., Орлов В.Ю.*
91 Синтез и исследование биологической активности спирокарбона и его комплексов с катионами ряда переходных элементов
- Варфоломеева В.А., Шестаков А.С., Самотина И.Ю., Бунина В.Р., Ремхо В.В.*
106 Серебросодержащий нанокompозит на основе гуаровой камеди как катализатор восстановления 4-нитрофенола
- Андреевская Н.В., Поляков Б.В., Алексеева Е.С., Власов В.В.*
115 Получение простых эфиров на основе β дигидроксильных производных ферроцена



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 120 *Anufrieva G.B., Komina A.A., Tereshko A.E.*
On the synthesis and properties of black magnetic iron oxide pigments
- Polenov Yu.V., Egorova E.V.*
127 Kinetics and stoichiometric mechanism of the reaction of nickel chloride with sodium dithionite
- Kovalev R.Yu., Nikitin A.P.*
134 Impact of thermo-oxidative treatment and heating on carbonisation yield in electrode-grade coal pitches
- Shubina A.A., Orlova T.N., Orlov V.Yu.* Synthesis and study of the biological activity
142 of spirocarbon and its complexes with cations of transition elements
- Varfolomeeva V.A., Shestakov A.S., Samotina I.Yu., Bunina V.R., Remkho V.V.*
155 Silver-containing nanocomposite based on guar gum as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol
- Andrievskaya N. V., Poliakov B. V., Alekseeva E. S., Vlasov V. V.*
163 Synthesis of simple ethers based on β -dihydroxy ferrocene derivatives



Обзорная статья

УДК 546.62:539.26:548.73

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-8-38

МЕТОДЫ ТГ, ДСК И СИНХРОТРОННОГО АНАЛИЗА В РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

В. Г. Шевченко*, Д. А. Еселевич, В. Н. Красильников, А. В. Конюкова

Владимир Григорьевич Шевченко, д-р. хим. наук; Данил Александрович Еселевич, канд. хим. наук; Владимир Николаевич Красильников, д-р. хим. наук; Алла Вячеславовна Конюкова, без уч. ст. Институт химии твердого тела УрО РАН, 620077, Екатеринбург, Первомайская, 91, Россия, shevchenko@ihim.uran.ru, diablohulk@gmail.com, kras@ihim.uran.ru, alla.konyukova.5656@mail.ru

Ключевые слова:

ванадийсодержащий гидрогель, активация и полнота окисления, алюминий, порошки, программируемый нагрев

Аннотация. В настоящей работе показаны возможности термического и рентгеновского фазового анализа продуктов взаимодействия при разработке способов модификации порошков на основе алюминия и поиске оптимальных режимов синтеза новых металлических горючих для смесевых энергетических систем различного назначения. Оценена важность и полезность использования комплекса рассмотренных методов для выбора состава и условий синтеза перспективных материалов.

Для цитирования:

Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Красильников В.Н., Конюкова А.В. Методы ТГ, ДСК и синхротронного анализа в решении задачи повышения реакционной способности металлических горючих на основе алюминия // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 8-38. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

В основе выбора металлических горючих для энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения лежат удельные характеристики тепловыделения при сгорании металлов [1]. Среди металлов наибольший интерес представляют Be, Li, B, Al, Mg, удельная теплота сгорания которых приведена в таблице [2]. Бериллий и продукты его взаимодействия весьма токсичны. Литий неустойчив в условиях хранения и эксплуатации. Наиболее широкое применение нашли порошки Al, Mg, B. Однако, проблема эффективного использования металлических горючих, их энергетического потенциала, с целью повышения эффективности ЭКС различного назначения, в полной мере не решена до настоящего времени. В этом можно убедиться, знакомясь с обзорными работами последних лет, в которых обсуждаются пути модификации порошков алюминия [3-6]. Логичным и эффективным методом повышения реакционной активности представляется уменьшение размера частиц. Так, наноразмерные порошки алюминия обладают очень высокой реакционной способностью [3]. Однако их



применение в смесевых составах твердого топлива сталкивается с трудностями совмещения с горюче-связующими, их стабильностью в условиях хранения, потерями активного металла в технологических процессах приготовления. В связи с этим, наиболее широкое применение нашли порошки алюминия микронных размеров, с содержанием активного металла максимально возможным в процессе получения сферических частиц методом распыления расплава [7]. При этом стоимость таких порошков в десятки раз ниже, чем, например, Al марки «Alex», размер частиц которого около 120-160 нм [8].

На основании результатов исследований, полученных методами термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и фазового анализа продуктов окисления на характерных участках нагревания [9], картина взаимодействия микроразмерных порошков Al представлена на рис. 1.

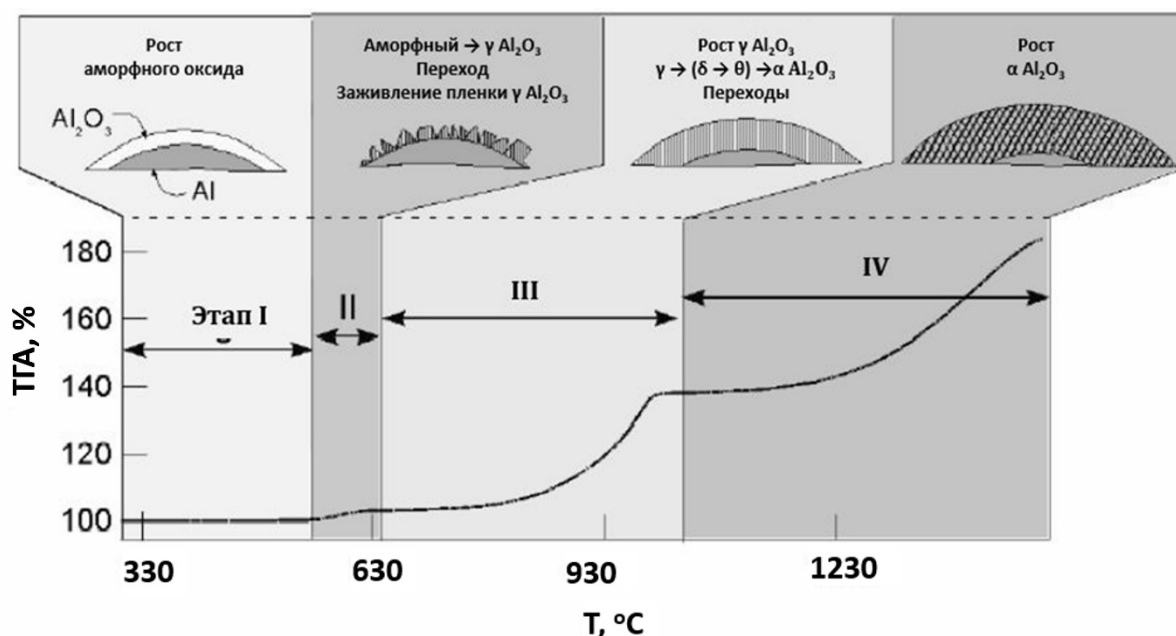


Рис. 1. Схема окисления частиц алюминия [9].

Видно (рис. 1), что в условиях программируемого нагрева на воздухе можно выделить температурные интервалы, которые соответствуют ускорению и торможению процесса взаимодействия. В этих интервалах меняется агрегатное состояние Al (плавление), происходят превращения в оксидном слое на поверхности частиц. Он из аморфного (состояния) переходит в γ - и α -форму Al_2O_3 с ростом температуры окислительной среды. Формирование каждой из кристаллических фаз на поверхности дисперсного алюминия обеспечивает доставку кислорода в зону химического взаимодействия. Это связано с нарушением сплошности защитного слоя, вызванным напряжениями, возникающими в результате изменения кристаллической структуры продуктов окисления [9]. Низкая температура плавления алюминия и напряжения, возникающие в процессе плавления из-за разницы коэффициентов термического расширения Al и Al_2O_3 , приводят к разрыву защитной пленки, что обеспечивает транспорт окислителя, но одновременно приводит к агломерации частиц за счет появления жидкого алюминия.



Таким образом, особенности фазообразования при нагреве дисперсного алюминия в окислительной среде отражают характер проблем использования энергетических возможностей Al в качестве металлического горючего в конденсированных системах различного назначения. Они связаны с укрупнением частиц в момент появления жидкого Al и высокими защитными характеристиками оксида Al_2O_3 , формирующегося на поверхности частиц. Следовательно, для ускорения окисления необходимо воздействовать на свойства продуктов, образующихся в ходе нагрева в окислительной среде.

В монографии [10], на основе анализа фундаментальных физико-химических свойств расплавов Al с редкоземельными элементами (РЗЭ) и особенностей окисления порошков, полученных из них методом распыления, установлено, что на свойства поверхности частиц можно воздействовать, учитывая реакцию и поверхностную активность легирующих элементов, вводимых в алюминиевый расплав. За счет процессов адсорбции в поверхностных слоях происходит концентрирование поверхностно-активного металла, что при малой его концентрации в объеме частиц приводит к увеличению концентрации в поверхности. Это увеличение связано с разностью поверхностного натяжения алюминия и легирующей добавки и тем выше, чем больше эта разница [11]. При этом вторым фактором, оказывающим воздействие на реакцию окисления порошков сплавов, является активность окисления самой легирующей добавки. Работы в этом направлении позволили автору [11] разработать схему механизмов процесса окисления частиц Al, легированных активными элементами. На рис. 2 представлена эта схема, из которой следует, что усложнение процесса фазообразования на поверхности частиц порошков сплавов способствует ускорению окисления алюминиевой матрицы.

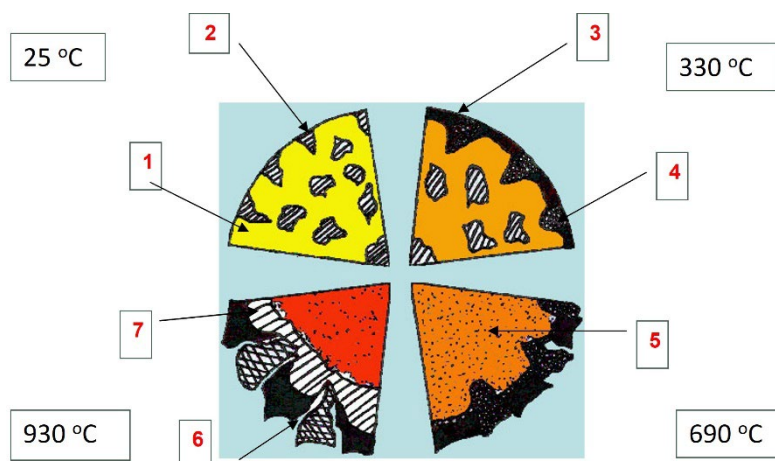


Рис. 2. Структура частицы и оксидной пленки на ее поверхности, меняющейся в процессе нагрева: 1) твердый раствор; 2) интерметаллид; 3) Al_2O_3 ; 4) Al_2O_3 , R_2O_3 , RAlO_3 ; 5) расплав; 6) RAlO_3 ; 7) Al_2O_3 . (R- редкоземельный элемент)

Для получения этого результата потребовались десятки лет работы по анализу концентрации легирующих элементов на поверхности частиц методами Оже-электронной (ОЖЭ) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии, химического и рентгеновского фазового анализа продуктов взаимодействия после



нагрева до различных температур, электронной микроскопии и изменения удельной поверхности порошков.

Другим способом модифицирования дисперсного алюминия, обеспечивающим воздействие на свойства продуктов взаимодействия на поверхность окисляющихся частиц Al, является использование оксидов переходных металлов. В работе [12] показано, что их положительная роль связана с протеканием термитного взаимодействия с алюминием и возможностью доставки кислорода непосредственно в зону реакции на поверхности окисляющихся частиц. Однако, использование смесей порошков Al с порошками оксидов в процессе изготовления энергетических систем приводит к потере непосредственного контакта между частицами. В связи с этим были разработаны методы, обеспечивающие нанесение оксидантов непосредственно на поверхность частиц [13, 14].

Развитие методов *in situ* исследований гетерогенных реакций в ходе нагрева в газовых средах позволило значительно ускорить получение информации о процессах, определяющих динамику фазообразования и кинетику окисления металлов и сплавов. В институте ядерной физики СО РАН, совместно с сотрудниками института химии твердого тела и механохимии (г. Новосибирск), на базе источника синхротронного излучения были реализованы возможности исследования процессов фазообразования, протекающих непосредственно в ходе программируемого нагрева в газовых средах.

В настоящей работе приведен обзор результатов изучения окисления порошков алюминия, его сплавов с Са и Ва, полученных методом распыления расплавов, а также дисперсного Al, поверхность которого модифицирована соединениями переходных металлов в виде соответствующих гелей, нанесенных на частицы. Методами ТГ, ДСК и синхротронного рентгеновского фазового анализа непосредственно в ходе программируемого нагрева в воздушной среде получены данные о динамике фазообразования и причинах протекания физико-химических процессов взаимодействия в глубине и на поверхности частиц. Оценены эффективность комплекса использованных экспериментальных методов для обоснования выбора путей активизации окисления металлических горючих на основе алюминия.

Целью работы является оценка потенциала использования экспериментальных методов, позволяющих получить информацию о реакционной активности и динамике фазообразования непосредственно в ходе процессов окисления и горения металлических горючих.

Методика эксперимента и материалы

ТГ/ДСК анализы чистого и легированного Al проведены на термоанализаторе NETZSHST STA 449 F3 Jupiter с использованием тонкостенных алундовых тиглей при исходной массе образца около 15 мг. Нагрев осуществлялся от 25 до 1200 °С со скоростью 10 °С/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздушным потоком (20% O₂ + 80% N₂) со скоростью 50 мл/мин.

На аналитическом сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) и JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором



(EDX) была изучена морфология частиц легированного алюминия. Химический (элементный) анализ на содержание использованных модификаторов выполнен методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48. Удельную площадь поверхности порошков оценивали методом низкотемпературной десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Размер частиц и распределение по размерам определяли на лазерном анализаторе «Horiba LA 950» (Horiba, Japan) методом лазерной гранулометрии.

Исследования особенностей фазообразования проводились с использованием источника СИ на станциях «Дифрактометрия при высоких давлениях» и «Прецизионная дифрактометрия», смонтированных на четвертом и шестом канале вывода СИ накопителя электронов ВЭПП-3 (ЦКП «СЦСТИ», ИЯФ СО РАН) [15, 16]. Для проведения высокотемпературных исследований использовалась камера-реактор XRK-900 (Anton Paar, Австрия). Подача газовой смеси осуществлялась с помощью системы контроллеров потока газа SmartTrak 50 (Sierra, США), при этом проводился контроль продуктов реакции квадрупольным масс-спектрометром (SRS UGA100, США). Нагрев образца объемом около $0,15 \text{ см}^3$ осуществлялся со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, при этом скорость подачи газовой смеси составляла $50 \text{ мл}/\text{мин}$. Для фазового анализа использовалась порошковая база данных ICDD PDF-2 [17]. Количественный фазовый анализ и уточнение параметров кристаллической решетки были выполнены методом Ритвельда с использованием программы MAUD [18].

Основная часть

Синтез сплавов Al-Ca, Ba и порошков на их основе

Среди наиболее распространенных методов, таких как восстановление оксидов металлов, гидрометаллургические и карбонильный методы, электролиз водных растворов и солевых расплавов, механическое измельчение, следует выделить диспергирование расплавов. Этот метод имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими промышленными способами, в числе которых сравнительно малые энергозатраты, высокая производительность и технологичность процесса, широкие возможности его автоматизации и экологическая чистота [17]. Распыление особенно эффективно при получении порошков многокомпонентных сплавов, поскольку обеспечивает объемную равномерность химического состава, оптимальную форму частиц. Это связано с перегревом расплава перед диспергированием, приводящим к высокой степени его однородности на атомарном уровне вследствие полного разрушения наследственной структуры твердого состояния и интенсивного перемешивания, а также кристаллизации частиц с высокими скоростями охлаждения (от $10 \dots 10^2$ до $10^5 \dots 10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{сек}$). Изменение скорости охлаждения в широком интервале позволяет воздействовать на микроструктуру и получать частицы с различной величиной зерна, лишенные таких дефектов, как неоднородность распределения легирующих компонентов по объему, управлять размером частиц [18].

Форму частиц распыленных порошков можно видоизменять от идеально сферической до совершенно неправильной, регулируя температуру процесса



распыления между распадом жидкого металла и затвердеванием капли [19]. Все эти факторы позволяют назвать наиболее перспективным методом получения высококачественных металлических порошков именно диспергирование расплавов. В случаях, когда окисление порошка недопустимо или требуется высокая плотность и сферическая форма частиц, применяют распыление нейтральными или инертными газами (азотом или аргоном), что исключает необходимость последующего восстановительного отжига [20].

Порошки сплавов алюминия с Са и Ва и исходного Al были получены на установке ООО «Распылительные системы и технологии» УР-16-300-0.6-У4, схема которой представлена на рис. 3.

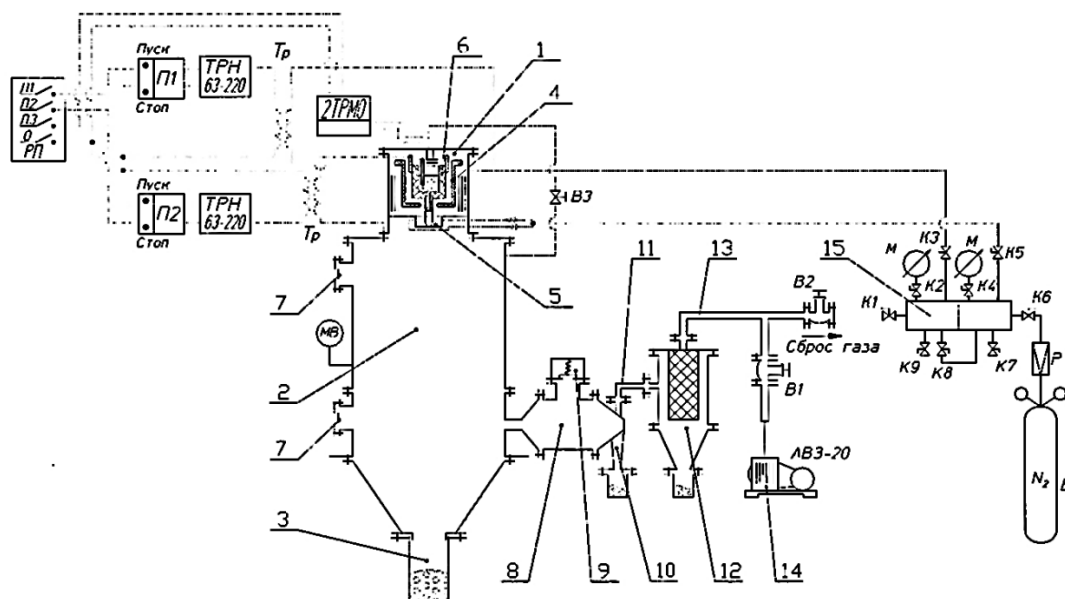


Рис. 3. Схема установки для производства порошка сплава алюминия распылением расплава азота:

1) плавильная печь; 2) камера распыления; 3) сборник порошка; 4) нагреватель; 5) распылительная форсунка; 6) тигель; 7) смотровое окно; 8) циклон; 9) предохранительный клапан; 10) сборник циклона; 11) металлопровод; 12) фильтр; 13) турбогазодувка; 14) форвакуумный насос; 15) газовая рампа; тиристорный регулятор напряжения (ТРН 1.2) для регулирования мощности нагревателя печи и металлопровода.

Температурные режимы распыления основывались на диаграммах состояния Al-Ca, Ba, которые приведены в следующем разделе. Легирование проводили лигатурами составов интерметаллических соединений наиболее богатых алюминием. Перед введением в жидкий алюминий интерметаллиды измельчали до размера частиц не более нескольких десятков микрометров. Измельчение хрупких интерметаллических соединений позволяет сократить время гомогенизации расплава до начала распыления и снизить температуру его перегрева относительно температуры плавления алюминия.

Са и Ва и диаграммы состояния двойных систем на основе алюминия

Как отмечалось выше, для ускорения процесса окисления порошков на основе алюминия легирующий элемент, вводимый в расплав Al, должен обладать высокой способностью к окислению и поверхностной активностью по отношению к алюминию в



жидком состоянии. В качестве таких элементов были использованы Са и Ва. Кальций обладает большой химической активностью по отношению к кислороду. На воздухе он окисляется медленнее щелочных металлов, так как окисная пленка на нем менее проницаема для кислорода. При нагревании кальций сгорает с выделением очень большого количества теплоты [21]:



Поверхностное натяжение кальция составляет 361 мДж/м² [10], что близко или даже ниже поверхностного натяжения наиболее поверхностно-активных из ряда РЗМ европия и иттербия [10].

На диаграммах состояния Al-Ca (рис. 4) в области, богатой алюминием, имеются интерметаллические соединения, характерные и для редкоземельных элементов. Так, Al₄Ca образуется по перетектической реакции при температуре 700 °С, а интерметаллид Al₂Ca, образующийся конгруэнтно, плавится при 1080 °С [22]. Эвтектика, богатая алюминием, определена при температуре 615 °С и содержании 5,3 ат.% Са, растворимость Са при этой температуре составляет ~ 0,4 ат. %.

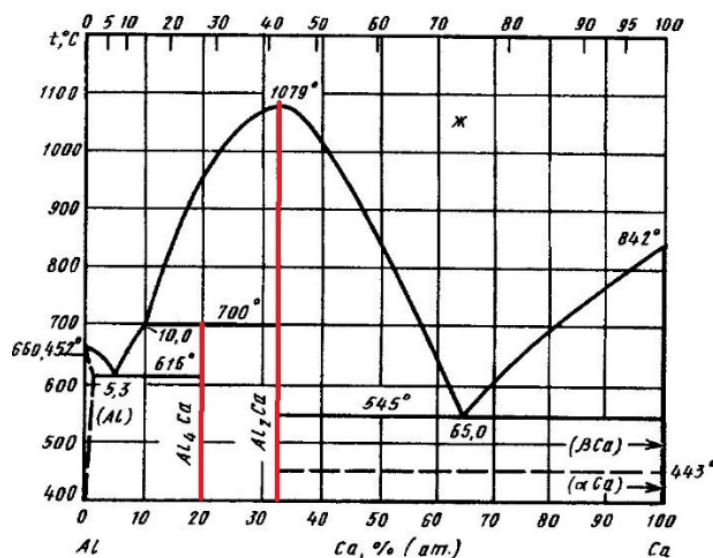


Рис. 4. Диаграмма состояния Al-Ca.

Барий химически активнее кальция. Металлический барий хранят в герметичных сосудах под петролевым эфиром или парафиновым маслом. На воздухе металлический барий теряет блеск, покрывается коричневатой-желтой, а затем серой пленкой окиси и нитрида:



Металлический барий применяется для металлотермического восстановления большинства металлов, в том числе алюминия [23].

На диаграмме состояния Al-Ba [22], как и в системах Al-РЗМ, имеется три соединения. Наиболее богатым алюминием является Al₄Ba, плавящееся конгруэнтно при температуре 1105 °С (рис. 5).

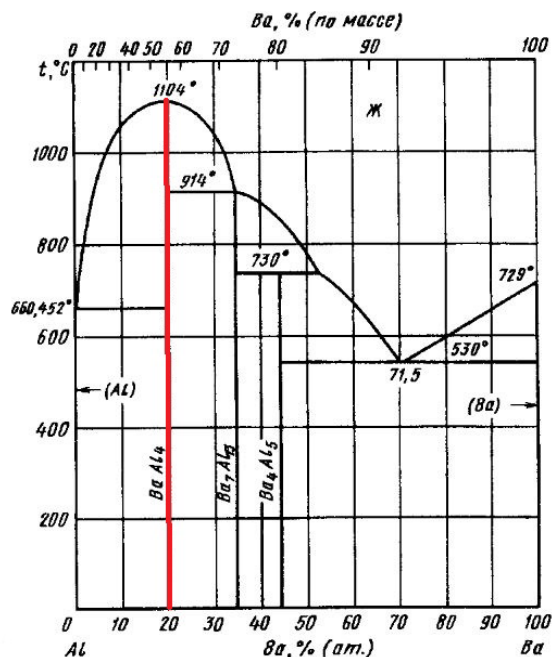


Рис. 5. Диаграмма состояния Al-Ba.

Ранее в работе [24] установлено, что интерметаллиды, находящиеся в структуре сплавов на основе алюминия, играют ведущую роль в процессе окисления порошков, поскольку обладают более высокой реакционной активностью по отношению к кислороду воздуха, чем алюминий. При переходе сплавов в жидкое состояние поверхность металлического ядра обогащается поверхностно-активной добавкой, которая присутствует там в виде упорядоченных микрогруппировок, соответствующих наиболее устойчивому интерметаллиду [25]. Исходя из этого и учитывая результаты работы [26], можно считать, что в системе Al-Ba поверхность частиц будет обогащена Ba, за счет концентрирования на ней интерметаллических группировок состава Al_4Ba . Такая же тенденция ожидается для системы Al-Ca, где на поверхности частиц будет сосредоточение интерметаллических группировок в виде Al_4Ca и Al_2Ca .

На рис. 6 приведены микроизображения порошков сплавов алюминия с Ca и Ba. Оба порошка имеют форму близкую к сферической.

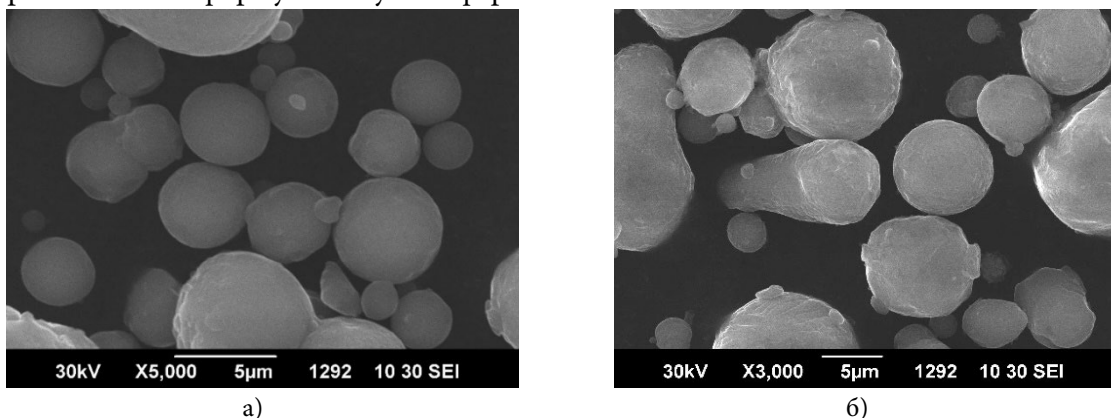


Рис. 6. Микрофотография порошка сплавов Al-Ca (а) и Al-Ba (б).

По данным химического анализа, содержание Ca в порошке составляет около 0,88 ат.%, Ba – 0,26 ат.%. По данным РФЭС [27, 28], концентрация кальция на



поверхности составляет 34 ат.%. Частицы порошка сплава с барием содержат ~ 13 ат.%. Величина удельной поверхности порошка, содержащего Са равна 0,2 м²/г, сплава с Ва – 0,47 м²/г. Средний размер частиц 11 и 5 мкм, соответственно.

Таким образом были получены порошки на основе алюминия, содержащие реакционно- и поверхностно-активные металлы (Са и Ва) в количестве 1,3 масс.%, исходя из количества лигатуры, введенной в расплав Al перед получением порошков.

Методы получения модификаторов окисления порошков на основе алюминия и способы их нанесения на поверхность частиц

Для обеспечения тесного контакта модификаторов поверхности частиц алюминия с целью повышения реакционной активности были разработаны способы получения соединений оксидов переходных металлов, которые в форме гелей наносились на поверхность, проникая в ее естественный рельеф, формирующийся в процессе кристаллизации при распылении расплава. После тщательного перемешивания и соответствующей термообработки формировался композиционный порошок с дополнительной оболочкой из оксида переходного металла. В качестве примера ниже приведены два разработанных метода модифицирования Al оксидами V₂O₅ и Fe₂O₃.

Модифицирование V₂O₅

Метод основан на термоллизе V₂O₅ путем выливания его расплава в интенсивно перемешиваемую дистиллированную воду. В этом случае происходит формирование гидрогеля V₂O₅·nH₂O мгновенно при контакте расплава с холодной водой. При этом практически весь ванадий в геле находится в пятивалентном состоянии. Содержание ванадия в геле можно регулировать путем упаривания, вплоть до пастообразного и даже твердого состояния, то есть до образования ксерогелей с минимальным содержанием воды особой структуры [13, 29]. Гель может наноситься с использованием вакуумной фильтрации или, в случае пастообразного состояния, смешением компонентов.

По данным сканирующей электронной микроскопии пропитка гелем V₂O₅ не приводит к изменению формы частиц исходного порошка Al (рис. 7). Адсорбционные измерения показали увеличение удельной поверхности, а пропускание порошка через воронку Холла – значительное повышение сыпучести [29].

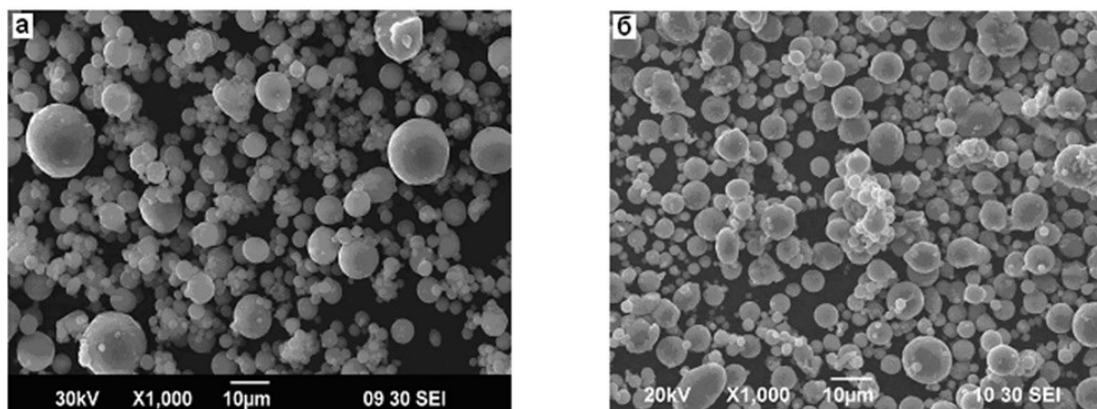


Рис. 7. Морфология частиц Al: а) исходный; б) модифицированный V₂O₅·nH₂O.



Модифицирование формиатом железа

Модифицирование проводили согласно запатентованной методике [30] путем смешения порошка металла с гелем основного формиата железа (II) состава $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$, для получения которого была использована методика, основанная на взаимодействии нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) с разбавленной муравьиной кислотой при слабом нагревании. Раствор выдерживали при 80 °С до прекращения выделения газообразных продуктов и затем выпаривали при той же температуре до образования объемного оранжевого осадка основного формиата железа, который отделяли от маточного раствора вакуумной фильтрацией и сушили на воздухе при 50 °С в течение 1 ч. Для приготовления модифицированного порошка алюминия необходимое количество $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ растворяли в дистиллированной воде при 80 °С и охлаждали до комнатной температуры. После этого смешивали с порошком Al в фарфоровой чашке. Для удаления воды и разложения формиата железа образец просушивали при 100 °С в течение 0,5 ч и затем прокаливали при 350 °С в течение 1 ч. Температура прокаливания была выбрана на основании данных термического анализа, согласно которым при нагревании на воздухе разложение $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ протекает экзотермично в один этап.

После модифицирования поверхности порошка алюминия оксидом железа в количестве 2 масс.% в пересчете на металл поверхность частиц становится более шероховатой (рис. 8).

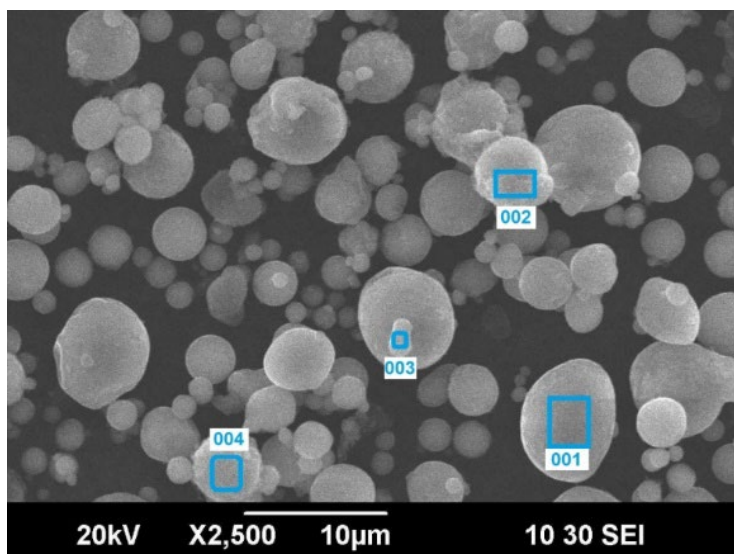


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка Al, модифицированного Fe_2O_3 .

Локальный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) подтверждает наличие Fe_2O_3 на поверхности частиц, а содержание Fe в образце близко к расчетному.

Результаты изучения окисления порошков на основе алюминия, полученного методами ТГ и ДСК

На рис. 9 представлены результаты исследования окисления порошка алюминия, полученного распылением расплава [27].

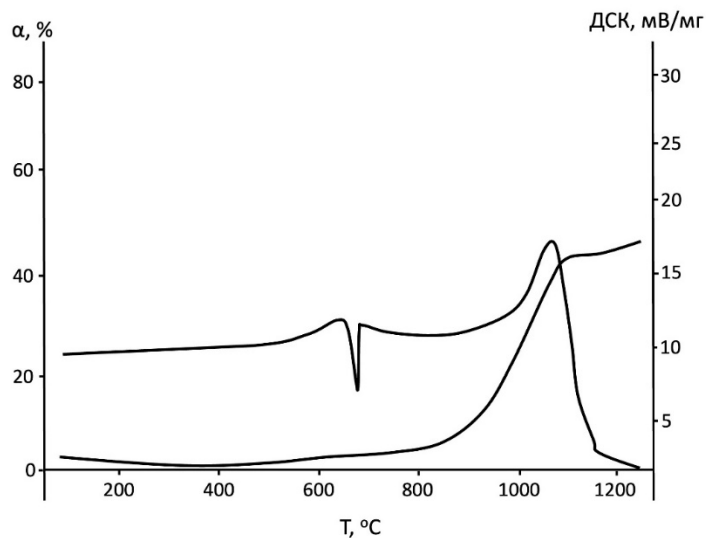


Рис. 9. Кривые ТГ и ДСК исходного алюминия.

На начальном этапе взаимодействия (550-700 °С) наблюдается экзотермический эффект, который связан с нарушением защитных свойств оксида алюминия на поверхности частиц за счет перехода аморфного Al_2O_3 в кристаллическую γ -форму и эндотермический эффект плавления образца Al . Выше температуры плавления в исследуемых режимах нагрева на кривой ДСК появляется единственный максимум при температуре около 1060 °С. Удельная теплота, выделяющаяся в результате окисления, составляет 1840 Дж/г, а полнота окисления составляет около 41%.

Для сплава Al-Ca (рис. 10) характерна более сложная картина тепловыделения на участке активного окисления [27].

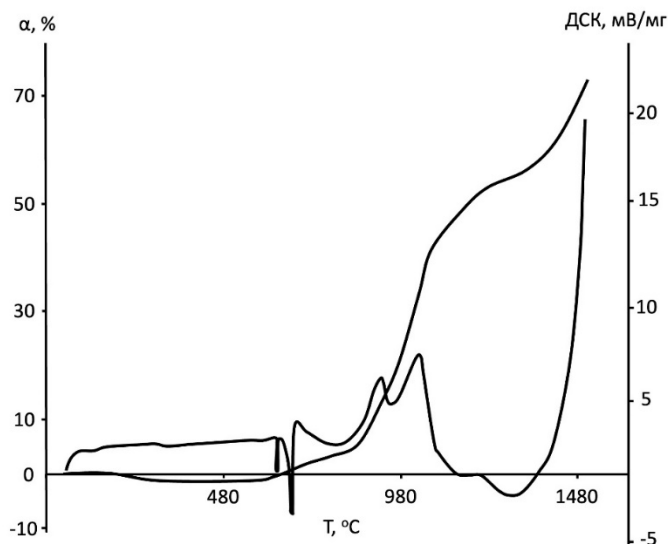


Рис. 10. Кривые ТГ и ДСК сплава Al-Ca .

В этом случае на кривой ДСК наблюдается два максимума: первый – около 920 °С, а второй – при температуре приблизительно 1030 °С. При этом удельная теплота составляет 2104 Дж/г, а с учетом теплоты в районе первого максимума – 686 Дж/г, практически совпадающего с температурой плавления сплава. Степень превращения составляет около 73%, что свидетельствует об увеличении активности окисления.



В случае порошка сплава Al-Ba [28] сразу после плавления окисление ускоряется и на кривой ДСК фиксируется экзотермический эффект, площадь которого соответствует 265 Дж/г (рис. 11).

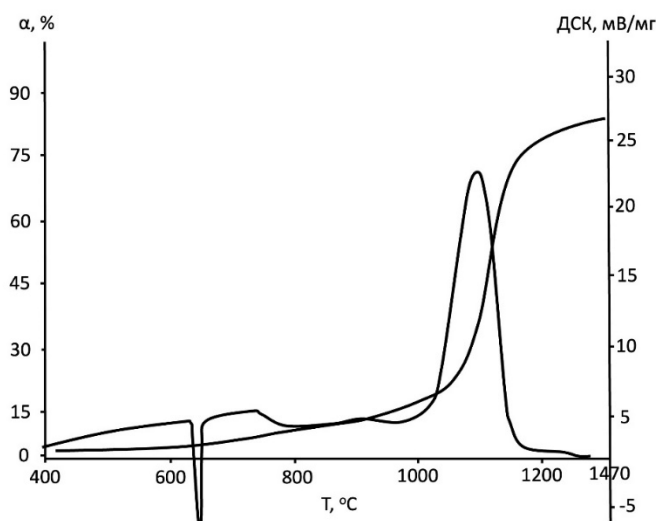


Рис. 11. Кривые ТГ и ДСК сплава Al-Ba.

За ним следует второй участок ускорения окисления с максимумом тепловыделения при 1110 °С. Удельное тепловыделение при этом возрастает до 9026 Дж/г. Суммарное выделение тепла за период нагрева образца до максимальной температуры более чем в 8 раз выше, чем для чистого (исходного) порошка алюминия. Степень превращения при этом около 85%.

На рис. 12 приведены кривые ТГ и ДСК порошка Al, модифицированного нанесением на его поверхность геля на основе V_2O_5 . Для удобства сравнения полученного порошка представлены также данные по исходному алюминию, не подвергнутому модификации.

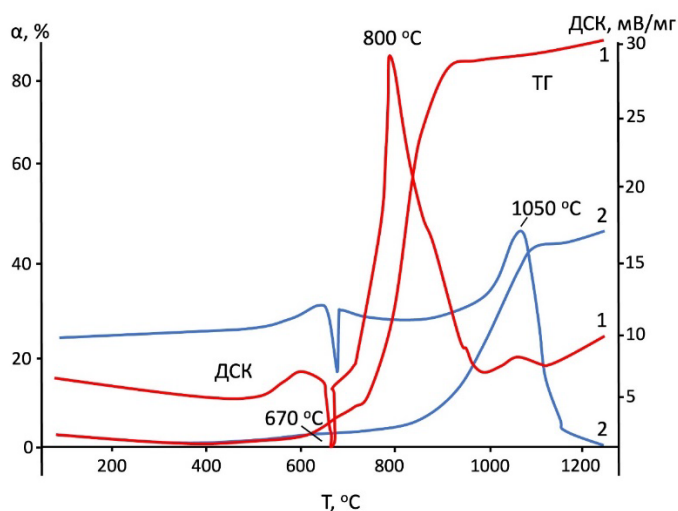


Рис. 12. Кривые ТГ и ДСК: 1 – Al, модифицированный гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при концентрации ванадия 0,78 масс.%; 2 – исходный алюминий.

Процесс окисления порошка в этом случае начинается уже при температурах около 500 °С, что ниже точек плавления Al (660 °С) и V_2O_5 (678 °С). Кривая ДСК при концентрации ванадия металлического 0,78 масс.%, имеет экзотермический эффект с



максимумом при 800 °С, что на 250 °С ниже, чем у исходного порошка алюминия. Степень превращения при температуре 1000 °С более 80%, в то время как не модифицированный порошок алюминия при данной температуре окислился приблизительно на 20%.

По своей реакционной активности, в процессе нагрева на воздухе, представленный состав не уступает и даже превосходит порошок «Alex», полученный методом взрыва алюминиевой проволоки. Степень превращения порошка «Alex» при температуре 1000 °С составляет 69% [8].

Наряду с оценкой реакционной активности разрабатываемых модифицированных порошков металлических горючих, данные по термогравиметрии и сканирующей калориметрии позволяют оптимизировать поиск новых модификаторов и условий их нанесения на поверхность порошков. Известно, что использование добавок [31-33] оксидов WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , I_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO , являющихся сильными окислителями и направляющими реакции на поверхности по термитному типу, активизируют сгорание алюминия. Однако практический интерес представляют те модификаторы, которые могут быть совмещены с порошками металлов в гелеобразном состоянии, обеспечивая тесный контакт с их поверхностью, что важно в процессе получения смесевых композиций энергетических систем.

С этой целью был осуществлен поиск модификаторов из ряда формиатов марганца, железа, кобальта и никеля, осуществлен их синтез и исследовано влияние на реакционную активность порошка алюминия [34]. Сами формиаты были исследованы на термоанализаторе при нагреве до 400 °С в воздушной среде. На рис. 13 представлены кривые ТГ и ДСК формиатов Mn , Fe , Co , Ni . Полученные результаты были использованы при выборе условий формирования покрытий на поверхности порошков алюминия.

В зависимости от температурных режимов и газовой среды, в которой производится модифицирование, на поверхности частиц можно сформировать оксидное или металлическое покрытие.

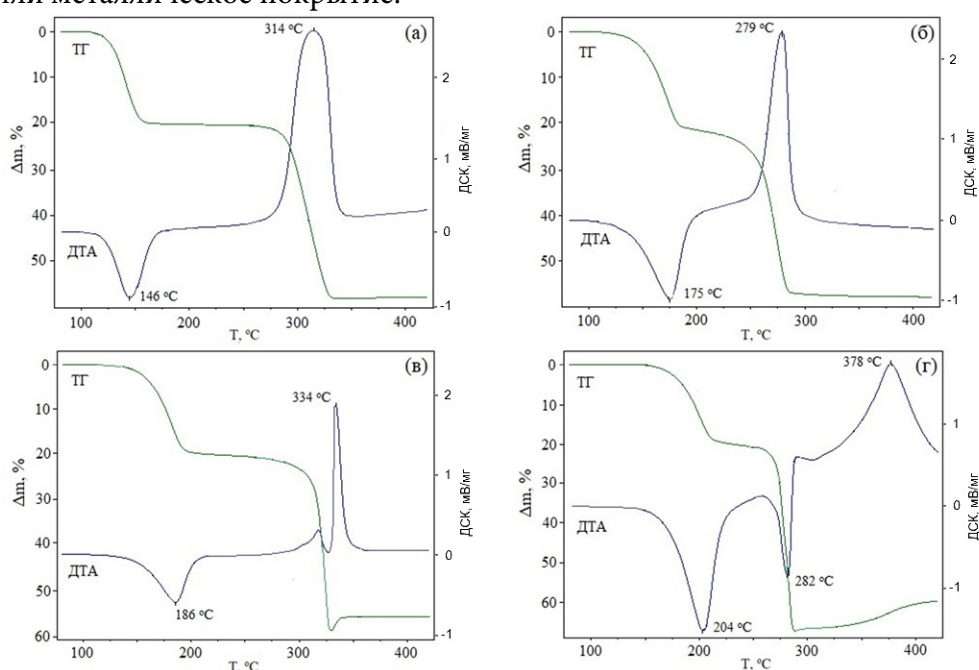


Рис. 13. Кривые ТГ и ДСК $\text{M}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Mn}$ (а), Fe (б), Co (в), Ni (г).



В качестве примера на рис. 14 приведены кривые ТГ и ДСК образцов порошка алюминия сферического дисперсного (АСД-4), модифицированных пропиткой растворами $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ из расчета 2 масс.% на содержание металлов.

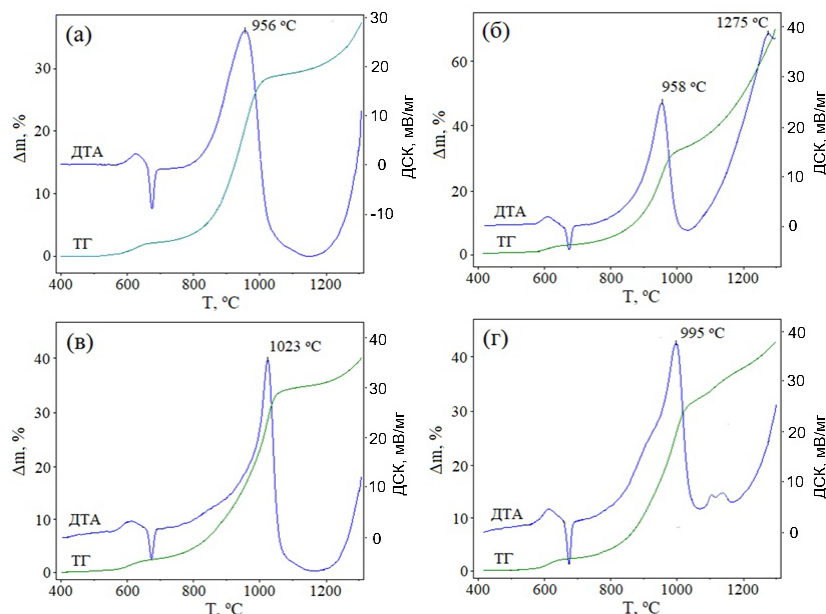


Рис. 14. Кривые ТГ и ДСК образцов порошка АСД-4, модифицированных пропиткой растворами $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Mn}$ (а), Fe (б), Co (в), Ni (г), после нагревания на воздухе при 350 °С в течение 30 мин.

Из рис. 14 следует, что заметное повышение степени окисления имеет место только при модификации формиатом железа.

Из приведенных примеров видно, что разработанные модификаторы значительно повышают реакционную активность порошков на основе алюминия.

Результаты рентгеновского фазового анализа с использованием источника синхротронного излучения

Порошок алюминия

Информация о фазовом составе образца, нагреваемого непосредственно в фокусе потока излучения, позволяет в одном опыте получить картину взаимодействия Al , подробно представленной на рис. 15. На рис. 15 приведены дифрактограммы порошка АСД-4 при различных температурах нагрева, выше температуры плавления алюминия.

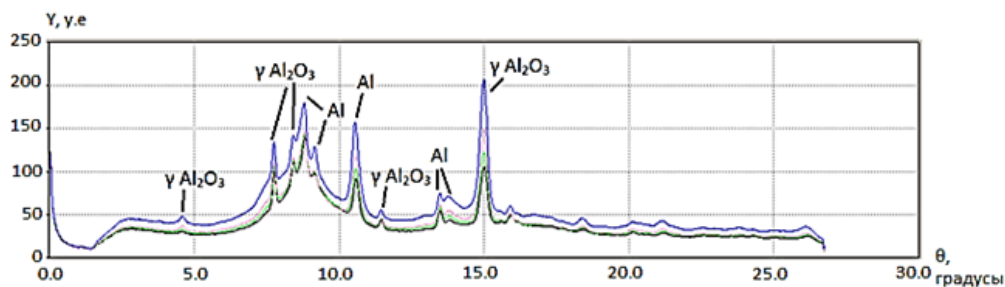


Рис. 15. Дифрактограмма порошка АСД-4 при температурах: черная линия – 700 °С; зеленая – 800 °С; синяя – 900 °С.



На фоне галло жидкой фазы на дифракционных спектрах фиксируются четкие линии образующихся в ходе окисления оксидных фаз. При этом их интенсивность растет по мере увеличения температуры. Следует отметить, что на момент получения этой информации возможности методики были ограничены съемкой с шагом несколько десятков градусов. Но даже в этом случае, высокая чувствительность детектора позволяла фиксировать небольшие количества образующихся продуктов взаимодействия.

Алюминий, модифицированный Са

По результатам дифракционных исследований (рис. 16) методом СИ можно утверждать, что исходный образец состоит из трех фаз: твердого раствора кальция в алюминии, интерметаллида Al_4Ca и небольшого количества соединения Al_2Ca . Такая картина сохраняется вплоть до температуры плавления, происходит только смещение пиков, что связано с увеличением параметров решетки вследствие теплового расширения.

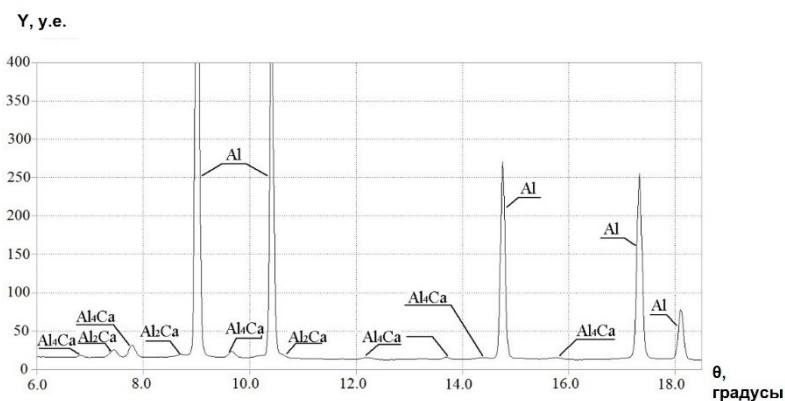


Рис. 16. Дифрактограмма порошка Al-Ca при температуре 500 °С.

После плавления пики от алюминия и интерметаллидов исчезают, появляются пики от фаз корунда, гроссита (CaAl_4O_7) и $\text{chi-Al}_2\text{O}_3$ на фоне рассеяния от жидкого сплава (рис. 17).

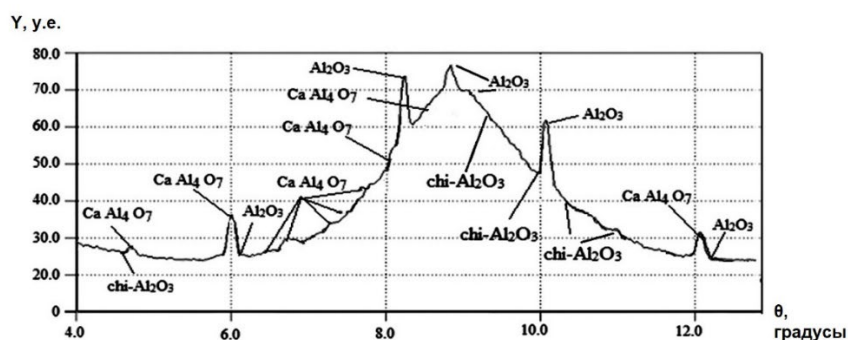


Рис. 17. Дифрактограмма порошка Al-Ca, нагретого до 750 °С.

При дальнейшем нагреве, вплоть до максимальной температуры, присутствуют фазы корунда, гроссита и $\text{chi-Al}_2\text{O}_3$. Жидкая фаза при нагреве до 1000 °С сохраняется. С ростом температуры значительно увеличивается количество и интенсивность линий оксида алюминия и гроссита – CaAl_4O_7 (рис. 18).

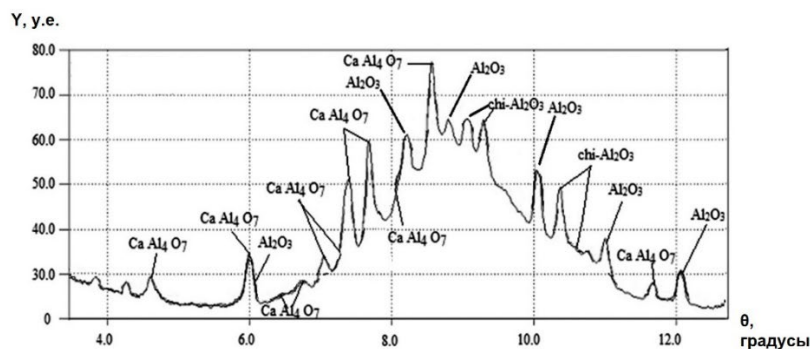


Рис. 18. Дифрактограмма порошка Al-Ca, нагретого до 1000 °С.

На рис. 19 представлены результаты термического исследования порошков: сплав Al-Ca (1) в сравнении с исходным алюминием (2).

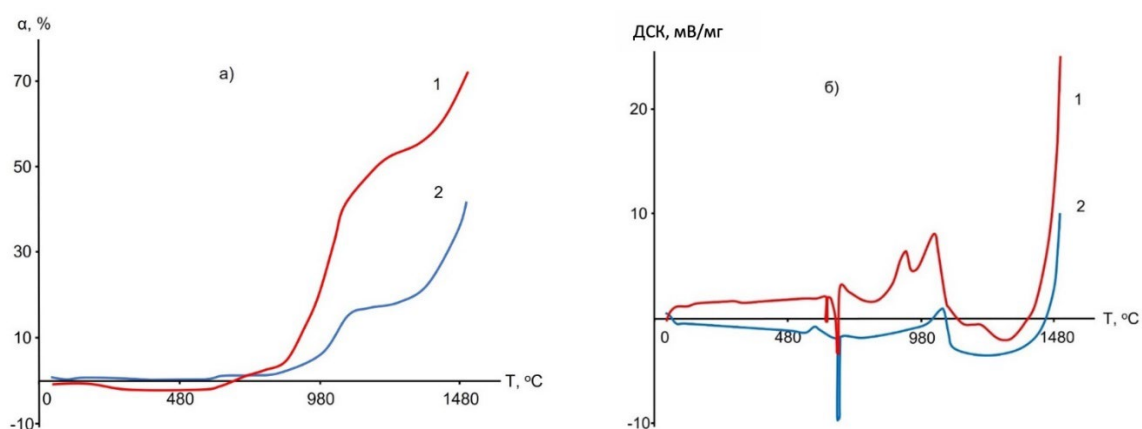


Рис. 19. Кривые ТГ (а) и ДСК (б): 1) сплав алюминия с кальцием; 2) чистый алюминий.

Из рис. 19 следует, что в интервале температур 1025÷1280 °С полнота превращения легированного кальцием порошка в два и более раз выше, чем у чистого алюминия. Даже при максимальной температуре нагрева 1480 °С полнота окисления порошка сплава в 1,65 раза выше.

Сопоставление полученных результатов свидетельствует о том, что наличие в структуре исходной частицы сплава трех фаз (два интерметаллида и алюминий) значительно изменяет термокинетические закономерности окисления алюминия. Начиная с 730 °С, процесс окисления резко активизируется. При этом кроме оксида алюминия появляется гроссит – CaAl_4O_7 , образующийся при взаимодействии оксидов кальция и алюминия.

Таким образом, легирование алюминия кальцием, обладающим высокой поверхностной активностью по отношению к алюминию и реакционной активностью при взаимодействии с кислородом, значительно повышает полноту окисления порошка на основе алюминия. Особенно явно это выражено на начальных этапах взаимодействия, при температурах до ~ 1280 °С. По-видимому, в этом температурном интервале, за счет постоянной подпитки поверхности жидкого сплава кальцием, расходуется основная масса легирующей добавки, определяющей особенности окисления. Выше 1280 °С, как это видно на рис. 19, ход кривых ТГ аналогичен.



Такой характер взаимодействия подтверждает схему возможного механизма окисления, предложенную в работе [11].

Алюминий, модифицированный Ва

Аналогичные исследования были проведены для системы Al-Ba. Как показали результаты дифракционных исследований порошка Al-Ba (рис. 20а), исходный фазовый состав порошка (Al, Al_4Ba , Al_2O_3) сохраняется вплоть до температуры плавления эвтектики, при которой на дифрактограмме появляется широкий максимум рассеяния от жидкой фазы (рис. 20б).

По данным [22] эвтектика плавится при температуре 651-652 °С, что согласуется с наблюдаемой при нагреве температурой 650 °С.

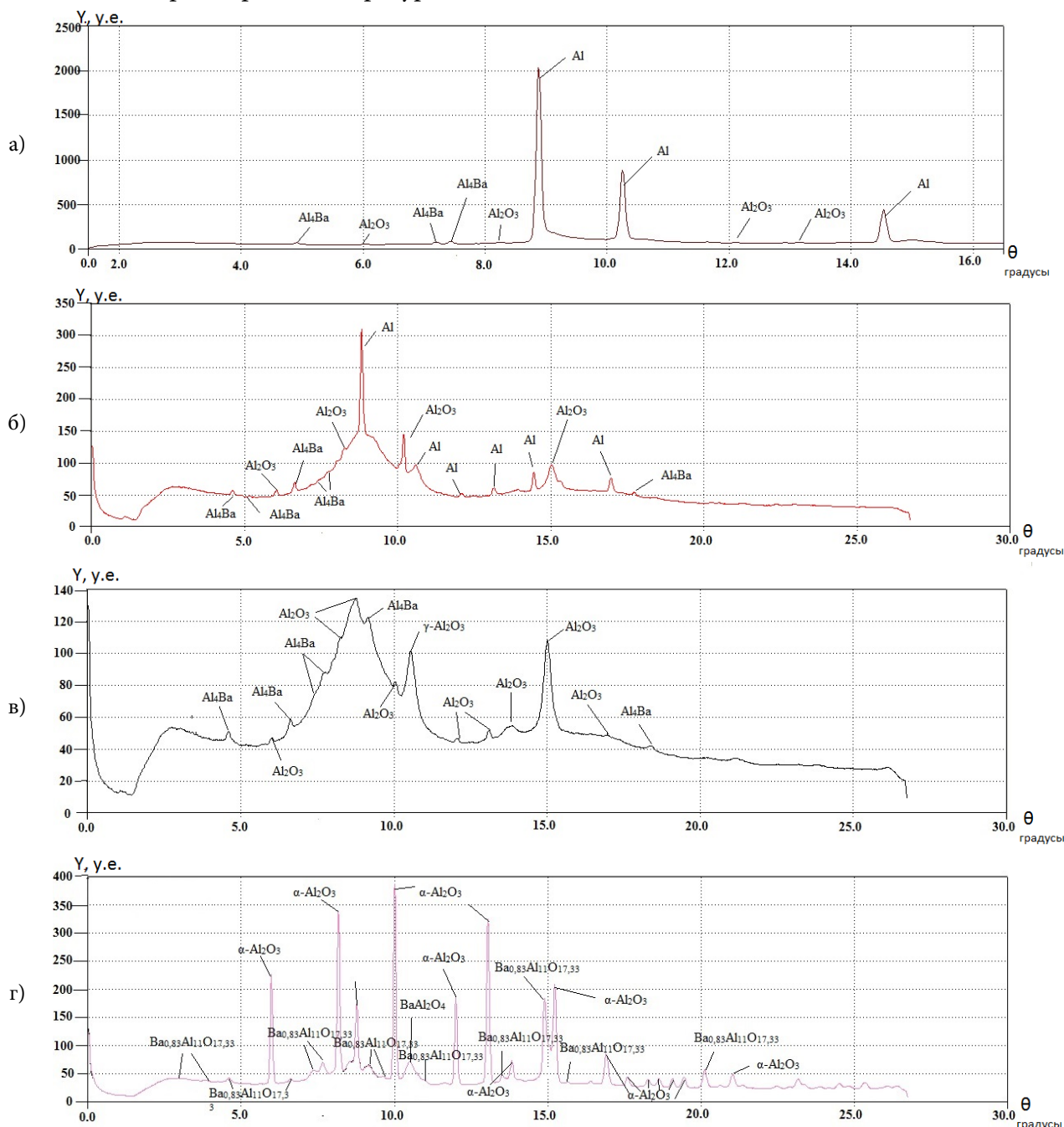


Рис. 20. Дифрактограммы образца Al-Ba при: а) 500 °С; б) 650 °С; в) 750 °С; г) 1000 °С.



При последующем росте температуры, в процессе анализа фазового состава продуктов окисления рентгенодифракционным методом, наблюдается рост интенсивностей максимумов, отвечающих интерметаллиду Al_4Ba (рис. 20в), который при дальнейшем нагреве окисляется с образованием двойных оксидов BaAl_2O_4 и $\text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$ (рис. 20г). Появление в слое продуктов окисления этих фаз, наряду с γ и α – формами индивидуального оксида алюминия, снижает защитные свойства барьерного слоя, поскольку они имеют разные структуры и физико-механические характеристики. Это подтверждают данные электронной микроскопии исходного порошка и продуктов окисления (рис. 21).

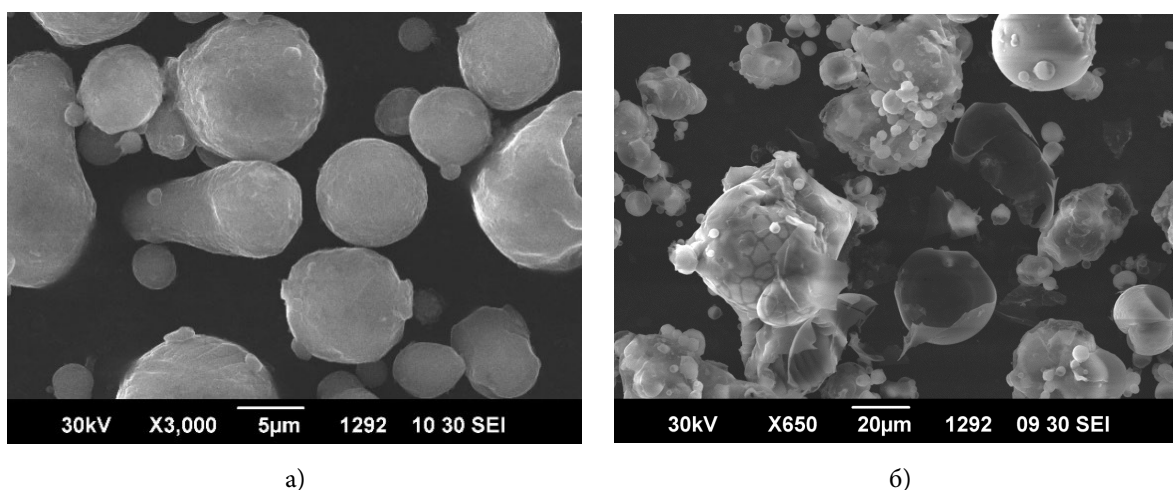


Рис. 21. Морфология частиц порошка Al-Ba: а) исходный; б) окисленный при нагреве до 1000 °С.

Видно, что продукты окисления имеют осколочную форму полых оболочек оксидов и более мелкие фрагменты. Такая картина фазообразования, приводящая к облегчению доступа кислорода воздуха к металлической поверхности, находит подтверждение на кривых ТГ и ДСК (рис. 22).

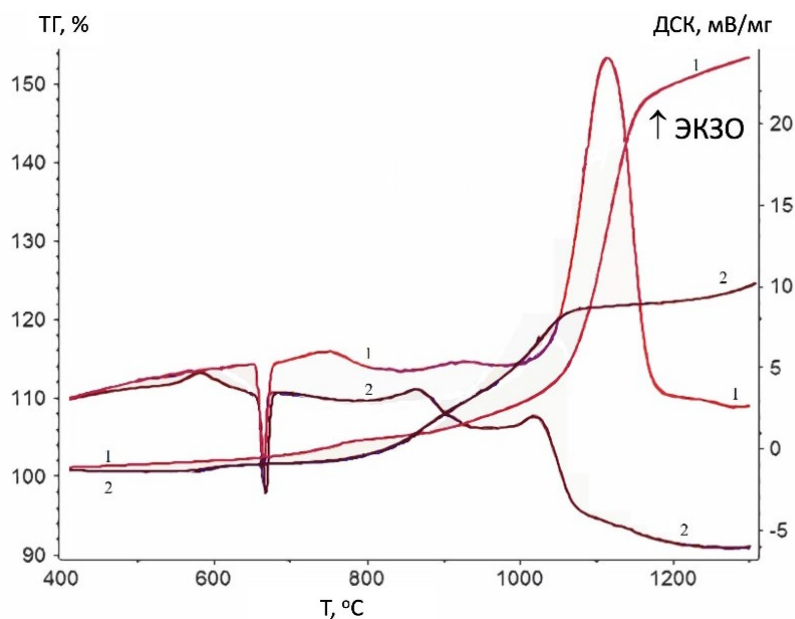


Рис. 22. Кривые ТГ и ДСК: 1) - сплав Al-Ba ($S_{уд} = 0,47 \text{ м}^2/\text{г}$); 2) – Al ($S_{уд} = 0,4 \text{ м}^2/\text{г}$).



Сравнение термограмм свидетельствует о том, что до температуры плавления порошок чистого алюминия окисляется энергичнее сплава. Как было установлено ранее [35], это связано со снятием диффузионных ограничений в процессе перехода аморфного оксида алюминия в кристаллическую γ -форму Al_2O_3 , что обуславливает экзотермический эффект с удельным тепловыделением 237 Дж/г. Далее следуют эндотермические эффекты плавления алюминия и сплава, а при дальнейшем нагреве значительно более эффективно окисляется порошок сплава. Сразу же после плавления окисление ускоряется и на кривой ДСК фиксируется экзотермический эффект, площадь которого соответствует 265,1 Дж/г. Затем следует второй этап ускорения окисления, фиксируемый на кривой ТГ изменением наклона и появлением нового экзотермического участка, переходящего в большой экзотермический пик, с максимумом тепловыделения при 1110 °С. При этом удельное тепловыделение составляет 9026 Дж/г. Суммарное выделение тепла за период нагрева образцов до максимальной температуры (1573 °С) для сплава в 8,4 раза выше, чем для порошка алюминия. Максимальная прибыль массы в процессе нагрева порошка Al с удельной поверхностью 0,4 м²/г составляет 44% от прибыли на порошке сплава Al с Ва.

Таким образом, высокая поверхностная и химическая активность как Са, так и Ва позволяют рекомендовать их в качестве эффективной добавки, модифицирующей характеристики порошков на основе алюминия, используемых в качестве горючих в энергетических конденсированных системах.

Алюминий, модифицированный V_2O_5

Результаты дифракционных исследований, с использованием СИ при нагревании образца модифицированного V_2O_5 порошка АСД-4 до 650 °С, показали, что на начальной стадии окислительного процесса фазовый состав представлен Al, Al_2O_3 и V_2O_5 (рис. 23а). Выше этой температуры, то есть после перехода алюминия и модификатора V_2O_5 в жидкое состояние (рис. 23б), на дифракционных спектрах появляются линии AlVO_4 при одновременном исчезновении линий, соответствующих всем кристаллическим формам оксидов металлов (Al_2O_3 , V_2O_5). Дальнейший рост температуры приводит к появлению на дифрактограмме интенсивных максимумов от оксида алюминия (α - Al_2O_3) и слабых рефлексов, обусловленных образованием интерметаллидов составов Al_3V и Al_8V_5 (рис. 23в), присутствующих на фазовой диаграмме системы Al-V [22]. На дифрактограммах образцов, снятых при максимально возможной температуре в условиях эксперимента 1100 °С, интенсивность линий, принадлежащих металлическим фазам, заметно снижается, исчезает галло от жидкой фазы (рис. 23г). Полученные результаты согласуются с приведенными данными [36] о ходе процессов взаимодействия в термитной системе на основе металлического алюминия и V_2O_5 .

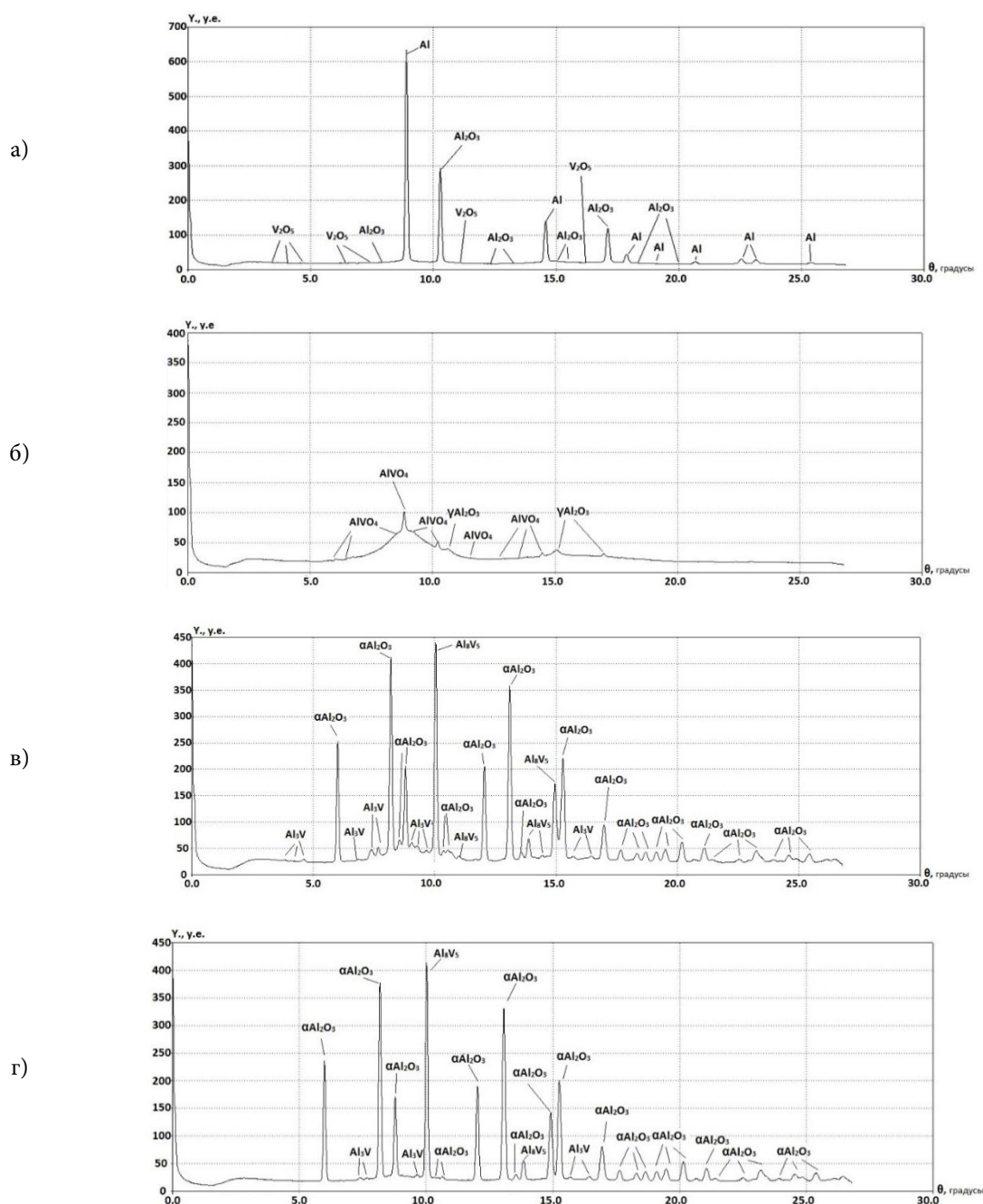


Рис. 23. Дифрактограммы алюминия, модифицированного V₂O₅ при температуре: а) 500 °C; б) 650 °C; в) 900 °C; г) 1100 °C.

Исходя из анализа полученных экспериментальных и литературных данных [37-39], схему механизма воздействия добавок V₂O₅ на процесс окисления АСД-4, можно представить в следующей последовательности. При плавлении жидкий алюминий разрушает оксидную оболочку и вступает в контакт с V₂O₅, который при температуре около 680 °C также переходит в жидкое состояние и взаимодействует с оксидом алюминия по реакции (4), образуя AlVO₄:



Одновременно протекающее интенсивное окисление алюминия, сопровождающееся ростом температуры образца, приводит к плавлению AlVO₄ [40].



Многообразие практически одновременно протекающих процессов в объеме и на поверхности образца, связанное с поливалентностью ванадия, способствует эффективному переносу кислорода в зону реакции, что приводит к интенсивному саморазогреву системы.

Позднее [41], в результате подробного дифракционного анализа в условиях съемки с малым температурным интервалом образование AlVO_4 имело место при температуре 600 °С (рис. 24), близкой к температуре образования AlVO_4 ($T=620$ °С), оцененной в [36] при изучении взаимодействия компонентов смеси состава 33% Al – 67% V_2O_5 с использованием высокотемпературного рентгенофазового анализа.

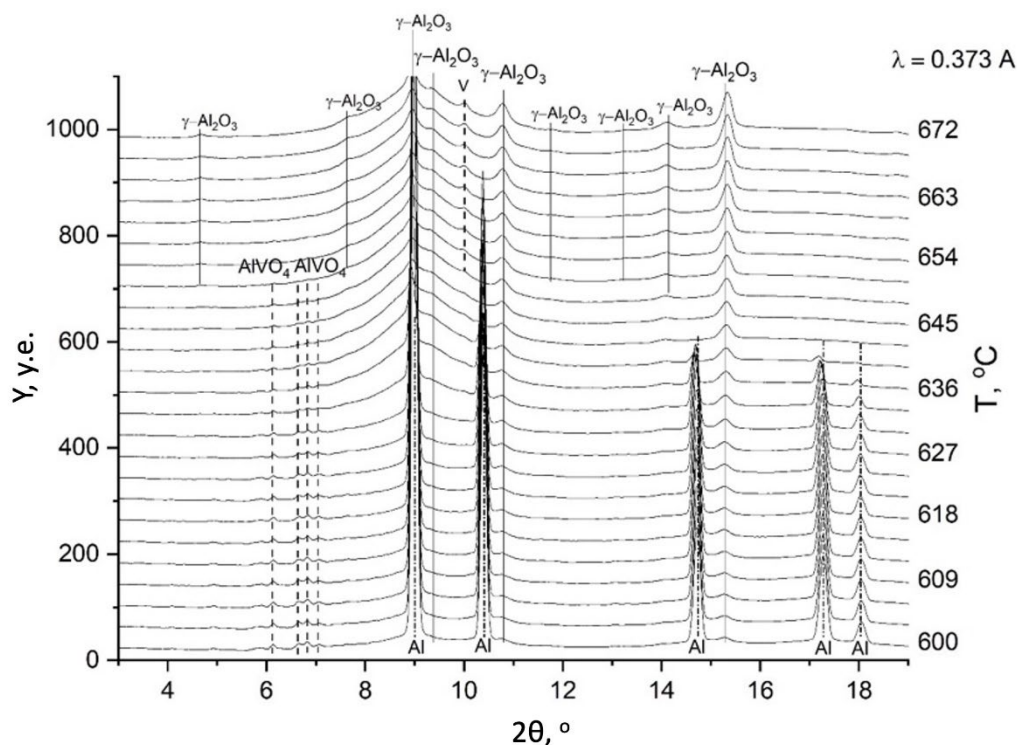


Рис. 24. Серия дифрактограмм системы Al- V_2O_5 при 600-672 °С.

Следует отметить, что определение температур процессов в условиях интенсивного окисления и горения является весьма сложной задачей, решение которой приводит к достаточно высоким погрешностям. В [36] относительная погрешность определения температуры составляла около 5%. В этих же пределах оценивается погрешность в нашем эксперименте, поскольку термопара в корундовом чехле устанавливалась на расстоянии 0,1-0,2 мм от образца и на это же расстояние ниже пучка излучения. Непосредственный контакт термопары с реакционным фронтом в данной схеме метода дифракции осуществить весьма сложно. К реальному снижению температуры начала взаимодействия могут привести и размерные факторы взаимодействующих частиц [42, 43]. Можно предположить, что наноразмерные слои V_2O_5 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, как это установлено выше, методом эллисометрии, могут вступать во взаимодействие при более низких температурах [42, 43], инициируя процесс окисления.

При дальнейшем нагреве идет формирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при температуре около 642 °С, исчезают рефлексы кристаллического алюминия. Это свидетельствует о переходе



основной массы алюминия в жидкое состояние, что на 18 °С ниже справочной температуры плавления и говорит о занижении термопарой реальной температуры образца. После плавления отмечается возникновение линий металлического ванадия, зарождение α - Al_2O_3 и увеличению интенсивности рефлексов γ - Al_2O_3 (рис. 25).

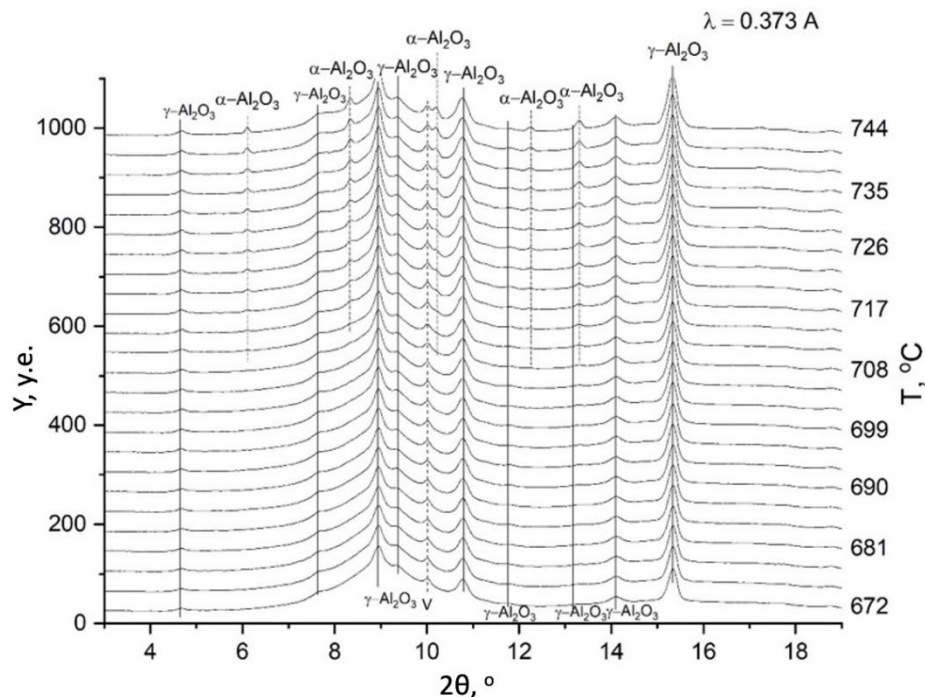


Рис. 25. Серия дифрактограмм системы $\text{Al-V}_2\text{O}_5$ при 672-744 °С.

Нагревание в интервале 744-798 °С свидетельствует о значительном увеличении количества высокотемпературной модификации оксида α - Al_2O_3 (рис. 26). Сохраняется линия металлического ванадия и лишь при максимальной температуре эксперимента (798 °С) отмечается наличие в продуктах взаимодействия рефлекса, отвечающего VO.

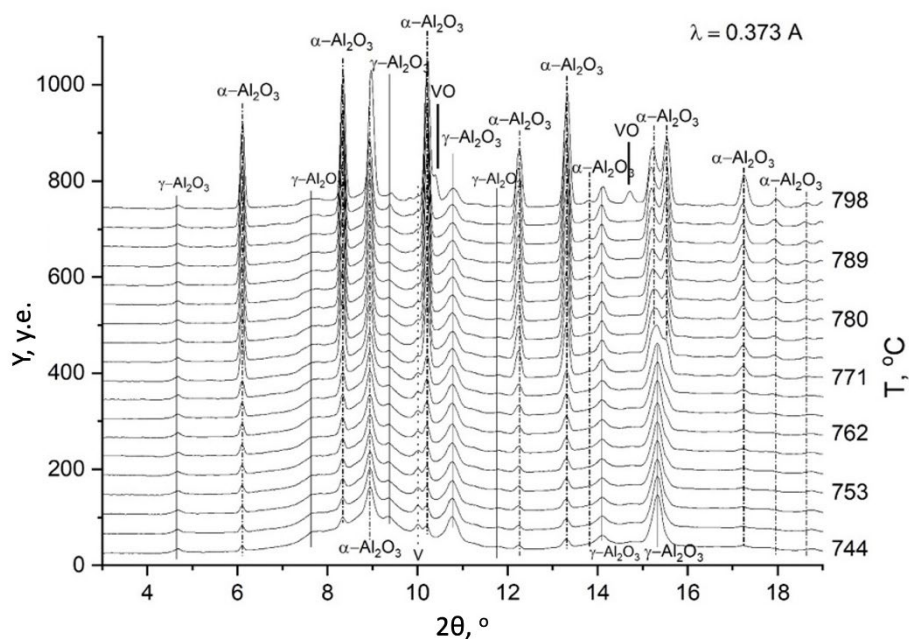


Рис. 26. Серия дифрактограмм системы $\text{Al-V}_2\text{O}_5$ при 744-798 °С.



Для достоверности оценки полученных дифрактограмм был проведен полнопрофильный анализ фазового состава методом Ритвельда с использованием программного обеспечения MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [44] и баз данных COD (Crystallography Open Database) [45]. В качестве примера, на рис. 27 приведены результаты анализа дифрактограммы, полученной при 600 °С.

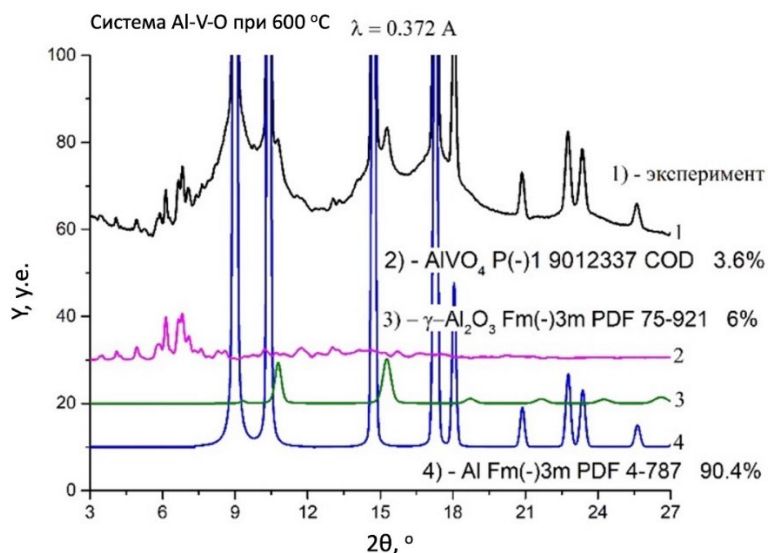


Рис. 27. Дифрактограмма АСД-4, модифицированного $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при 600 °С.

Из рис. 27 следует, что содержание $AlVO_4$ составляет около 3,6 масс.%, остальное – жидкий алюминий и около 6 масс.% $\gamma-Al_2O_3$. Результаты полнопрофильного анализа при температурах 672-772 °С свидетельствуют о содержании металлического ванадия в количестве около 0,8-0,9 масс.%, что хорошо согласуется с результатами химического анализа ванадия в модифицированном слое (0,8 масс.%). Выше 772 °С однозначно идентифицировать фазы, содержащие ванадий, не удастся.

Кроме фазовых переходов в оксидном слое и металле, на процесс окисления АСД-4, модифицированного V_2O_5 , накладываются химические реакции взаимодействия компонентов системы $Al-Al_2O_3-V_2O_5-O_2$.

Термитная реакция и реакция образования низкоплавкого оксида $AlVO_4$ (4) инициируют окисление алюминия. Постоянные изменения фазового состава продуктов окисления, связанные с поверхностной активностью оксида V и его поливалентностью обеспечивают возмущения, приводящие к потере защитных свойств оксидной пленкой на поверхности частиц и облегчению тепло- и массопереноса в зону химической реакции.

Алюминий, модифицированный $Fe(OH)(HCOO)_2$

Для исследования поведения модифицированных гелем порошков АСД-4 в процессе окисления на воздухе по разработанной методике были приготовлены образцы, содержащие 1, 5 и 10 масс.% Fe в расчете на металл. Из данных рентгеновской дифракции методом СИ (рис. 28) следует, что порошки АСД-4, полученные пропиткой гелем и нагреванием на воздухе до 350 °С, помимо оксида железа в форме $\gamma-Fe_2O_3$ уже содержат



фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом интенсивность рефлексов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ возрастает при увеличении количества модификатора.

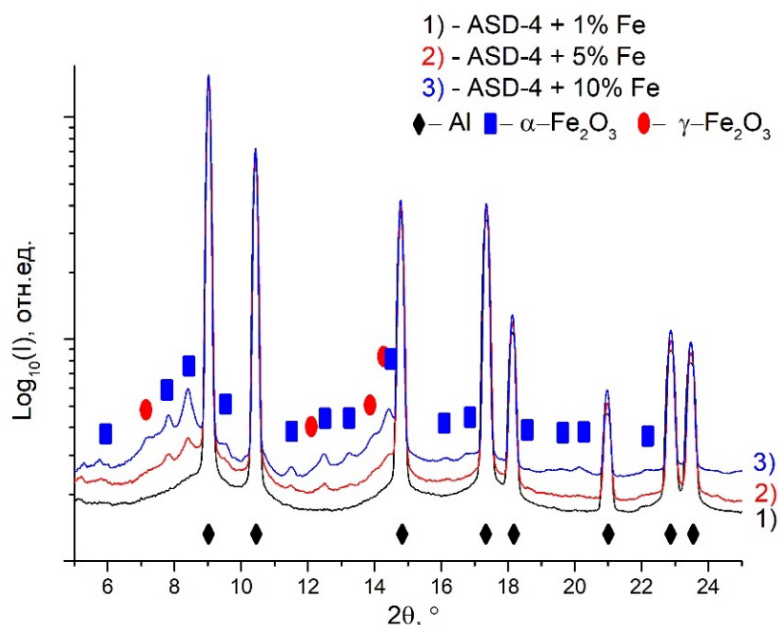


Рис. 28. Дифрактограммы модифицированных порошков алюминия с содержанием 1, 5 и 10 масс. % Fe, полученных путем пропитки гелем $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ и нагрева на воздухе до 350°C .

Наблюдаемая картина фазообразования может быть обусловлена особенностями термолиза геля, нанесенного на оксидную поверхность частиц порошка алюминия. Согласно [46], фазовый переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ начинается выше 350°C и завершается при температуре 550°C , что связано с экзотермическими эффектом превращения магнетита в гематит с максимум на кривой ДТА при температуре 560°C (рис. 29).

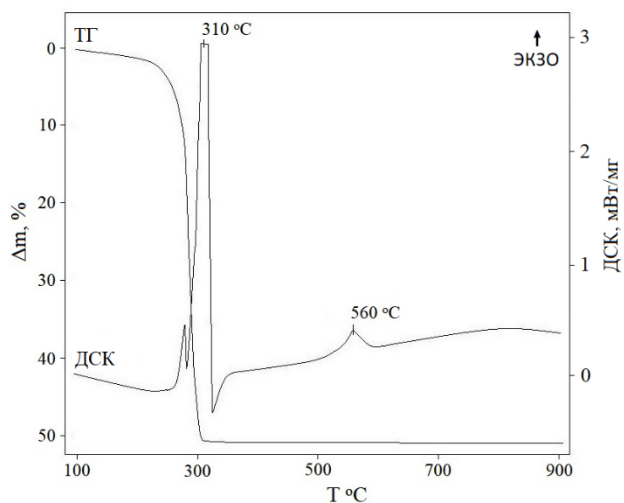


Рис. 29. Результаты термического анализа формиата железа $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ методами ТГ и ДСК.

Процессы в оксидной оболочке на поверхности частиц алюминия при нагреве, связанные с формированием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, также могут оказывать влияние на фазовый переход магнетита в гематит, поскольку происходят с выделением теплоты кристаллизации аморфной фазы оксида алюминия в этом температурном интервале.



На рис. 30 представлены дифрактограммы модифицированного порошка АСД-4 с содержанием 10% Fe, полученные непосредственно в ходе окисления при нагревании в воздушной среде.

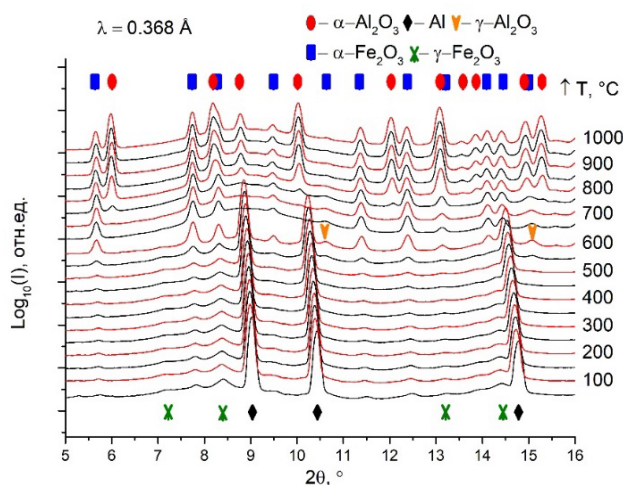


Рис. 30. Дифрактограммы модифицированного порошка алюминия с содержанием железа 10 масс. %.

Как видно, повышение температуры до 500 °С не приводит к значительным фазовым изменениям в образце. При температуре 550 °С исчезают рефлексы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и становятся более интенсивными рефлексы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. После перехода алюминия в жидкое состояние при температуре около 660 °С наблюдается рост концентрации оксида алюминия в форме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который становится интенсивным при температуре выше 750 °С. В ходе окислительного процесса железо стабилизируется в виде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и при дальнейшем повышении температуры вплоть до 1000 °С не происходит образование других железосодержащих фаз, например, Fe, Fe_3O_4 , FeO, Fe_3Al , AlFe, FeAl_2O_4 , наблюдаемых в качестве промежуточных продуктов при взаимодействии компонентов термитной системы Al – Fe_2O_3 [47-49].

На рис. 31 в более наглядной форме приведены температурные зависимости количества фаз, образующихся в процессе окисления образца АСД-4 + 10% Fe, где каждый набор точек по температуре – это одна дифрактограмма из рис. 30. Соответственно фазы имеют разный весовой вклад в процессе нагрева.

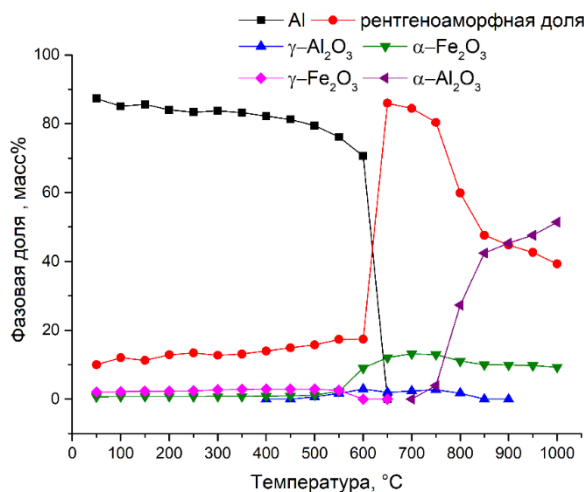


Рис. 31. Зависимость фазового состава образца АСД-4 + 10% Fe от температуры при нагревании на воздухе от комнатной температуры до 1000 °С.



Видно (рис. 31), что около 40% рентгено-аморфной составляющей соответствует количеству жидкого Al в образце при максимальной температуре съемки рентгенограмм (1000 °C). После нагрева в печи сопротивления со скоростью 10 °C/мин. до 1000 °C и охлаждения аналогичного порошка на воздухе до комнатной температуры, полнопрофильный анализ показал наличие 40% Al в виде кристаллической фазы, 54% α -Al₂O₃ и около 6% гематита (Fe₂O₃), что хорошо согласуется с приведенным выше количеством рентгено-аморфной фазы и оксида α -Al₂O₃ (рис. 31).

Аналогичная картина фазообразования характерна и для образцов с содержанием железа 1 и 5 масс.%, дифрактограммы которых отличаются лишь более слабым проявлением рефлексов оксидов железа. Повышение концентрации железа приводит к закономерному снижению температуры стадии интенсивного образования фазы α -Al₂O₃ за счет окисления Al от 850 °C (1% Fe) до 800 °C (5% Fe) и 750 °C (10% Fe). Следует отметить, что присутствие каких-либо других фаз, кроме Al, Al₂O₃ и полиморфных модификаций Fe₂O₃, в исследованных образцах модифицированных порошков АСД-4 методом рентгеновской дифракции установить не удалось. Представленные выше результаты получены на составах, содержащих модификаторы в количествах, близких к оптимальным концентрациям, не приводящих к значительному снижению массы основного горючего (алюминия).

С целью установления закономерностей влияния количества модификатора на примере оксида железа на реакционную активность порошка алюминия марки АСД-4, ниже приведены результаты исследования окисления полученных образцов, методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии при их нагревании в воздушной среде от комнатной температуры до 1400 °C со скоростью 10 °C/мин. Результаты термического анализа представлены в виде кривых ДСК и ТГ на рис. 32.

Из рис. 32а следует, что окисление алюминия в модифицированном порошке с концентрацией железа 1 масс. % начинается ниже 600 °C и сопровождается небольшим экзотермическим эффектом. Далее фиксируется плавление алюминия (~ 660 °C) и ускорение прибыли массы за счет окисления с максимумом тепловыделения при 931 °C и удельной теплотой окисления 5943 Дж/г на участке 800-1060 °C. Выше температуры 1060 °C процесс окисления постепенно ускоряется, но формирование соответствующего ему экзотермического пика не происходит вплоть до 1400 °C. При содержании в порошке 5 масс.% Fe резко возрастает интенсивность следующего после плавления алюминия тепловыделения (рис. 32б). Удельная теплота окисления возрастает до 7423 Дж/г, а температура экзотермического максимума снижается до 910 °C. При дальнейшем росте температуры формируются второй (1290 °C) и третий (1335 °C) экзотермический максимум. Для образца с концентрацией 10 масс.% Fe интенсивность тепловыделения и температура, соответствующая экзотермическому максимуму, понижаются до 4290 Дж/г и 893 °C, а положение пиков второго и третьего максимума немного смещается в низкотемпературную зону (рис. 32в).

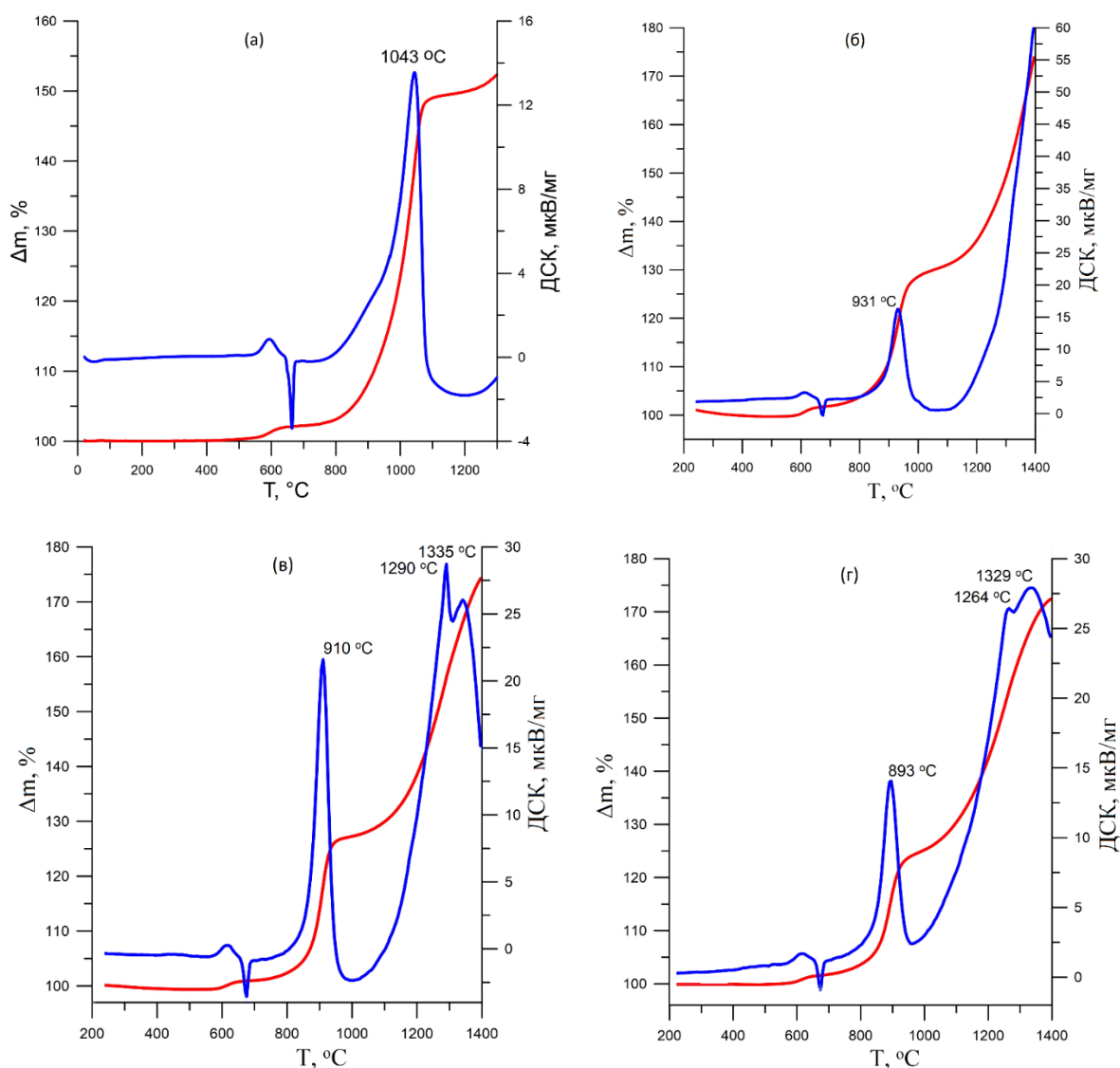


Рис. 32. Кривые ТГ и ДСК порошков АСД-4, исходного (а) и модифицированного гелем $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$: б) $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$ масс.%; в) $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5$ масс.%; г) $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10$ масс.%.

Анализируя результаты приведенных исследований, можно сделать заключение о том, что добавки оксида железа в количествах, не приводящих к значительному снижению содержания металла алюминия в порошках, активируют окисление порошкообразного металлического горючего кислородом воздуха. Термитное взаимодействие на поверхности частиц (пики на кривых ДСК при 931, 920 и 893 °C) способствует повышению удельного тепловыделения и полноты окисления алюминия. При этом температура воспламенения термитной смеси состава $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ в вакууме составляет 965 °C [50].

Заключение

На рис. 1 и 2 представлены схемы окисления частиц алюминия и порошков Al, легированных РЗМ. Эти результаты были получены, как отмечалось выше, после трудоемких исследований на протяжении десятков лет. Используя приведенные в



настоящей работе данные по ТГ, ДСК и рентгеновского фазового анализа непосредственно в ходе программируемого нагрева на воздухе, путем их сопоставления по оси температур, картину окисления, складывающуюся из последовательностей фазообразования, фазовых переходов в оксидных слоях, металлическом ядре можно представить в виде диаграммы, приведенной на рис. 1. На рис. 33 приведена, в качестве примера, подобная диаграмма для алюминия, модифицированного V_2O_5 и чистого Al порошка.

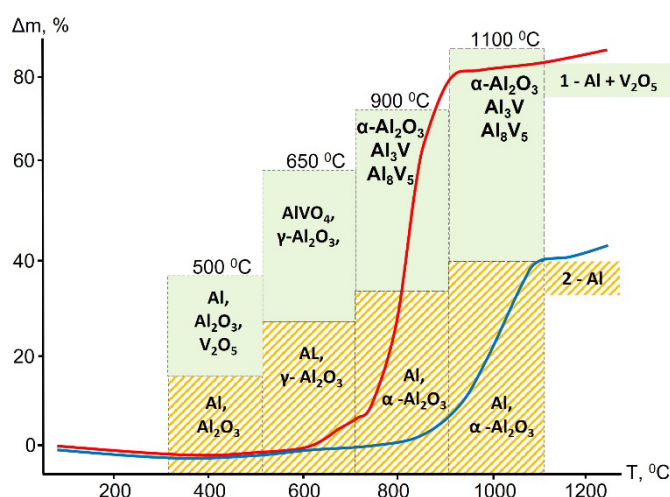


Рис. 33. Кривая ТГ порошка Al- V_2O_5 (1) и исходного Al (2) и области формирования фаз в процессе нагрева на воздухе со скоростью 10 °C/мин.

С учетом термитного взаимодействия V_2O_5 с Al, возможность протекания реакций между оксидами, в исследуемой системе процессов роста новых кристаллических фаз, напряжений на границах раздела фаз и других явлений, имея результаты СИ и ТГ/ДСК, в значительно более короткие сроки можно получить исчерпывающую информацию о сравнительных результатах модифицирования и процессах, определяющих механизм окисления. Совокупность рассмотренных экспериментальных методов обоснования выбора путей активизации окисления металлических горючих, наряду с имеющейся возможностью исследования модельных и реальных смесевых составов ЭКС на новом ускорителе «СКИФ», значительно ускорят создание новых энергоемких материалов.

Финансирование:

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института химии твердого тела УрО РАН № 124020600007-8.

Конфликт интересов:

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список источников

1. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Изд-во «Наука», 1972, 294с.



2. Аликин В.Н., Вахрушев А.В., Голубчиков В.Б., Ермилов А.С., Липанов А.М., Серебренников С.Ю. Твердые топлива ракетных двигателей. Под ред. Академика А.М. Липанова, М.: Машиностроение, 2011, 380с.
3. Gromov A.A., Sergienko A.V., Popenko E.M., Slyusarsky K.V., Larionov K.B., Dzidziguri E.L., Nalivaiko A.Y. Characterization Aluminum Powders: III. Non-Isothermal Oxidation and Combustion of Modern Aluminized Solid Propellants with Nanometals and Nanooxides. *Propellants Exlos. Pyrotech.*, 2020, 45, 1-12. DOI: 10.1002/prep.201900163.
4. Glotov O.G. Screening of metal fuels for use in composite propellants for ramjets. *Prog. Aeronaut. Sci.*, 2023, 143, 1-25. DOI: 10.1016/j.paerosci.2023.100954.
5. Liu Y., Wang Y., Liu Y., Zhao B., Liu W., Yan Q., Fu X. High calorific values boron powder: ignition and combustion mechanism, surface modification strategies and properties. *Molecules*, 2023, 28, 1-29. DOI: 10.3390/molecules28073209.
6. Han L., Wang R., Chen W., Wang Z., Zhu X., Huang T. Preparation and combustion mechanism of boron-based high-energy fuels. *Catalysts*, 2023, 13, 1-16. DOI: 10.3390/catal13020378.
7. Гопиенко В.Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения; под ред. А.И. Рудского. СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2012, 356с.
8. Коротких А.Г. Влияние дисперсности порошка алюминия на процессы зажигания и нестационарного горения гетерогенных конденсированных систем. Диссертация на соиск. уч. степ. д. ф.- м.н. Томск, 2012, 302с.
9. Еселевич Д.А. Исследование активности и полноты окисления дисперсного алюминия, модифицированного ПАВ различной природы (Са, Ва, V_2O_5), дис. канд. хим. наук. Екатеринбург, 2015, 121 с.
10. Кононенко В.И., Шевченко В.Г. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006, 238с.
11. Шевченко В.Г. Влияние легирования на кинетику и механизм окисления порошков сплавов на основе алюминия с редко- и щелочноземельными металлами. *ФГВ*, 2011, 47(2), 45-53.
12. Шевченко В.Г., Волков В.Л., Кононенко В.И., Захарова Г.С., Чупова И.А. Влияние поливанадатов натрия и калия на процесс окисления порошка алюминия. *ФГВ*, 1996, 32(4), 91-94.
13. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. РФ Пат. № 2509790, 2014.
14. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. Влияние ванадийсодержащих активирующих добавок на окисление порошков алюминия. *Химическая физика*, 2014, 33(10), 10-17. DOI: 10.7868/S0207401X14100112
15. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Ya., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.A., Zhulanov V.V. One-coordinate X-ray detector OD-3M. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2009, 603(1-2), 76-79. DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.164
16. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentshev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storagering. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2001, 470(12), 80-83. DOI: 10.1016/S0168-9002(01)01029-4.
17. Либенсон, Г.А. Основы порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1975, 200с.
18. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М.: Металлургия, 1987, 792с.
19. Барка Д., Вейс В. Порошковая металлургия материалов специального назначения. М.: Металлургия, 1977, 376с.
20. Силаев В.А., Путимцев Б.Н. Получение легированных порошков распылением расплавов азотом. Получение, свойства и применение металлических порошков. Киев: ИПМ АН СССР, 1976, 144с.
21. Доронин Н. А. Кальций. М.: Госатомиздат, 1962, 191с.
22. Лякишев П.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т: т 1. М.: Машиностроение, 1997, 992с.
23. Локшин Э.П., Воскобойников Н.Б. Барий и его свойства. Апатиты: КНЦ РАН, 1996, 168с.
24. Шевченко В.Г., Латош И.Н., Григоров И.С., Чупова И.А., Кочедыков В.А. Роль интерметаллидов в процессе окисления порошков систем Al-PЗМ. *Расплавы*, 2009, (3), 60-68.
25. Быков В.А., Упоров В.Б., Сидоров В.Е. Магнитная восприимчивость разбавленных сплавов Al-Se при высоких температурах. *Расплавы*, 2006, (6), 19-24.



26. Волкович А.В., Журавлев И.С., Трофимов И.С., Горбачев А.Е. Термодинамические свойства бария в жидких сплавах с алюминием и их прогнозирование для щелочноземельных металлов в других сплавах. *Расплавы*, 2008, (5), 16-24.
27. Шевченко В.Г., Кузнецов М.В., Бибанаева С.А., Конюкова А.В., Чупова И.А., Латош И.Н., Кочедыков В.А., Еселевич Д.А. Поверхностная сегрегация кальция и ее влияние на кинетику окисления порошков сплавов на основе алюминия. *ФПЗМ*, 2012, 48(6), 540-545. DOI: 10.1134/S2070205112050115.
28. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Анчаров А.И., Толочко Б.П. Влияние бария на кинетику окисления порошка сплава на основе алюминия. *ФГВ*, 2014, 50(6), 28-33. DOI: 10.1134/S0010508214060045.
29. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Анчаров А.И., Толочко Б.П. Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4. *ФГВ*, 2015, 51(5), 70-76. DOI: 10.15372/FGV20150508.
30. Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Шевченко В.Г. РФ Пат. № 2670440, 2018.
31. Kumar S., Krishnamurthy N. Synthesis of V-Ti-Cr alloys by aluminothermy co-reduction of its oxides. *Process. Appl. Ceram.*, 2011, 5, 181-186. DOI: 10.2298/PAC1104181K.
32. Stamatis D., Zhu X., Schoenitz M., Dreizin E.L., Redner P. Consolidation and mechanical properties of reactive nanocomposite powders. *Powder Technol.*, 2011, 208(3), 637-642. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.01.002.
33. Yeh C.L., Wang H.J. Formation of Ta-Al intermetallics by combustion synthesis involving Al-based thermite reactions. *J. Alloys Compd.*, 2010, 491(1-2), 153-158. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.203.
34. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. Окисление порошкообразного алюминия после модификации поверхности формиатами Mn, Fe, Co и Ni. *ФПЗМ*, 2019, 55(1), 25-32. DOI: 10.1134/S0044185619010212.
35. Шевченко В.Г., Булатов М.А., Кононенко В.И., Чупова И.А., Латош И.Н. Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия. *Порошковая металлургия*, 1988, (2), 1-5.
36. Sharipova N.S., Ksandopulo G.I. Phase and structural transformations and mechanism of propagation of self-propagating high-temperature synthesis in a V_2O_5 -Al mixture. *Combust Explos Shock Waves*, 1997, 33, 659-668. DOI: 10.1007/BF02671798.
37. Mear F.O., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A. Structural investigations of rapidly solidified Mg-Cu-Y. *J. Alloys Compd.*, 2010, 496(1), 149-154. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.01.159.
38. Слободин Б.В., Глазырин М.П., Фотиев А.А. Фазовый состав ванадийсодержащих шлаков парогенераторов. *Теплоэнергетика*, 1978, (3), 40-43.
39. Woo K.D., Kim J.H., Kwon E.P., Moon M.S., Lee H.B., Sato T., Liu Z. Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometer-Sized Al_2O_3 Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and V_2O_5 Composite Particles during Sintering. *Met. Mater. Int.*, 2010, 16, 213-218. DOI: 10.1007/s12540-010-0408-x.
40. Dabrowska G., Tabero P., Kurzawa M. Phase relations in the Al_2O_3 - V_2O_5 - MoO_3 system in the solid state. The crystal structure of $AlVO_4$. *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2009, 30(3), 220-229. DOI: 10.1007/s11669-009-9503-4.
41. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А., Винокуров З.С., Анчаров А.И., Толочко Б.П. Окисление порошка АСД-4, модифицированного V_2O_5 . *ФГВ*, 2018, 54(1), 65-71. DOI: 10.15372/FGV20180109.
42. Андриевский Р.А., Хачоян А.В. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов. *Рос. хим. журн.*, 2009, 52(2), 4-14.
43. Русанов А.И. Коллоидно-химические аспекты нанонауки: Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение. Минск: Беларус. Навука, 2009, 71-90.
44. A Rietveld extended program to perform the combined analysis: diffraction, fluorescence and reflectivity data using X-ray, neutron, TOF or electrons. Access mode: <http://maud.radiographema.eu> (10.06.2025).
45. Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers. Access mode: <http://www.crystallography.net> (12.06.2025).
46. Ye X., Lin. D., Jiao Z., Zhang L. The thermal stability of nanocrystalline maghemite Fe_2O_3 . *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, 31, 2739-2744. DOI: 10.1088/0022-3727/31/20/006.
47. Duraes L., Costa B.F.O., Santos R., Correia A., Compos J., Portugal A. Fe_2O_3 /aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2007, 465(1-2), 199-210. DOI: 10.1016/j.msea.2007.03.063.



48. **Liu Y., Qian Q., Xu C., Min F., Zhang M.** Synthesis of FeAl/Al₂O₃ Composites by Thermite Reaction. *Asian J. Chem.*, 2013, 25(10), 5550-5552. DOI: 10.14233/ajchem.2013.OH14.
49. **Wang Y., Song X.I., Jiang W., Deng G., Guo X., Liu H., Li F.** Mechanism for thermite reactions of aluminum/iron-oxide nanocomposites based on residue analysis. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2014, 24(1), 263-270. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63056-9.
50. **Monogarov K.A., Pivkina A.N., Grishin L.I., Frolov Y.V., Dilhan D.** Uncontrolled re-entry of satellite parts after finishing their mission in LEO: Titanium alloy degradation by thermite reaction energy. *Acta Astronautica*, 2017, 135, 69–75. DOI: 10.1016/j.actaastro.2016.10.031

Поступила в редакцию 11.07.2025

Одобрена после рецензирования 06.08.2025

Принята к опубликованию 20.08.2025



Review

UDC 546.62:539.26:548.73

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-39-66

METHODS OF TG, DSC, AND SYNCHROTRON ANALYSIS FOR ENHANCING THE REACTIVITY OF ALUMINUM-BASED METALLIC FUELS

V.G. Shevchenko*, D.A. Eselevich, V.N. Krasilnikov, A.V. Konyukova

Vladimir Grigorievich Shevchenko, Doctor of Chemical Sciences; Danil Aleksandrovich Eselevich, Candidate of Chemical Sciences; Vladimir Nikolaevich Krasilnikov, Doctor of Chemical Sciences; Alla Vyacheslavovna Konyukova.

Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Russia, 620990, 91, Pervomaiskay St., Ekaterinburg, shevchenko@ihim.uran.ru, diablohulk@gmail.com, kras@ihim.uran.ru, alla.konyukova.5656@mail.ru

Keywords:

vanadium-containing
hydrogel; activation;
oxidation completeness;
aluminum; powders;
programmable heating

Abstract. The paper demonstrates the capabilities of thermal and X-ray phase analysis of the interaction products for developing modification methods of aluminum-based powders. It provides searching for optimal synthesis regimes of new metallic fuels for composite energetic systems of various purposes. The importance and utility of applying considered methods for selection the composition and synthesis conditions of promising materials have been evaluated.

For citation:

Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Krasilnikov V.N., Konyukova A.V. Methods of TG, DSC, and synchrotron analysis for enhancing the reactivity of aluminum-based metallic fuels // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 3. P. 39-66. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6423/view>

Introduction

The selection of metallic fuels for energetic condensed systems (ECS) of various purposes is based on the specific heat release characteristics of metals during combustion [1]. Many metals, such as Be, Li, B, Al, and Mg, are of interest in terms of specific heat of combustion (Table 2) [2]. Indeed, beryllium and its reaction products are highly toxic; lithium is unstable under storage and operational conditions. The most widely used powders are those of Al, Mg, and B. However, the issue of the efficient utilisation of metallic fuels and their energy potential to enhance ECS for various applications has not been addressed yet. A lot of recent review articles are discussing the approaches to modification of aluminum powders [3-6]. A logical and effective method to increase reactivity appears to be reducing particle size. For instance, nanosized aluminum powders exhibit very high reactivity [3]. However, their use in solid propellant compositions is challengeable and related to compatibility with fuel binders, their stability during storage, and losses of active metal during processing. Consequently, the most widely used powders are micron-sized aluminum with the maximum possible active metal content, obtained through melt atomisation to produce spherical particles [7]. The cost of such powders is much lower than the cost of Alex Aluminium with a particle size of 120-160 nm [8].



Fig. 1 presents the interaction pattern of micro-sized Al powders based on the research findings obtained through thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), and phase analysis of oxidation products at characteristic heating stages [9].

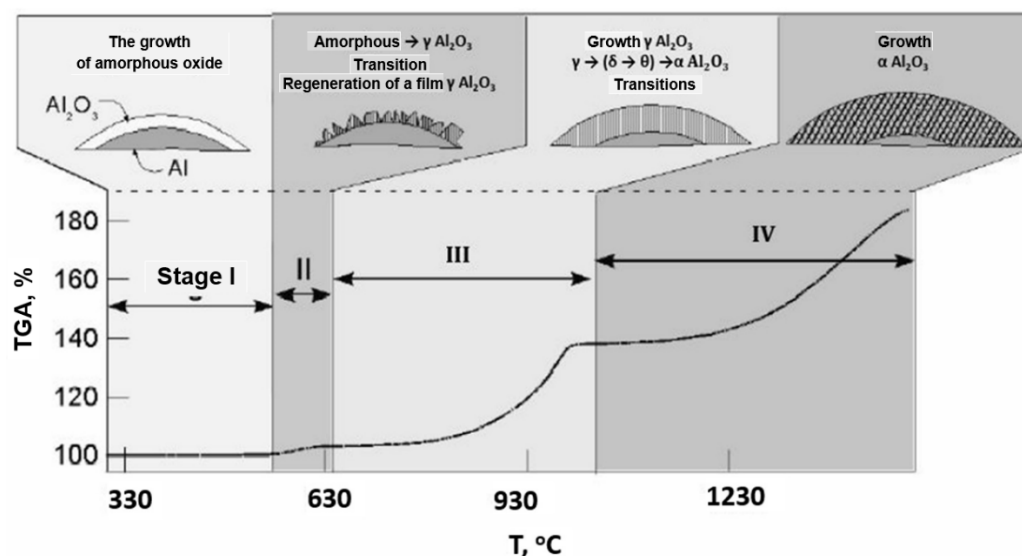


Fig.1. Scheme of aluminum particle oxidation [9].

According to Fig. 1, under conditions of programmed heating in air, temperature intervals can be identified. It corresponds to the acceleration and deceleration of the interaction process. Within these intervals, the aggregate state of Al changes (melting), and transformations occur in the oxide layer on the particle surface. It transitions from an amorphous state to γ - and α -forms of Al_2O_3 as the temperature of the oxidative environment increases. The formation of each crystalline phase on the surface of the dispersed aluminum enables the delivery of oxygen to the zone of chemical interaction. It is associated with a loss of continuity in the protective layer, caused by stresses arising from changes in the crystalline structure of the oxidation products [9]. The low melting point of aluminum and the stresses generated during melting due to the difference in the coefficients of thermal expansion of Al and Al_2O_3 lead to the rupture of the protective film. It ensures oxidiser transportation but simultaneously causes particle agglomeration due to the appearance of liquid aluminum.

Thus, the features of phase formation during the heating of dispersed aluminum in an oxidative environment show the characteristic challenges associated with utilising the energetic potential of Al as a metallic fuel in condensed systems for various applications. These challenges are related to particle coarsening at the moment of liquid Al formation and the high protective properties of Al_2O_3 oxide formed on the particle surfaces. Consequently, to accelerate oxidation, it is necessary to affect on the properties of the products formed during heating in an oxidative environment.

The monograph [10] considers an analysis of the fundamental physicochemical properties of Al melts with rare-earth elements (REEs) and the oxidation characteristics of powders produced from them via atomisation. According to those, the surface properties of particles can be controlled by considering the reactivity and surface activity of alloying elements introduced into the aluminum melt. Due to adsorption processes in surface layers, a surface-active metal becomes concentrated. It leads to an increase in its surface concentration even at low bulk concentrations within the particles. This is related to the difference in surface



tension between aluminum and the alloying additive and is greater when this difference is larger [11]. Additionally, a second factor influencing the reactivity of alloy powders is the oxidation activity of the alloying additive itself. Research in this direction allowed the author of [11] to develop a scheme of the oxidation mechanisms for Al particles doped with active elements. Scheme in Fig. 2 shows the increased complexity of phase formation on the surface of alloy powder particles promotes the acceleration of aluminum matrix oxidation.

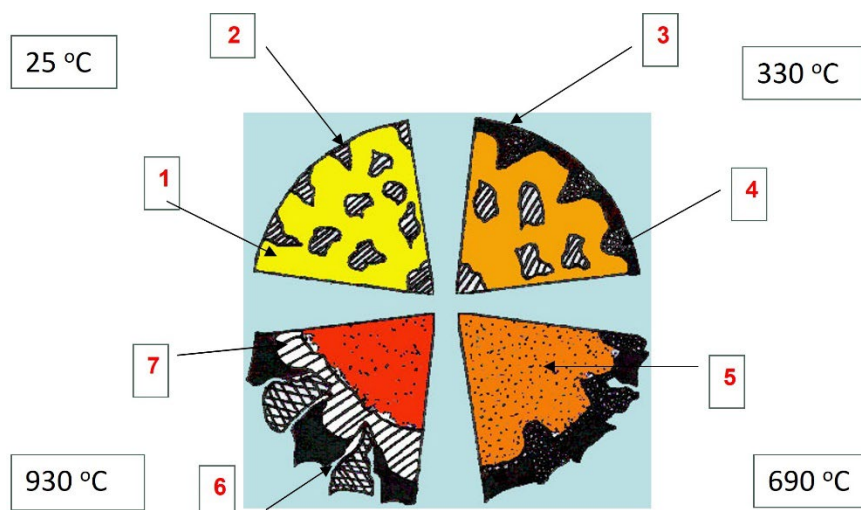


Fig.2. Structure of the particle and the oxide film on its surface changing during heating: 1) solid solution; 2) intermetallide; 3) Al_2O_3 ; 4) Al_2O_3 , R_2O_3 , RAlO_3 ; 5) melt; 6) RAlO_3 ; 7) Al_2O_3 , (R - rare-earth element)

The achievement of these results required decades of work to analyse the concentration of alloying elements on particle surfaces using Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), chemical and X-ray phase analysis of interaction products after heating to various temperatures, electron microscopy, and monitoring changes in the specific surface area of the powders.

Another method for modifying dispersed aluminum provides influencing the properties of the interaction products on the surface of oxidising Al particles. It involves the use of transition metal oxides. The study [12] demonstrates their positive role in the occurrence of thermite interaction with aluminum and the ability to deliver oxygen directly to the reaction zone on the surface of the oxidising particles. However, using mixtures of Al powders with oxide powders in the manufacturing process of energetic systems leads to a loss of direct contact between the particles. Consequently, methods ensuring the deposition of oxidisers directly onto the particle surface were developed [13, 14].

The development of *in situ* methods for studying heterogeneous reactions during heating in gas atmospheres has significantly accelerated the acquisition of information on the processes of the dynamics of phase formation and the kinetics of oxidation of metals and alloys. At the Institute of Nuclear Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS), in collaboration with researchers from the Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry (Novosibirsk, Russia), phase formation processes occurring directly during programmed heating in gas atmospheres have been implemented at a synchrotron radiation source.

This paper reviewed the results of studying the oxidation of aluminum powders, its alloys with Ca and Ba produced by melt atomisation, dispersed Al with surfaces modified by transition



metal compounds in the form of corresponding gels deposited onto the particles. Using TG, DSC, and synchrotron X-ray phase analysis during programmed heating on air atmosphere, data on the dynamics of phase formation and the reasons of the physicochemical interaction processes occurring within the bulk and on the surface of the particles were obtained. The effectiveness of the experimental methods used to justify the selection of pathways for activating the oxidation of aluminum-based metallic fuels is assessed.

The purpose of this study is to evaluate the potential of using experimental methods providing information on the reactivity and dynamics of phase formation during the oxidation and combustion processes of metallic fuels.

Experimental Methodology and Materials

TG/DSC analysis of pure and alloyed Al was performed on a NETZSCH STA 449 F3 Jupiter thermal analyser using thin-walled alumina crucibles with an initial sample mass of approximately 15 mg. Heating was conducted from 25 to 1200 °C at a rate of 10 °C/min. The measurement cell with the sample was purged with an air flow (20% O₂ + 80% N₂) at a rate of 50 ml/min.

The morphology of the alloyed aluminum particles was studied using a TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) and a JEOL JSM-6390LA analytical scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray analyser (EDX). Chemical (elemental) analysis for the content of the modifiers used was performed by atomic emission spectrometry on a JY-48 inductively coupled plasma (ICP) spectrometer. The specific surface area of the powders was evaluated by low-temperature nitrogen desorption (BET method) on a TriStar 3000 automatic analyser (Micromeritics, USA). Particle size and size distribution were determined by laser granulometry on a Horiba LA-950 laser analyzer (Horiba, Japan).

Studies of phase formation features were conducted using a synchrotron radiation (SR) source at the "High-Pressure Diffractometry" and "Precision Diffractometry" stations installed on the fourth and sixth SR beamlines of the VEPP-3 electron storage ring (Shared Research Center "SSTRC", BINP SB RAS) [15, 16]. For high-temperature studies, an XRK-900 reactor chamber (Anton Paar, Austria) was used. The gas mixture was supplied using SmartTrak 50 gas flow controllers (Sierra, USA); reaction products were monitored by a quadrupole mass spectrometer (SRS UGA100, USA). The sample (volume ~0.15 cm³) was heated at a rate of 10 °C/min, with a gas mixture flow rate of 50 ml/min. Phase analysis was performed using the ICDD PDF-2 powder database [17]. Quantitative phase analysis and refinement of crystal lattice parameters were conducted by the Rietveld method using the MAUD program [18].

Main body

Synthesis of Al-Ca, Ba alloys and powders based on them

There are many widespread methods of metalworking, i.e. reduction of metal oxides, hydrometallurgical and carbonyl processes, electrolysis of aqueous solutions and molten salts, and mechanical milling. However, melt atomisation is more advantageous industrial approach due to its relatively low energy consumption, high productivity and process efficiency, broad automation capabilities, and environmental cleanliness [17]. Atomisation is particularly



effective for producing multicomponent alloy powders, as it ensures volumetric uniformity of chemical composition and optimal particle shape. It is achieved by superheating the melt prior to atomisation resulted in a high degree of homogeneity at the atomic level due to the complete destruction of the solid-state hereditary structure, intense mixing, and rapid particle crystallisation with high cooling rates (ranging from $10 \cdot 10^2$ to $10^5 \cdot 10^6$ °C/s). Adjusting the cooling rate over a wide range allows ones to control over the microstructure, enabling the production of particles with varying grain sizes, free from defects such as inhomogeneous distribution of alloying components, and precise management of particle size [18].

The shape of atomised powder particles can be modified from perfectly spherical to highly irregular by regulating the process temperature between liquid metal disintegration and droplet solidification [19]. These factors collectively establish melt atomisation as the most promising method for producing high-quality metallic powders. When powder oxidation is unacceptable or high density and spherical particle morphology are required, atomisation with neutral or inert gases (nitrogen or argon) is applied, eliminating the need for subsequent reduction annealing [20].

The powders of aluminum alloys with Ca, Ba, and the initial Al were produced using the UR-16-300-0.6-U4 installation manufactured by ООО Распылительные Системы и Технологии (Spray Systems and Technologies LLC) (Sverdlovsk region, Novouralsk, Russia). Fig. 3 shows the schematic diagram.

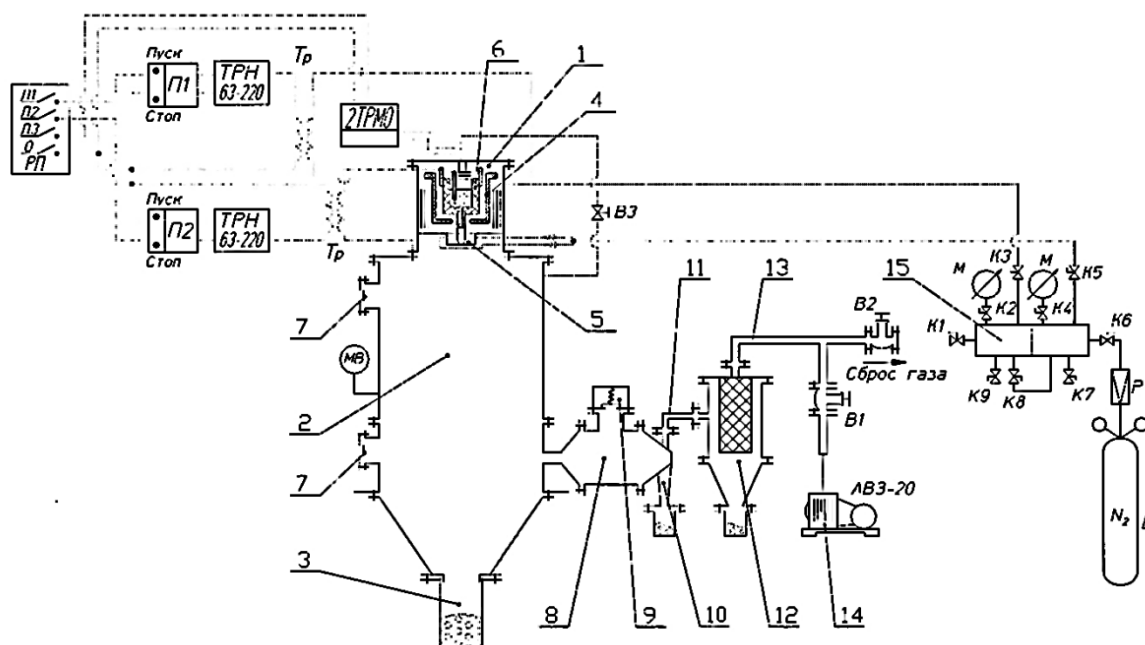


Fig.3. Schematic diagram of the installation for producing aluminum alloy powder by melt atomisation with nitrogen: 1) Melting furnace; 2) Atomisation chamber; 3) Powder collector; 4) Heater; 5) Atomisation nozzle; 6) Crucible; 7) Viewing window; 8) Cyclone; 9) Safety valve; 10) Cyclone collector; 11) Metal conduit; 12) Filter; 13) Turbo blower; 14) Fore-vacuum pump; 15) Gas manifold; Thyristor voltage regulator (ТРН 1.2) for controlling the power of the furnace and metal conduit heaters.

The temperature regimes for atomisation were based on the phase diagrams of Al-Ca and Al-Ba presented in the following section. Alloying was conducted using master alloys composed of intermetallic compounds with the highest aluminum content. Before introducing them into molten aluminum, the intermetallics were ground to a particle size of no more than several tens



of micrometers. Grinding brittle intermetallic compounds reduces the melt homogenisation time prior to atomisation and lowers the required superheating temperature relative to the melting point of aluminum.

Ca and Ba and phase diagrams of binary systems based on aluminum

To accelerate the oxidation process of aluminum-based powders, the alloying element introduced into the Al melt must possess high oxidation capability and surface activity relative to aluminum in the liquid state. Calcium (Ca) and barium (Ba) were selected as such elements. Calcium demonstrates high chemical reactivity towards oxygen. On air, it oxidises more slowly than alkali metals because the oxide film formed on its surface is less permeable to oxygen. When heated, calcium burns with the release of a very large amount of heat [21]:



The surface tension of calcium is 361 mJ/m² [10]. It is close or even lower to that of the most surface-active rare-earth elements – europium and ytterbium [10].

On the Al-Ca phase diagrams (Fig. 4), in the aluminum-rich region, there are intermetallic compounds characteristic of rare-earth elements. For instance, Al₄Ca forms through a peritectic reaction at 700 °C. However, the congruently melting intermetallic compound Al₂Ca melts at 1079 °C [22]. The aluminum-rich eutectic is identified at a temperature of 615 °C and a composition of 5.3 at.% Ca, with the solubility of Ca at this temperature being ~0.4 at.%.

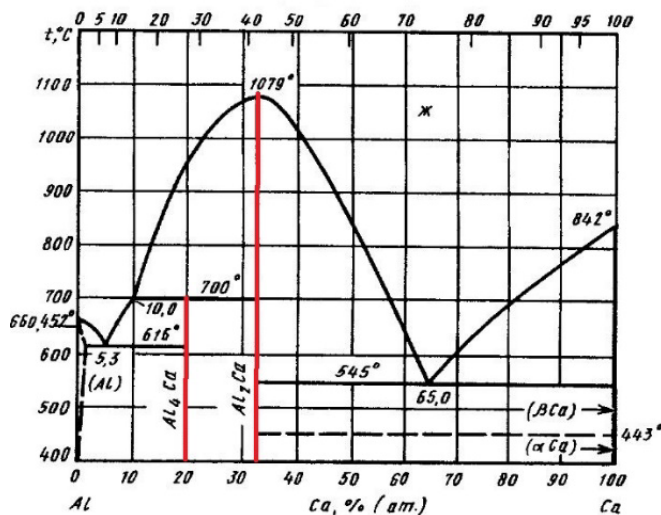
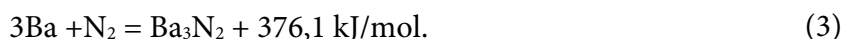
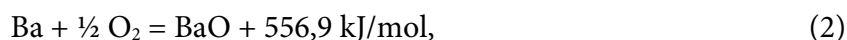


Fig.4. Al-Ca phase diagram.

Barium is chemically more reactive than calcium. Metallic barium is stored in sealed containers under petroleum or paraffin oil. On air, metallic barium loses its luster and becomes covered with a brownish-yellow film of oxide and nitride later turns gray:



Metallic barium is used for the metallothermic reduction of most metals, including aluminum [23].



On the Al-Ba phase diagram [22], as in Al-rare earth metal (REM) systems, there are three compounds. The most aluminum-rich is Al_4Ba . It melts congruently at a temperature of 1105 °C (Fig. 5).

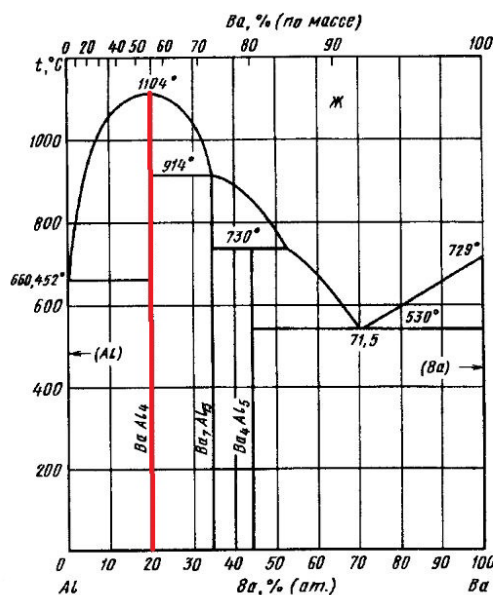
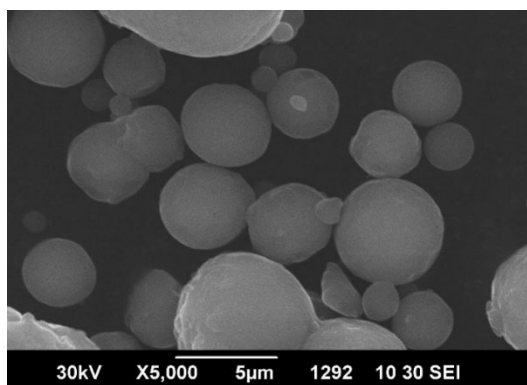


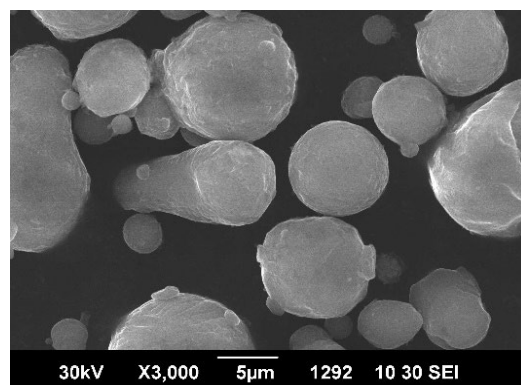
Fig. 5. Al-Ba phase diagram.

According to previous study [24], intermetallic compounds presented in the structure of aluminum-based alloys play a leading role in the oxidation process of powders, as they exhibit higher reactivity toward atmospheric oxygen than aluminum. When the alloys transit to the liquid state, the surface of the metallic core becomes enriched with the surface-active additive. They exist in the form of ordered microgroups corresponding to the most stable intermetallic compound [25]. Based on the results of study [26], the particle surface will be enriched with Ba due to the concentration of intermetallic groupings of the composition Al_4Ba in the Al-Ba system. A similar trend is expected for the Al-Ca system concentrating intermetallic groupings of Al_4Ca and Al_2Ca on the particle surfaces.

Figure 6 shows microimages of powders of aluminum alloys with Ca and Ba. Both powders have a nearly spherical shape.



a)



b)

Fig. 6. Microphotograph of Al-Ca (a) and Al-Ba (b) alloy powders.

According to chemical analysis, Ca content in the powder is about 0.88 at.%, and Ba is 0.26 at.%. According to XPS data [27, 28], Ca concentration on the surface is 34 at.%. Particles



of Ba alloy powder contain ~13 at.%. The specific surface area of the powder containing Ca is $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$, and that of the alloy with Ba is $0.47 \text{ m}^2/\text{g}$. The average particle size is $11 \mu\text{m}$ and $5 \mu\text{m}$, respectively.

Thus, aluminum-based powders containing reactive and surface-active metals (Ca and Ba) in an amount of 1.3 wt.% were obtained in accordance with the amount of master alloy introduced into the Al melt before powder production.

Methods for producing oxidation modifiers for aluminum-based powders and their application techniques to particle surfaces

To ensure close contact of modifiers with aluminum particle surfaces to enhance reactivity, methods for producing transition metal oxide compounds were developed. These were applied in the form of gels, penetrating the natural surface topography formed during melt atomisation crystallisation. After thorough mixing and appropriate thermal treatment, a composite powder with an additional shell of transition metal oxide was formed. Below there are examples of two developed methods for modifying Al with V_2O_5 and Fe_2O_3 .

Modification with V_2O_5

The method is based on the thermolysis of V_2O_5 by pouring its melt into intensely stirred distilled water. In this case, a $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hydrogel forms instantly upon contact of the melt with cold water. Almost all vanadium in the gel is in the pentavalent state. The vanadium content in the gel can be regulated by evaporation, up to a paste or even solid state, i.e., forming xerogels with minimal water content and a unique structure [13, 29]. The gel can be applied using vacuum filtration or, in the case of a paste state, by mixing the components.

According to scanning electron microscopy, impregnation with V_2O_5 gel does not change the shape of the original Al powder particles (Fig. 7). Adsorption measurements showed an increase in specific surface area. Moreover, Hall funnel flow tests indicated a significant improvement in flowability [29].

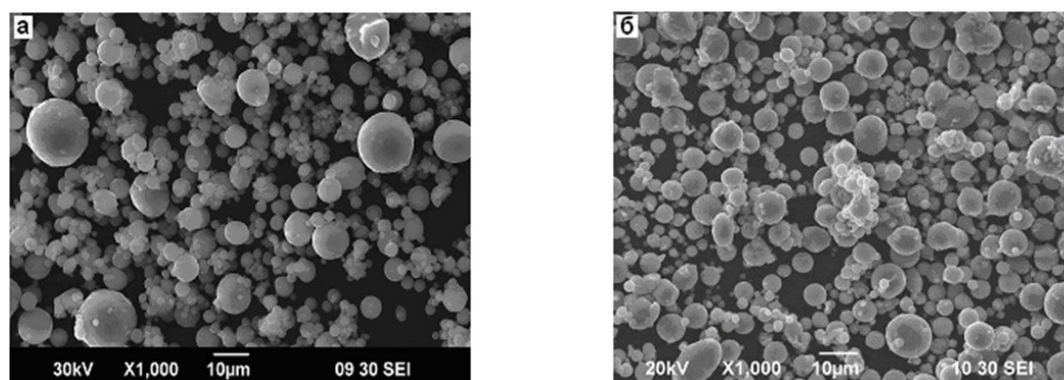


Fig.7. Morphology of Al particles: a) initial; b) modified with $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Modification with iron formate

Modification was conducted according to a patented method [30] by mixing the metal powder with a gel of basic iron(II) formate – $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$. To obtain the gel, a method based on the interaction of iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) with diluted formic acid under mild



heating was used. The solution was held at 80 °C until the release of gaseous products ceased and then evaporated at the same temperature to form a bulk orange precipitate of basic iron formate. The precipitate was separated from the mother liquor by vacuum filtration and air-dried at 50 °C for 1 hour. To prepare the modified aluminum powder, the required amount of $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ was dissolved in distilled water at 80 °C and cooled to room temperature. It was then mixed with Al powder in a porcelain cup. To remove water and decompose the iron formate, the sample was dried at 100 °C for 0.5 hours and then calcined at 350 °C for 1 h. The calcination temperature was selected based on thermal analysis data. Those indicate that the decomposition of $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ during heating in air occurs exothermically in a single stage.

After modifying the surface of the aluminum powder with iron oxide in an amount of 2 wt.% (in terms of metal), the particle surface becomes rougher (Fig. 8).

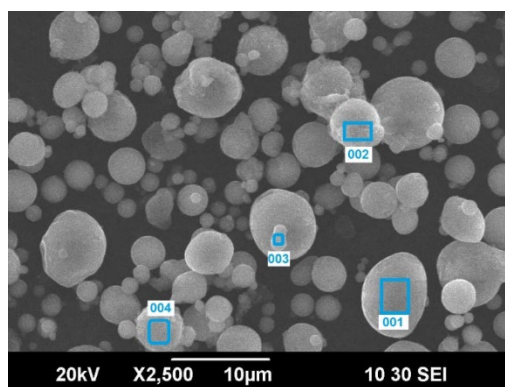


Fig.8. Electron micrograph of Al powder particles modified with Fe_2O_3 .

Local analysis by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) confirms the presence of Fe_2O_3 on the particle surface; the Fe content in the sample is close to the calculated value.

Results of the oxidation study of aluminum-based powders using TG and DSC methods

Figure 9 shows the results of the oxidation study of aluminum powder produced by melt atomization [27].

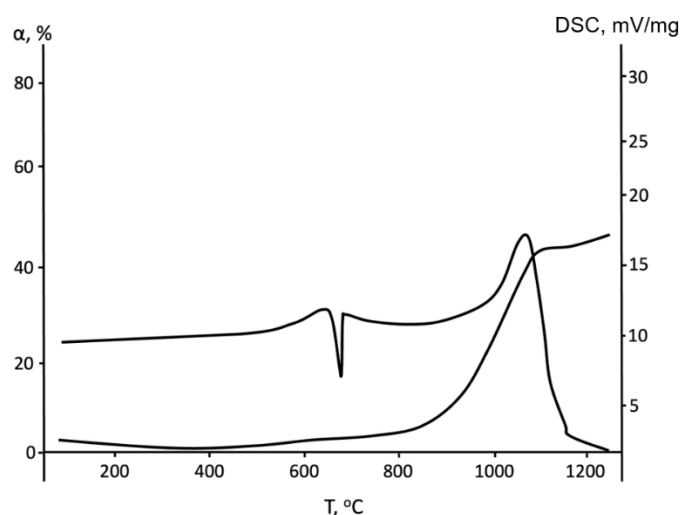


Fig. 9. TG and DSC curves of initial aluminum.



At the initial stage of interaction (550-700 °C), an exothermic effect is observed. It is associated with the disruption of the protective properties of aluminum oxide on the particle surface due to the transition of amorphous Al_2O_3 to the crystalline γ -form, and an endothermic effect of melting of the Al sample. Above the melting point, under the studied heating regimes, a single maximum appears on the DSC curve at a temperature of about 1060 °C. The specific heat released as a result of oxidation is 1840 J/g; the completeness of oxidation is about 41%.

For the Al-Ca alloy (Fig. 10), a more complex heat release pattern is characteristic in the active oxidation region [27].

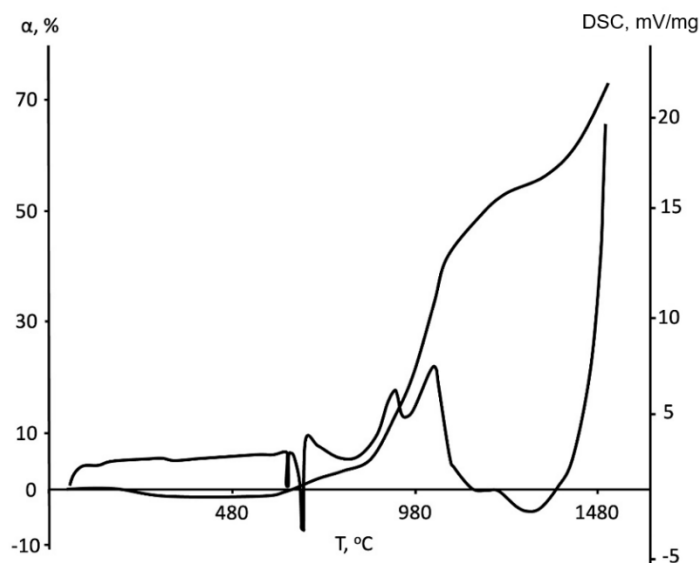


Fig.10. TG and DSC curves of Al-Ca alloy.

Two maxima are observed on the DSC curve: the first at approximately 920 °C and the second at about 1030 °C. The specific heat released is 2104 J/g; including the heat in the region of the first maximum it is 686 J/g. It practically coincides with the melting temperature of the alloy. The degree of conversion is about 73%, indicating an increase in oxidation activity.

For the Al-Ba alloy powder [28], oxidation accelerates immediately after melting. An exothermic effect is recorded on the DSC curve with an area corresponding to 265 J/g (Fig. 11).

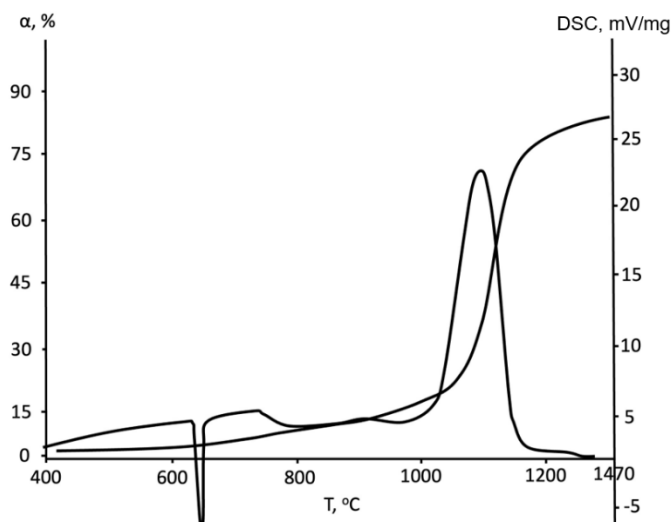


Fig.11. TG and DSC curves of Al-Ba alloy.



It is followed by a second acceleration region of oxidation with a maximum heat release at 1110 °C. The specific heat release increases to 9026 J/g. The total heat release during heating of the sample to the maximum temperature is more than 8 times higher than that of the pure (initial) aluminum powder. The degree of conversion is about 85%.

Figure 12 shows the TG and DSC curves of Al powder modified by applying a V_2O_5 -based gel to its surface. For ease of comparison of the obtained powder, data for the initial aluminum without modification are presented. The oxidation process of the powder begins at temperatures around 500 °C. It is below the melting points of Al (660 °C) and V_2O_5 (678 °C). The DSC curve at a metallic vanadium concentration of 0.78 wt.% shows an exothermic effect with a maximum at 800 °C. It is 250 °C lower than that of the initial aluminum powder. The degree of conversion at 1000 °C is over 80%. Indeed, the unmodified aluminum powder at this temperature is only approximately 20% oxidised.

In terms of reactivity during heating in air, the presented composition is not inferior to and even surpasses the Alex powder obtained by the explosion of aluminum wire. The degree of conversion of Alex powder at 1000 °C is 69% [8].

Along with assessing the reactivity of the developed modified metallic fuel powders, thermogravimetry and scanning calorimetry data provide optimising the search for new modifiers and the conditions for their application to powder surfaces. The use of additives [31-33] of oxides such as WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , I_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO (strong oxidisers and direct surface reactions along the thermite type) activates aluminum combustion. However, practical interest to the modifiers that can be combined with metal powders in a gel state, ensuring close contact with their surface. It is important in the process of obtaining composite formulations for energetic systems.

Therefore, a search for modifiers from the series of formates of manganese, iron, cobalt, and nickel was conducted, their synthesis was performed, and their effect on the reactivity of aluminum powder was studied [34]. The formates were analysed on a thermal analyser when heated to 400 °C in an air environment. Figure 13 shows the TG and DSC curves of Mn, Fe, Co, and Ni formates. The obtained results were used to select the conditions for forming coatings on the surface of aluminum powders.

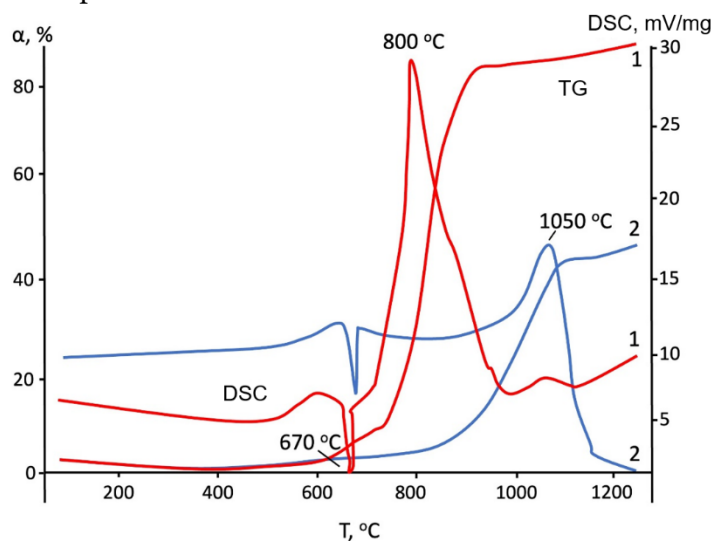


Fig.12. TG and DSC curves: 1 – Al modified with $V_2O_5 \cdot nH_2O$ gel at a vanadium concentration of 0.78 wt.%; 2 – initial aluminum.



Depending on the temperature regimes and gas environment of modifying, an oxide or metallic coating can be formed on the particle surfaces.

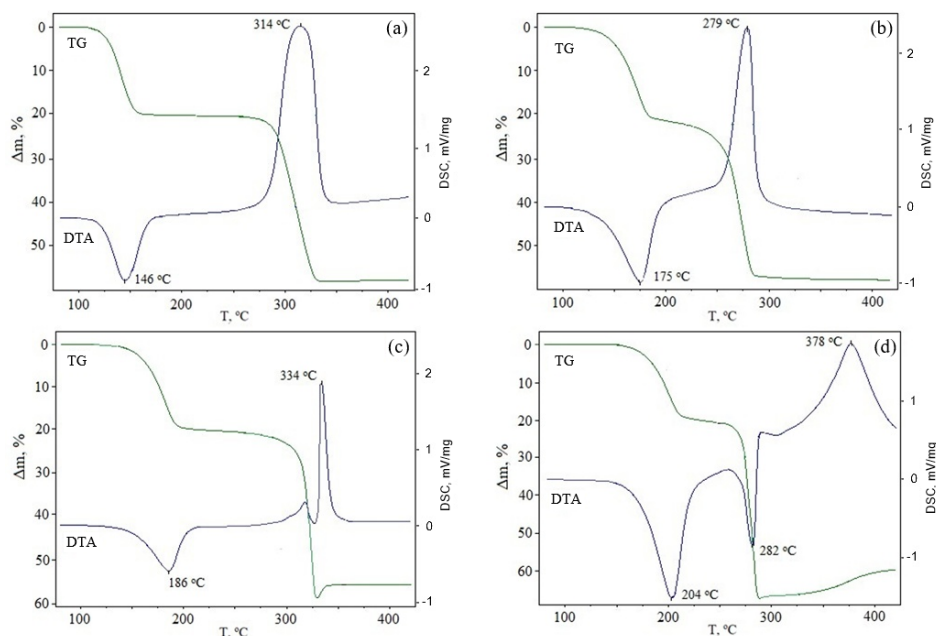


Fig.13. TG and DSC curves of $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $M = \text{Mn}$ (a), Fe (b), Co (c), Ni (d).

Fig. 14 shows the TG and DSC curves of samples of spherical dispersed aluminum powder (ASD-4) modified by impregnation with solutions of $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where $M = \text{Mn}$, Fe , Co , Ni , at a dosage of 2 wt.% in terms of metal content.

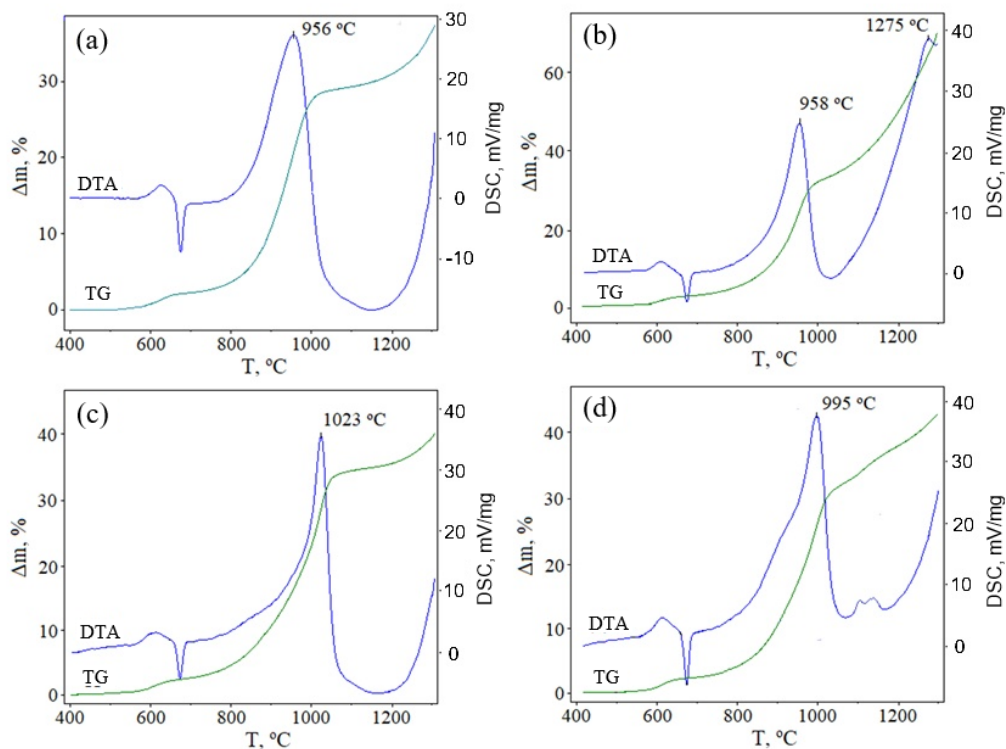


Fig.14. TG and DSC curves of ASD-4 powder samples modified by impregnation with solutions of $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where $M = \text{Mn}$ (a), Fe (b), Co (c), Ni (d), after heating on air at 350 °C for 30 minutes.



According to Fig. 14, a noticeable increase in the degree of oxidation occurs only when modified with iron formate.

Based on the examples, the developed modifiers significantly enhance the reactivity of aluminum-based powders.

Results of X-ray phase analysis using a synchrotron radiation source

Aluminum powder

Information on the phase composition of a sample heated directly in the focus of the radiation beam allows ones to analyse the interaction of Al in a single experiment. It is comprehensively presented in Fig. 15. showing diffraction patterns of ASD-4 powder at various heating temperatures above the melting point of aluminum.

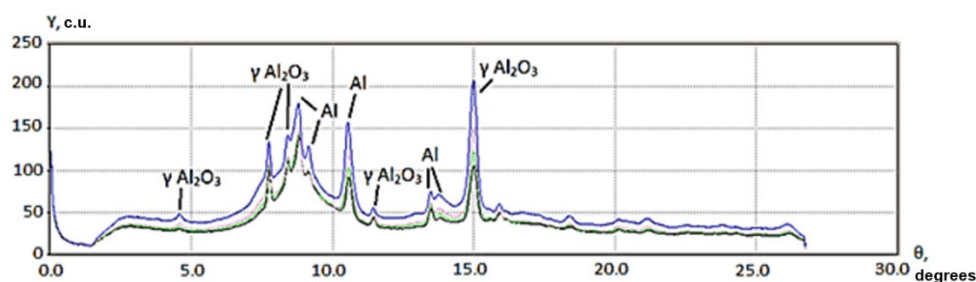


Fig.15. Diffraction pattern of ASD-4 powder at temperatures: black line is 700 °C; green is 800 °C; blue is 900 °C.

Against the background halo of the liquid phase, clear lines of oxide phases formed during oxidation are recorded on the diffraction spectra. Their intensity increases with rising temperature. However, at the time of obtaining this information, the method's capabilities were limited to measurements with steps of several tens of degrees. Nevertheless, the high sensitivity of the detector provides the detection of small amounts of the resulting interaction products.

Aluminum modified with Ca

Based on the results of diffraction studies (Fig. 16) using synchrotron radiation (SR), the initial sample consists of three phases: a solid solution of calcium in aluminum, the intermetallic compound Al_4Ca , and a small amount of Al_2Ca . This pattern persists up to the melting point, with only peak shifts occurring due to increased lattice parameters caused by thermal expansion.

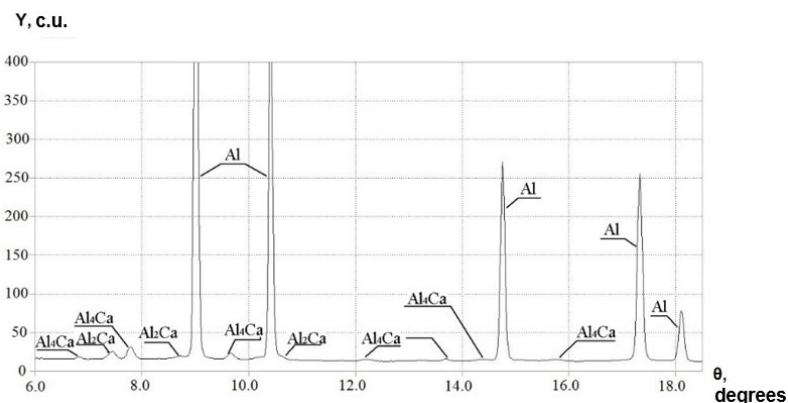


Fig.16. Diffraction pattern of Al-Ca powder at 500 °C.



After melting, the peaks from aluminum and intermetallic compounds disappear, and peaks from phases of corundum, grossite (CaAl_4O_7), and $\text{chi-Al}_2\text{O}_3$ occur against the background of scattering from the liquid alloy (Fig. 17).

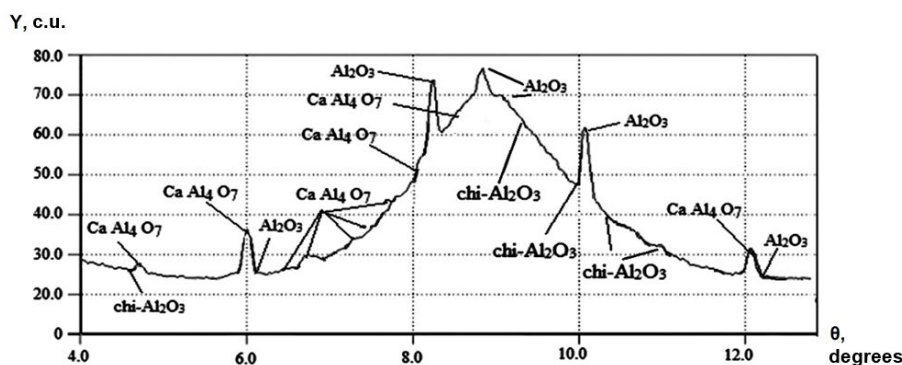


Fig.17. Diffraction pattern of Al-Ca powder heated to 750 °C.

Upon further heating, up to the maximum temperature, there are phases of corundum, grossite, and $\text{chi-Al}_2\text{O}_3$. The liquid phase persists when heated to 1000 °C. As the temperature raises, the quantity and intensity of lines from aluminum oxide and grossite (CaAl_4O_7) significantly increase (Fig. 18).

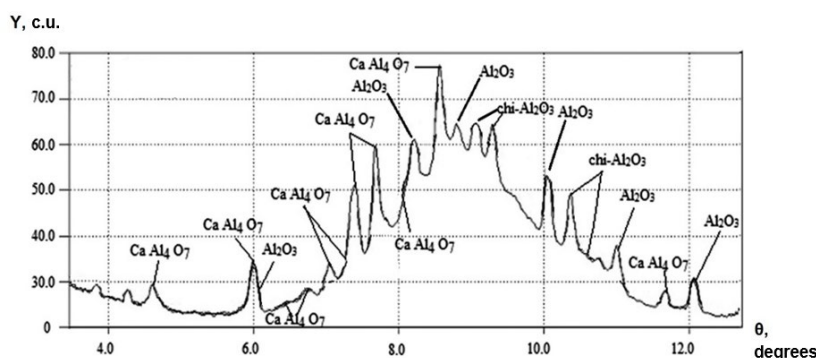


Fig.18. Diffraction pattern of Al-Ca powder heated to 1000 °C.

Figure 19 shows the results of the thermal analysis of powders: Al-Ca alloy (1) compared to the initial aluminum (2).

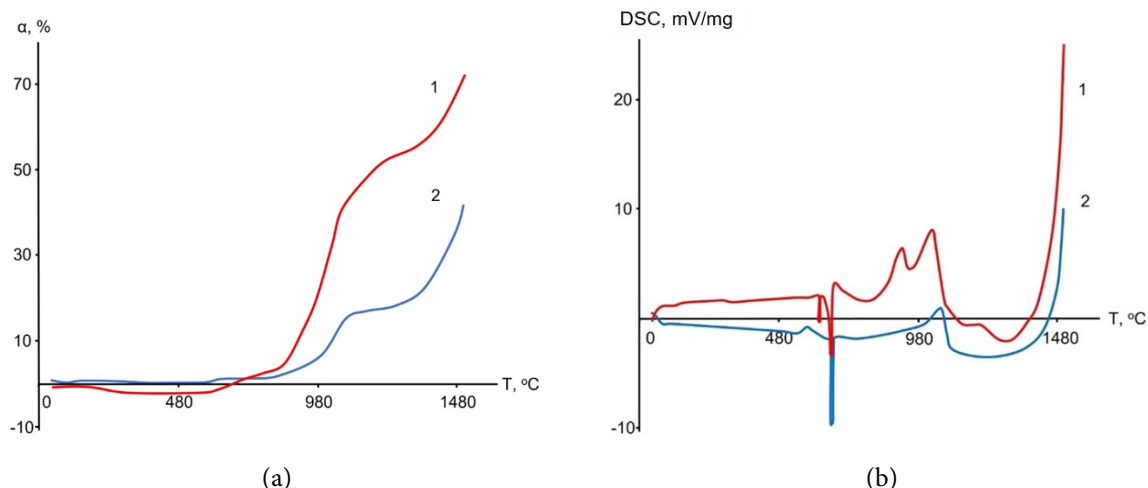


Fig.19. TG (a) and DSC (b) curves: 1) aluminum-calcium alloy; 2) pure aluminum.



According to Fig. 19, at the temperature range of 1025–1280 °C the degree of conversion of the calcium-alloyed powder is two or more times higher than that of pure aluminum. Moreover, at the maximum heating temperature of 1480 °C, the oxidation completeness of the alloy powder is 1.65 times higher.

By a comparison of the obtained results, the presence of three phases (two intermetallic compounds and aluminum) in the structure of the initial alloy particle significantly alters the thermokinetic patterns of aluminum oxidation. Starting from 730 °C, the oxidation process intensifies sharply. In addition to aluminum oxide, grossite (CaAl_4O_7) is formed, resulting from the interaction of calcium and aluminum oxides.

Thus, alloying aluminum with calcium significantly enhances the oxidation completeness of aluminum-based powder. Indeed, calcium exhibits high surface activity toward aluminum and high reactivity with oxygen. This is particularly evident in the initial stages of interaction, at temperatures up to ~1280 °C. Apparently, within this temperature range, the main mass of the alloying additive determining the oxidation features is consumed due to the constant replenishment of the liquid alloy surface with calcium. As seen in Fig. 19, above 1280 °C the TG curves exhibit similar behavior. Such interaction character confirms the proposed mechanism of oxidation presented in the study [11].

Aluminum modified with Ba

Similar studies were conducted for the Al-Ba system. As shown by the diffraction results of the Al-Ba powder (Fig. 20a), the initial phase composition of the powder (Al, Al_4Ba , Al_2O_3) persists up to the melting point of the eutectic. A broad scattering maximum from the liquid phase appears on the diffraction pattern (Fig. 20b).

According to [22], the eutectic melts at a temperature of 651–652 °C. It is consistent with the observed heating temperature of 650 °C.

With subsequent temperature increase, during the analysis of the phase composition of oxidation products by X-ray diffraction, a growth in the intensities of maxima corresponding to the intermetallic compound Al_4Ba is observed (Fig. 20c). Upon further heating, it oxidises to form double oxides BaAl_2O_4 и $\text{Ba}_{0,83}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,33}$ (Fig. 20d). The occurrence of these phases in the oxidation product layer, along with γ and α forms of individual aluminum oxide, reduces the protective properties of the barrier layer, as they have different structures and physico-mechanical characteristics. It is confirmed by electron microscopy data of the initial powder and oxidation products (Fig. 21).

The oxidation products have a fragmented form of hollow oxide shells and smaller fragments. This phase formation pattern facilitating the access of atmospheric oxygen to the metallic surface. It is confirmed by the TG and DSC curves (Fig. 22).

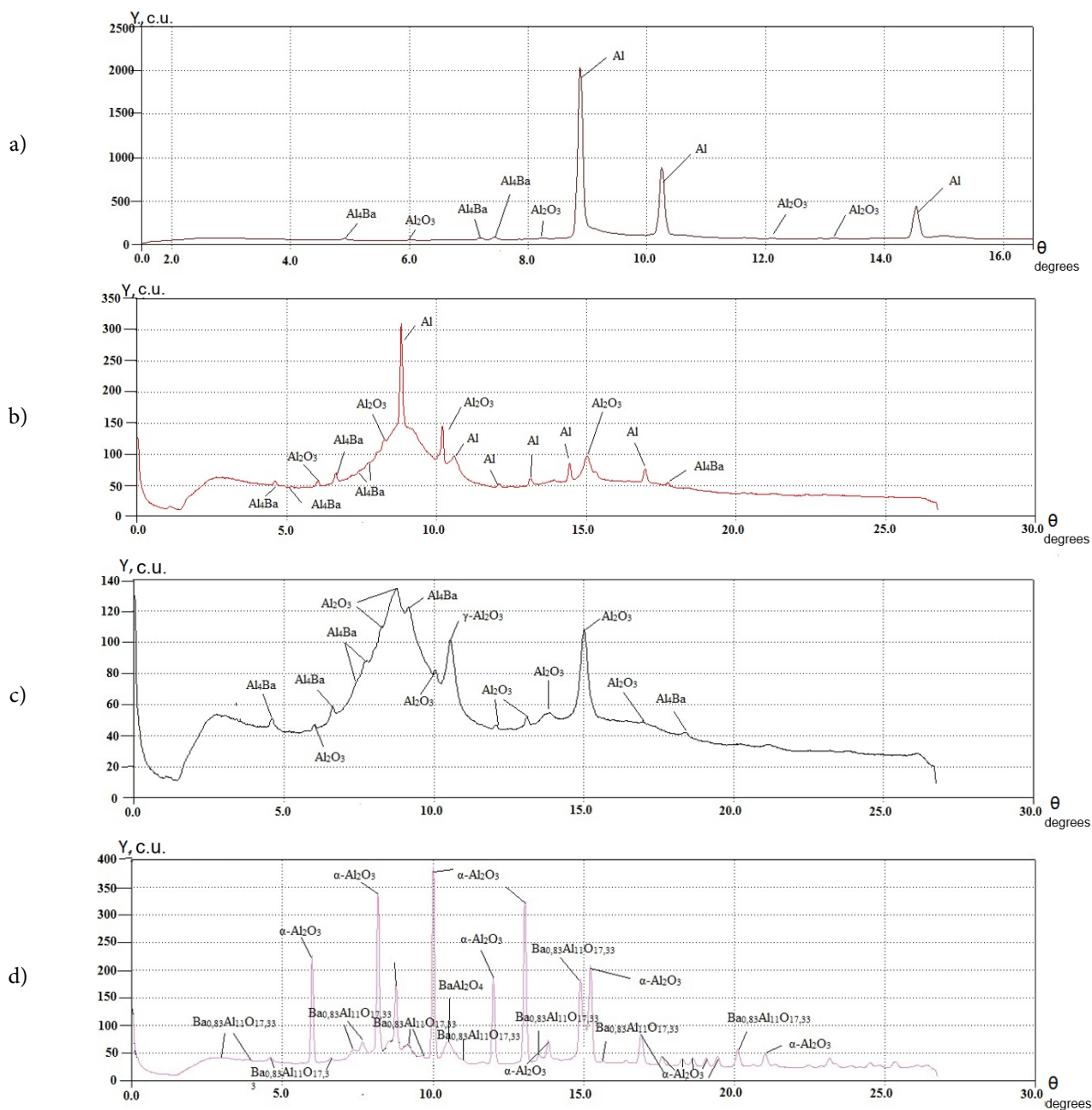


Fig.20. Diffraction patterns of the Al-Ba sample at: a) 500 °C; b) 650 °C; c) 750 °C; d) 1000 °C.

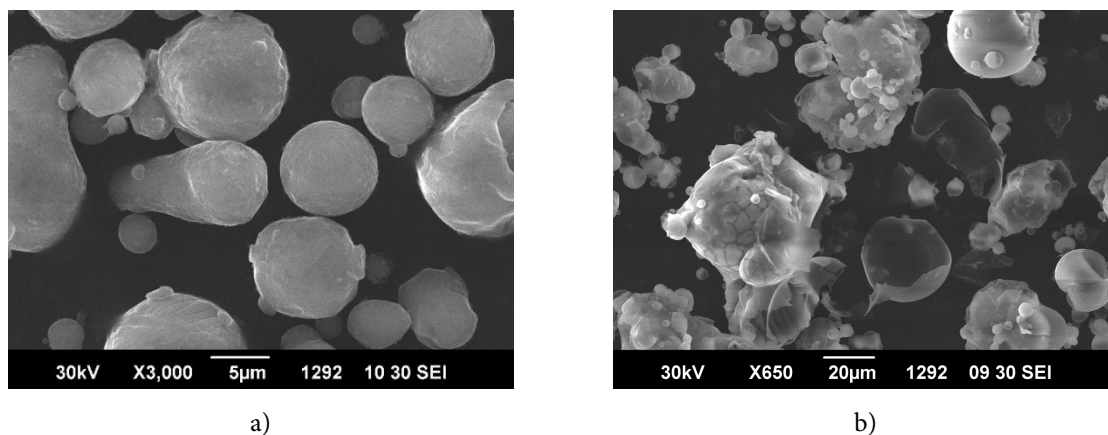


Fig.21. Morphology of Al-Ba powder particles: a) initial; b) oxidised upon heating to 1000 °C.

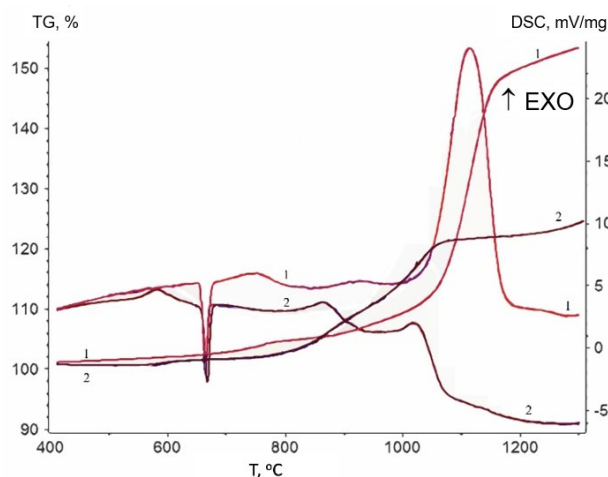


Fig.22. TG and DSC curves: 1) Al-Ba alloy ($S_{sp} = 0.47 \text{ m}^2/\text{g}$); 2) Al ($S_{sp} = 0.4 \text{ m}^2/\text{g}$).

According to thermograms comparison, up to the melting point the pure aluminum powder oxidises vigorously than the alloy itself. As previously established [35], it is due to the removal of diffusion limitations during the transition of amorphous aluminum oxide to the crystalline γ -form Al_2O_3 causing an exothermic effect with a specific heat release of 237 J/g. It is followed by endothermic effects of melting of aluminum and the alloy. Upon further heating, the alloy powder oxidises more efficiently. Immediately after melting, oxidation accelerates, and an exothermic effect is recorded on the DSC curve, with an area corresponding to 265.1 J/g. Then follows a second stage of oxidation acceleration, detected on the TG curve by a change in slope and the appearance of a new exothermic region, transitioning into a large exothermic peak with maximum heat release at 1110 °C. The specific heat release here is 9026 J/g. The total heat release during heating of the samples to the maximum temperature (1573 °C) for the alloy is 8.4 times higher than for the aluminum powder. The maximum mass gain during heating of the Al powder with a specific surface area of 0.4 m^2/g is 44% of that for the Al-Ba alloy powder.

Thus, the high surface and chemical activity of both Ca and Ba allow them to be recommended as effective additives modifying the characteristics of aluminum-based powders used as fuels in energetic condensed systems.

Aluminum modified with V_2O_5

Results of diffraction studies using synchrotron radiation (SR) during heating of a modified V_2O_5 ASD-4 powder sample to 650 °C showed the phase composition consists of Al, Al_2O_3 и V_2O_5 at the initial stage of the oxidation process (Fig. 23a). Above this temperature, i.e., after the transition of aluminum and the modifier V_2O_5 to the liquid state (Fig. 23b), lines of AlVO_4 occur on the diffraction spectra; the lines corresponding to all crystalline forms of metal oxides (Al_2O_3 , V_2O_5) disappear. A further increase in temperature leads to the occurrence on the diffraction pattern of intense maxima from aluminum oxide (α - Al_2O_3) and weak reflections due to the formation of intermetallic compounds of the compositions Al_3V и Al_8V_5 (Fig. 23c) presented on the phase diagram of the Al-V system [22]. On the diffraction patterns of samples taken at the maximum possible temperature of 1100 °C under experimental conditions, the intensity of lines of metallic phases noticeably decreases, and the halo from the liquid phase disappears (Fig. 23d). The obtained results are consistent with the data provided in [36] on the course of interaction processes in the thermite system based on metallic aluminum and V_2O_5 .

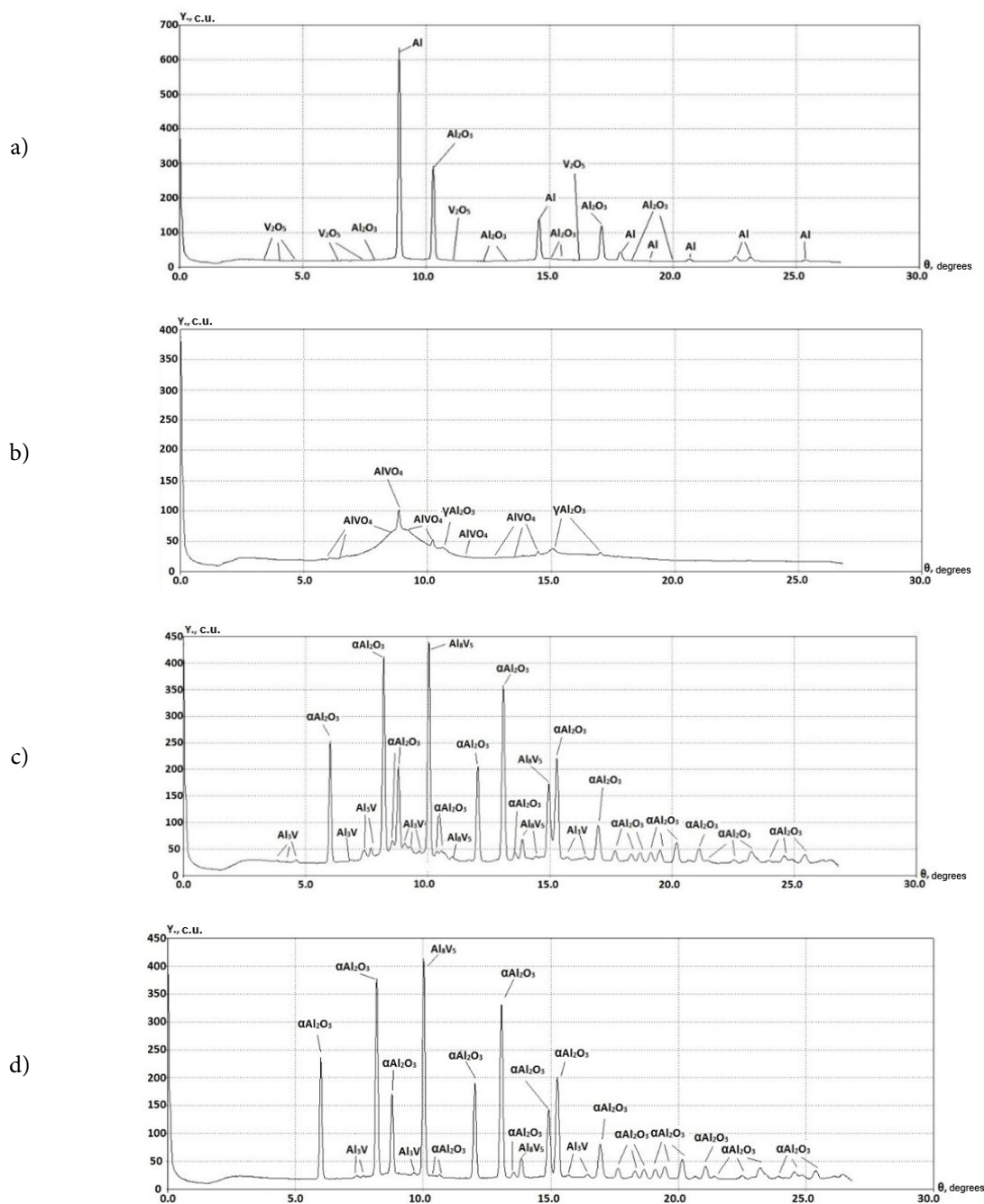


Fig.23. Diffraction patterns of aluminum modified with V_2O_5 at temperatures: a) 500 °C; b) 650 °C; c) 900 °C; d) 1100 °C.

Based on the analysis of the obtained experimental and literary data [37-39], the mechanism of the effect of V_2O_5 additives on the oxidation process of ASD-4 can be represented in the following sequence. Upon melting, liquid aluminum destroys the oxide shell and contacts with V_2O_5 . At a temperature of about 680 °C it transits to the liquid state and interacts with aluminum oxide according to reaction (4), forming $AlVO_4$:



Simultaneously occurring intensive oxidation of aluminum, accompanied by an increase in sample temperature, leads to the melting of $AlVO_4$ [40]. The diversity of practically



simultaneous processes in the volume and on the surface of the sample is associated with the polyvalency of vanadium. It promotes efficient oxygen transfer to the reaction zone, resulting in intensive self-heating of the system.

According to [41], as a result of detailed diffraction analysis under conditions of small temperature interval measurements, the formation of AlVO_4 was observed. It was formed at a temperature of 600 °C (Fig. 24), close to the temperature of AlVO_4 formation ($T=620$ °C) estimated in [36] to study interaction of mixture components with a composition of 33% Al – 67% V_2O_5 using high-temperature X-ray phase analysis.

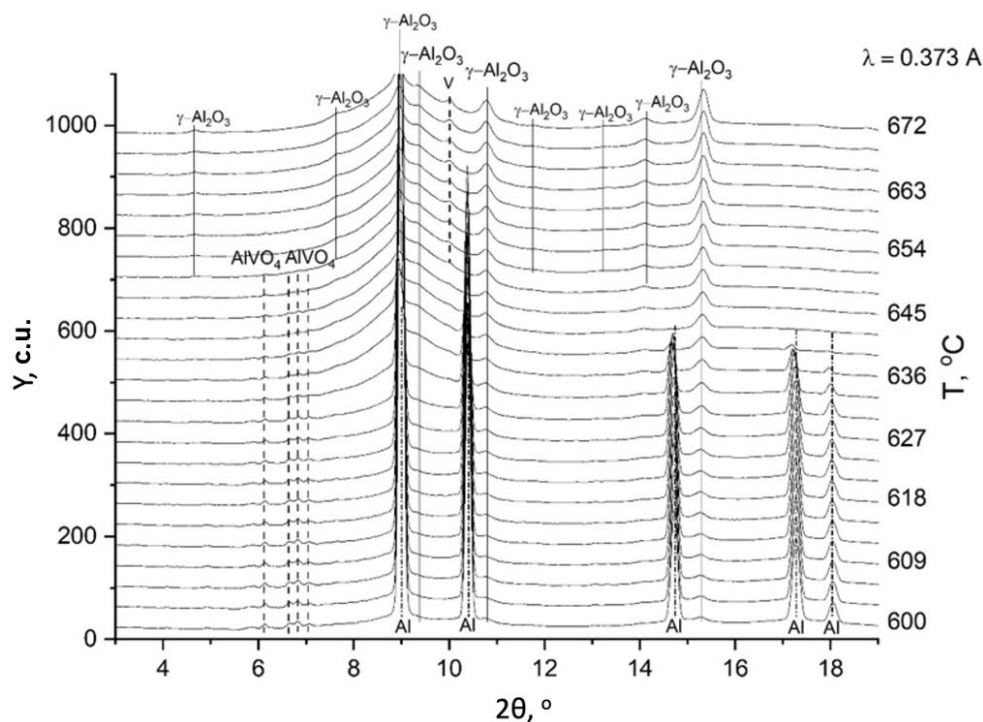


Fig.24. Series of diffraction patterns of the Al- V_2O_5 system at 600-672 °C.

Indeed, the temperatures of processes under conditions of intensive oxidation and combustion is a very complex issue relating with many biases. In [36], the relative bias in temperature determination was about 5%. The bias in our experiment is estimated within the same limits; the thermocouple in a corundum sheath was placed at a distance of 0.1-0.2 mm from the sample and the same distance below the radiation beam. Direct contact of the thermocouple with the reaction front in this diffraction method setup is very difficult to achieve. Real reduction in the onset temperature of interaction can also be caused by dimensional factors of the interacting particles [42, 43]. It can be assumed that nanoscale layers of V_2O_5 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, as established above by ellipsometry, can interact at lower temperatures [42, 43], initiating the oxidation process.

Upon further heating, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ forms at about 642 °C, and reflections of crystalline aluminum disappear. It indicates the transition of the main mass of aluminum to the liquid state. It is 18 °C below the reference melting temperature and suggests an underestimation of the actual sample temperature by the thermocouple. After melting, the occurrence of lines of metallic vanadium, the nucleation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and an increase in the intensity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reflections are observed (Fig. 25).

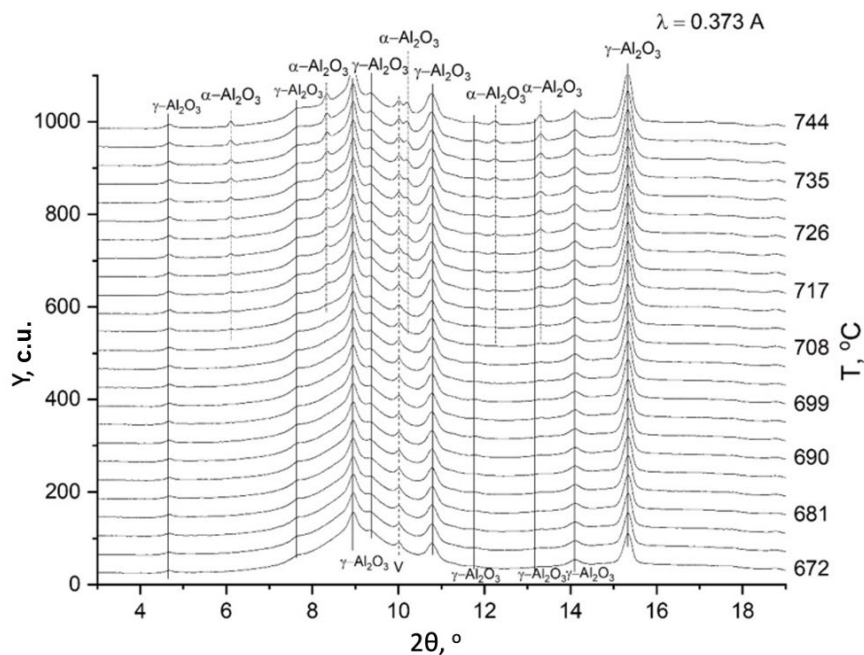


Fig.25. Series of diffraction patterns of the Al- V_2O_5 system at 672-744 °C.

Heating in the range of 744-798 °C indicates a significant increase in the amount of the high-temperature modification of oxide, α - Al_2O_3 (Fig. 26). The line of metallic vanadium persists, and only at the maximum experimental temperature (798 °C) is a reflection corresponding to VO observed in the interaction products.

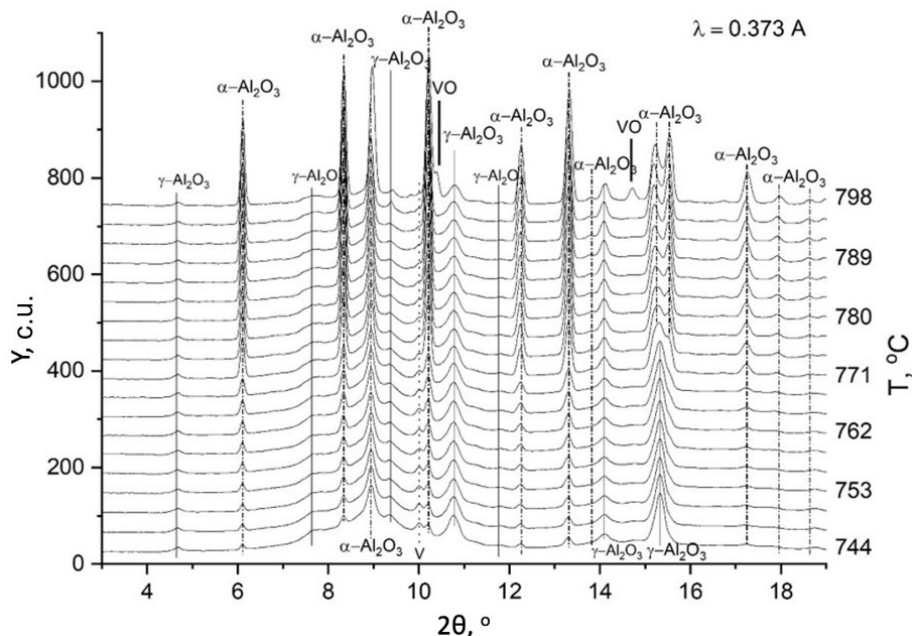


Fig.26. Series of diffraction patterns of the Al- V_2O_5 system at 744-798 °C.

To ensure the reliability of the obtained diffraction patterns, a full-profile analysis of the phase composition was performed using the Rietveld method with the MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) software [44] and the COD (Crystallography Open Database) databases [45]. As an example, Fig. 27 shows the results of the analysis of the diffraction pattern obtained at 600 °C.

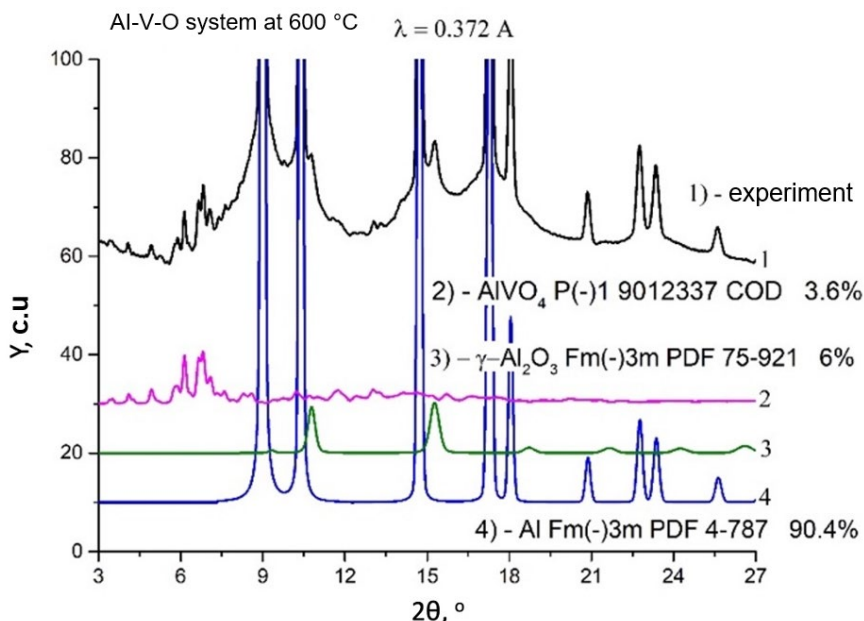


Fig.27. Diffraction pattern of ASD-4 modified with $V_2O_5 \cdot nH_2O$ at 600 °C.

According to Fig. 27, the content of $AlVO_4$ is about 3.6 wt.%; a content of liquid aluminum and $\gamma-Al_2O_3$ is approximately 6 wt.%. The results of full-profile analysis at temperatures of 672-772 °C indicate a content of metallic vanadium of about 0.8-0.9 wt.%. It agrees with the results of chemical analysis of vanadium in the modified layer (0.8 wt.%). However, it is impossible to identify phases containing vanadium at the temperature above 772 °C.

In addition to phase transitions in the oxide layer and metal, the oxidation process of ASD-4 modified with V_2O_5 is influenced by chemical reactions between the components of the $Al-Al_2O_3-V_2O_5-O_2$ system.

The thermite reaction and the reaction of formation of low-melting oxide $AlVO_4$ (4) initiate aluminum oxidation. Constant changes in the phase composition of oxidation products, associated with the surface activity of vanadium oxide and its polyvalency, cause disturbances. They lead to the loss of protective properties by the oxide film on the particle surface and facilitate heat and mass transfer to the chemical reaction zone.

Aluminum modified with $Fe(OH)(HCOO)_2$

To study the behavior of ASD-4 powders modified with gel during oxidation in air, samples containing 1, 5, and 10 wt.% Fe (in terms of metal) were prepared according to the developed methodology. According to synchrotron radiation X-ray diffraction data (Fig. 28), ASD-4 powders obtained by impregnation with gel and heating in air to 350 °C already contain, in addition to iron oxide in the form of $\gamma-Fe_2O_3$, the phase $\alpha-Fe_2O_3$. The intensity of $\alpha-Fe_2O_3$ reflections increases with the amount of modifier.

The observed phase formation pattern may be due to the specifics of thermolysis of the gel applied to the oxide surface of aluminum powder particles. According to [46], the phase transition $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ begins above 350 °C and completes at 550 °C. It is associated with the exothermic effect of the transformation of maghemite into hematite with a maximum on the DTA curve at 560 °C (Fig. 29).

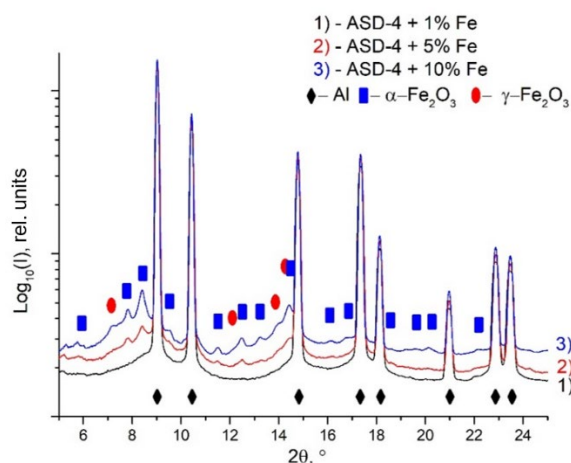


Fig.28. Diffraction patterns of modified aluminum powders with 1, 5, and 10 wt.% Fe content, obtained by impregnation with $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ gel and heating on air to 350 °C.

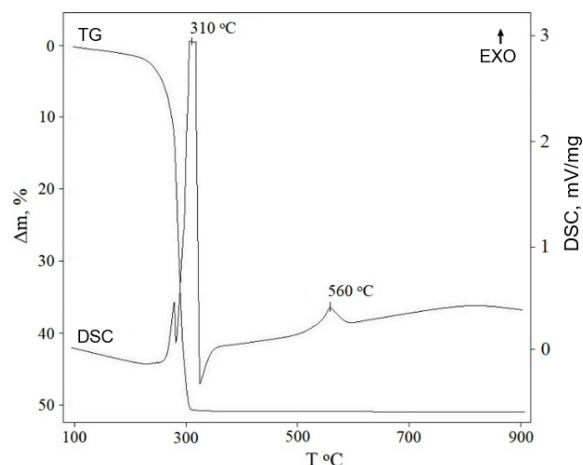


Fig.29. Results of thermal analysis of iron formate $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ by TG and DSC methods.

Processes in the oxide shell on the surface of aluminum particles during heating, associated with the formation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, may also influence the phase transition of maghemite to hematite. They occur with the release of crystallisation heat from the amorphous phase of aluminum oxide in this temperature range.

Figure 30 shows diffraction patterns of modified ASD-4 powder with 10% Fe content, obtained directly during oxidation at heating in an air environment.

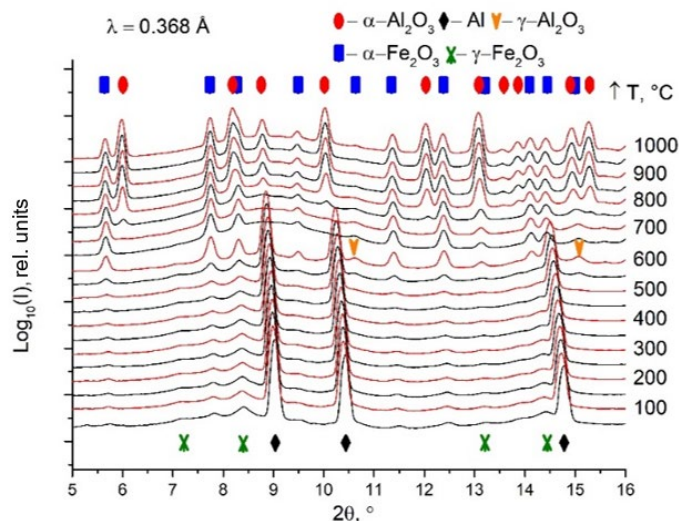


Fig.30. Diffraction patterns of modified aluminum powder with an iron content of 10 wt.%.

An increase in temperature to 500 °C does not lead to significant phase changes in the sample. At 550 °C, the reflections of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ disappear, and the reflections of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ become more intense. After the transition of aluminum to the liquid state at about 660 °C, an increase in the concentration of aluminum oxide in the form of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is observed. It becomes intense at temperatures above 750 °C. During the oxidation process, iron stabilises as $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, upon further temperature increase up to 1000 °C. However, no iron-containing phases are formed, such as Fe, Fe_3O_4 , FeO, Fe_3Al , AlFe, FeAl_2O_4 observed as intermediate products in the interaction of components in the Al – Fe_2O_3 thermite system [47-49].



Figure 31 shows visually the temperature dependencies of the phase quantities formed during the oxidation of the ASD-4 + 10% Fe sample. Each set of points by temperature corresponds to one diffraction pattern from Fig. 30. Accordingly, the phases have different weight contributions during heating.

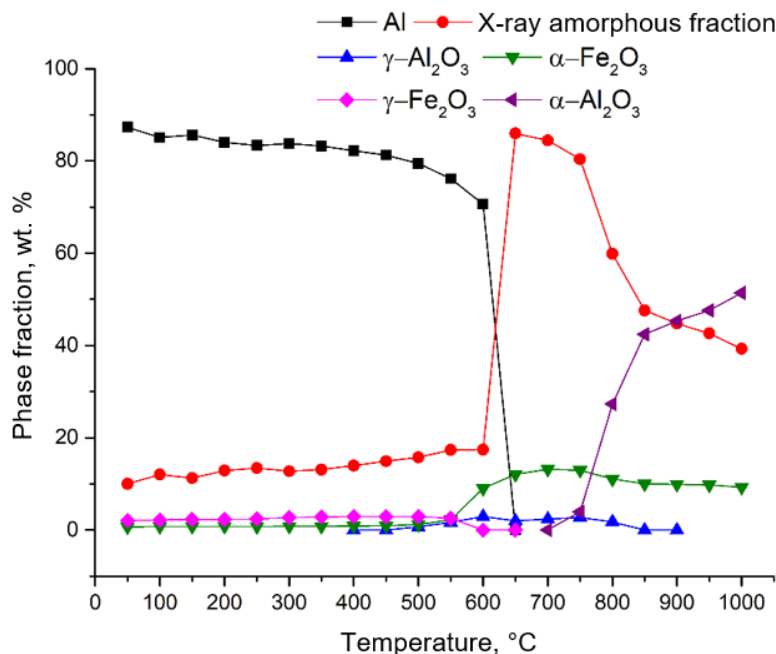


Fig.31. Dependence of the phase composition of the ASD-4 + 10% Fe sample on temperature during heating on air from room temperature to 1000 °C.

According to Fig. 31, about 40% of the X-ray amorphous component corresponds to the amount of liquid Al in the sample at the maximum temperature of X-ray recording (1000 °C). After heating in a resistance furnace at a rate of 10 °C/min to 1000 °C and cooling a similar powder in air to room temperature, full-profile analysis showed the presence of 40% Al in the form of a crystalline phase, 54% α - Al_2O_3 , and about 6% hematite (Fe_2O_3). It agrees with the amount of X-ray amorphous phase and α - Al_2O_3 oxide (Fig. 31).

A similar phase formation pattern is characteristic of samples with iron contents of 1 and 5 wt.%. Their diffraction patterns differ in weaker manifestations of iron oxide reflections. An increase in iron concentration leads to a natural decrease in the temperature of the intensive α - Al_2O_3 formation stage due to Al oxidation from 850 °C (1% Fe) to 800 °C (5% Fe) and 750 °C (10% Fe). Moreover, through X-ray diffraction only Al, Al_2O_3 and polymorphic modifications of Fe_2O_3 were detected in the studied modified ASD-4 powder samples. The results presented were obtained for compositions containing modifiers in amounts close to optimal concentrations. It does not lead to a significant reduction in the mass of the main fuel (aluminum).

To establish the patterns of modifier amount influence of iron oxide on the reactivity of ASD-4 aluminum powder, we present the results of oxidation studies. The obtained samples were analysed by thermogravimetry and differential scanning calorimetry during heating in an air environment from room temperature to 1400 °C at a rate of 10 °C/min. The results of thermal analysis are shown as DSC and TG curves in Fig. 32.

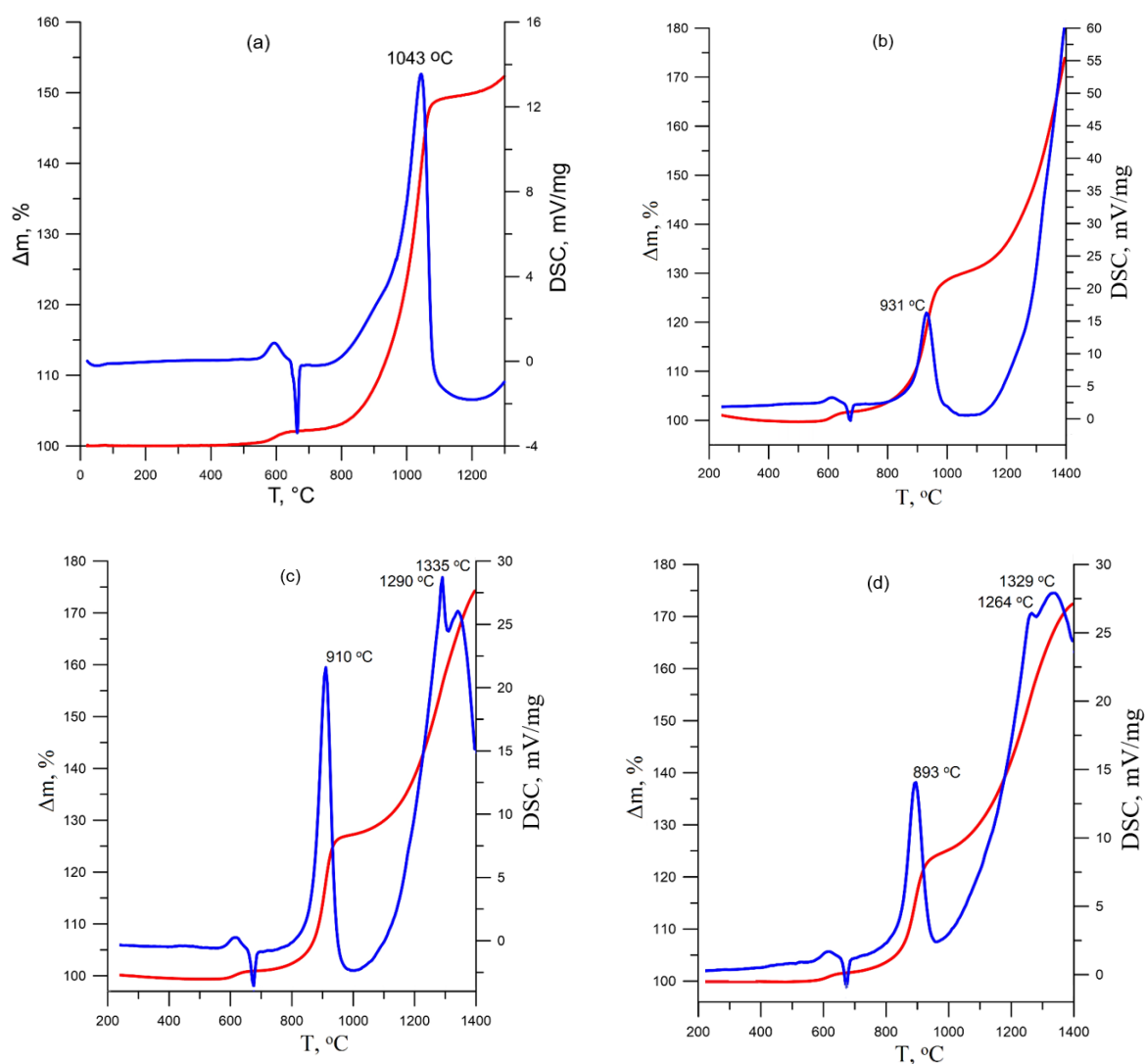


Fig.32. TG and DSC curves of ASD-4 powders: initial (a) and modified with $\text{Fe}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ gel: b) $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$ wt.%; c) $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5$ wt.%; d) $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10$ wt.%.

According to Fig. 32a, the oxidation of aluminum in the modified powder with an iron concentration of 1 wt.% begins below 600 °C and is accompanied by a small exothermic effect. The melting of aluminum (~660 °C) is recorded, followed by an acceleration of mass gain due to oxidation with a maximum heat release at 931 °C and a specific heat of oxidation of 5943 J/g in the range of 800-1060 °C. When the temperature is above 1060 °C, the oxidation process gradually accelerates. However, the formation of a corresponding exothermic peak does not occur up to 1400 °C. With a powder content of 5 wt.% Fe, the intensity of heat release following aluminum melting increases sharply (Fig. 32b). The specific heat of oxidation increases to 7423 J/g; the temperature of the exothermic maximum decreases to 910 °C. With a further temperature increase, a second (1290 °C) and a third (1335 °C) exothermic maximum form. For the sample with a concentration of 10 wt.% Fe, the heat release intensity and the temperature corresponding to the exothermic maximum decrease to 4290 J/g and 893 °C; the positions of the second and third maximum peaks shift slightly to the low-temperature zone (Fig. 32c).



Analysing the results of the studies, amounts of iron oxide additives do not significantly reduce the aluminum content in the powders, activate the oxidation of powdered metallic fuel by atmospheric oxygen. The thermite interaction on the particle surface (peaks on the DSC curves at 931, 920, and 893 °C) increases the specific heat release and the completeness of aluminum oxidation. The ignition temperature of the thermite mixture of composition Al + Fe₂O₃ in vacuum is 965 °C [50].

Conclusion

Figures 1 and 2 present schematics of the oxidation of aluminum particles and powders of Al alloyed with rare-earth metals (REMs). Using the TG, DSC, and X-ray phase analysis data provided in this study, acquired directly during programmed heating in air, and by aligning them along the temperature axis, the oxidation process - comprising sequences of phase formation, phase transitions in oxide layers, and the metallic core - can be represented as a diagram shown in Fig. 1. As an example, Fig. 33 shows a similar diagram for aluminum modified with V₂O₅ and pure Al powder.

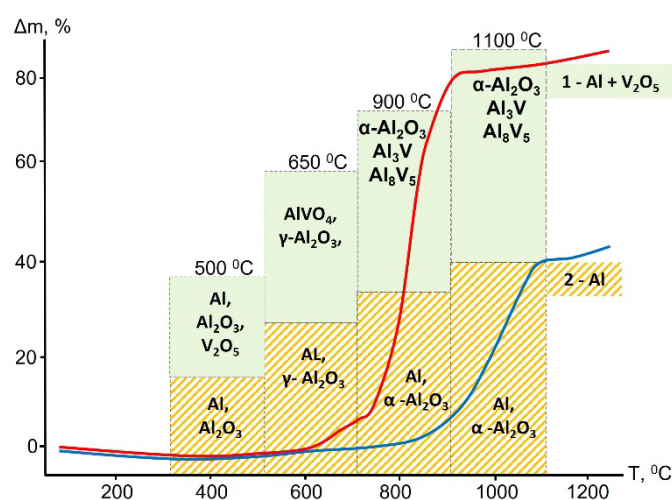


Fig. 33. TG curves of Al-V₂O₅ powder (1) and initial Al (2), and phase formation regions during heating in air at a rate of 10 °C/min.

The thermite interaction between V₂O₅ and Al, the possibility of reactions between oxides, the growth of new crystalline phases in the studied system, interfacial stresses, the availability of synchrotron radiation (SR) and TG/DSC data. etc. allow us to obtain comparative modification results and processes determining the oxidation mechanism in a short time. The combination of the experimental methods considered for justifying the selection of activation pathways for metallic fuel oxidation, existing capability to study model, and real composite formulations of energetic condensed systems (ECS) at the new "SKIF" accelerator will significantly accelerate the development of new high-energy materials.

Funding:

The work was performed in accordance with the state order to the Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, № 124020600007-8.

**Conflict of interest:**

The authors declare they have no financial or other interests.

References

1. Pokhil P.F., Belyaev A.F., Frolov Yu.V., Logachev V.S., Korotkov A.I. Combustion of Powdered Metals in Active Media. Moscow: Nauka, 1972, 294 p. (In Russian).
2. Alikin V.N., Vakhrushev A.V., Golubchikov V.B., Ermilov A.S., Lipanov A.M., Serebrennikov S.Yu. Solid Propellants for Rocket Engines. Ed. by Academician A.M. Lipanov. Moscow: Mashinostroenie, 2011, 380 p. (In Russian).
3. Gromov A.A., Sergienko A.V., Popenko E.M., Slyusarsky K.V., Larionov K.B., Dzidziguri E.L., Nalivaiko A.Y. Characterization Aluminum Powders: III. Non-Isothermal Oxidation and Combustion of Modern Aluminized Solid Propellants with Nanometals and Nanooxides. *Propellants Exlos. Pyrotech.*, 2020, 45, 1-12. DOI: <https://doi.org/10.1002/prop.201900163>.
4. Glotov O.G. Screening of metal fuels for use in composite propellants for ramjets. *Prog. Aeronaut. Sci.*, 2023, 143, 1-25. DOI: 10.1016/j.paerosci.2023.100954.
5. Liu Y., Wang Y., Liu Y., Zhao B., Liu W., Yan Q., Fu X. High calorific values boron powder: ignition and combustion mechanism, surface modification strategies and properties. *Molecules*, 2023, 28, 1-29. DOI: 10.3390/molecules28073209.
6. Han L., Wang R., Chen W., Wang Z., Zhu X., Huang T. Preparation and combustion mechanism of boron-based high-energy fuels. *Catalysts*, 2023, 13, 1-16. DOI: 10.3390/catal13020378.
7. Gopienko V.G. Metal Powders of Aluminum, Magnesium, Titanium, and Silicon. Consumer Properties and Applications; ed. by A.I. Rudskoy. St. Petersburg: Izd-vo Politekhn. Un-ta, 2012, 356 p. (In Russian).
8. Korotkikh A.G. Impact of Aluminum Powder Dispersion on Ignition and Non-Stationary Combustion Processes of Heterogeneous Condensed Systems. Dr. Sci. (Phys.-Math.) Dissertation. Tomsk, 2012, 302 p. (In Russian).
9. Eselevich D.A. Study of the Activity and Completeness of Oxidation of Dispersed Aluminum Modified with Surfactants of Various Nature (Ca, Ba, V_2O_5). Cand. Sci. (Chem.) Dissertation. Yekaterinburg, 2015, 121 p. (In Russian).
10. Kononenko V.I., Shevchenko V.G. Physical Chemistry of Activation of Disperse Systems Based on Aluminum. Yekaterinburg: UrO RAN, 2006, 238 p. (In Russian).
11. Shevchenko V.G. Effect of alloying on the kinetics and mechanism of oxidation of powdered aluminum-based alloys with rare- and alkaline-earth metals. *Combust. Explos. Shock Waves*, 2011, 47, 166-173. DOI: 10.1134/S0010508211020043.
12. Shevchenko V.G., Volkov V.L., Kononenko V.I., Zakharova G.S., Chupova I.A. Effect of sodium and potassium polyvanadates on aluminum-powder oxidation. *Combust. Explos. Shock Waves*, 1996, 32(4), 436-438. DOI: 10.1007/BF01998494.
13. Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Konyukova A.V., Krasilnikov V.N. Russian Patent No. 2509790, 2014. (In Russian).
14. Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Konyukova A.V., Krasil'nikov V.N. Effect of Vanadium Containing Activating Additives on the Oxidation of Aluminum Powders. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2014, 8(5), 634-640. DOI: 10.1134/S1990793114050224.
15. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D., Pirogov B.Ya., Sharafutdinov M.R., Titov V.M., Tolochko B.P., Vasiljev A.V., Zhogin I.A., Zhulanov V.V. One-coordinate X-ray detector OD-3M. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2009, 603(1-2), 76-79. DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.164.
16. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentshev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storagering. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 2001, 470(12), 80-83. DOI: 10.1016/S0168-9002(01)01029-4.
17. Libenson, G.A. Fundamentals of Powder Metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1975, 200 p. (In Russian).



18. **Antsiferov V.N., Bobrov G.V., Druzhinin L.K.** Powder Metallurgy and Sprayed Coatings. Moscow: Metallurgiya, 1987, 792 p. (In Russian).
19. **Barka D., Weis V.** Powder Metallurgy of Special Purpose Materials. Moscow: Metallurgiya, 1977, 376 p. (In Russian).
20. **Silaev V.A., Putimtsev B.N.** Production of Alloyed Powders by Melt Atomization with Nitrogen. In: Production, Properties and Applications of Metal Powders. Kiev: IPM AN SSSR, 1976, 144 p. (In Russian).
21. **Doronin N.A.** Calcium. Moscow: Gosatomizdat, 1962, 191 p. (In Russian).
22. **Lyakishev P.P.** Phase Diagrams of Binary Metal Systems: Handbook. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 992 p. (In Russian).
23. **Lokshin E.P., Voskoboinikov N.B.** Barium and Its Properties. Apatity: KNTs RAN, 1996, 168 p. (In Russian).
24. **Shevchenko V.G., Latosh I.N., Grigorov I.S., Chupova I.A., Kochedykov V.A.** Role of Intermetallics in the Oxidation of Al-REE System Powders. *Rasplavy [Melts]*, 2009, (3), 60-68. (In Russian).
25. **Bykov V.A., Uporov V.B., Sidorov V.E.** Magnetic Susceptibility of Dilute Al-Ce Alloys at High Temperatures. *Rasplavy [Melts]*, 2006, (6), 19-24. (In Russian).
26. **Volkovich A.V., Zhuravlev I.S., Trofimov I.S., Gorbachev A.E.** Thermodynamic Properties of Barium in Liquid Alloys with Aluminum and Their Prediction for Alkaline Earth Metals in Other Alloys. *Rasplavy [Melts]*, 2008, (5), 16-24. (In Russian).
27. **Shevchenko V.G., Kuznetsov M.V., Bibanaeva S.A., Konyukova A.V., Chupova I.A., Latosh I.N., Kochedykov V.A., Eselevich D.A.** Segregation of calcium on the surface of aluminum-based powders and its effect on oxidation kinetics. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2012, 48, 631-635. DOI: 10.1134/S2070205112050115
28. **Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Ancharov A.I., Tolochko B.P.** Effect of barium on the oxidation kinetics of an aluminum-based alloy powder. *Combust. Explos. Shock Waves*, 2014, 50(6) 647-652. DOI: 10.1134/S0010508214060045.
29. **Shevchenko V.G., Krasil'nikov V.N., Eselevich D.A., Konyukova A.V., Ancharov A.I., Tolochko B.P.** Effect of V_2O_5 on the Oxidation Mechanism of ASD-4 Powder. *Combust. Explos. Shock Waves*, 2015, 51(5) 572-577. DOI: 10.1134/S0010508215050081.
30. **Krasilnikov V.N., Eselevich D.A., Koniukova A.V., Shevchenko V.G.** Russian Patent No. 2670440, 2018. (In Russian).
31. **Kumar S., Krishnamurthy N.** Synthesis of V-Ti-Cr alloys by aluminothermy co-reduction of its oxides. *Process. Appl. Ceram.*, 2011, 5, 181-186. DOI: 10.2298/PAC1104181K.
32. **Stamatis D., Zhu X., Schoenitz M., Dreizin E.L., Redner P.** Consolidation and mechanical properties of reactive nanocomposite powders. *Powder Technol.*, 2011, 208(3), 637-642. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.01.002.
33. **Yeh C.L., Wang H.J.** Formation of Ta-Al intermetallics by combustion synthesis involving Al-based thermite reactions. *J. Alloys Compd.*, 2010, 491(1-2), 153-158. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.10.203.
34. **Shevchenko V.G., Krasil'nikov V.N., Eselevich D.A., Konyukova A.V.** Oxidation of Powdered Aluminum after Surface Modification with Mn, Fe, Co, and Ni Formates. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, 55(1) 21-27. DOI: 10.1134/S2070205119010210.
35. **Shevchenko V.G., Bulatov M.A., Kononenko V.I., Chupova I.A., Latosh I.N.** Impact of the Properties of the Surface Oxide Layer on the Oxidation of Aluminum Powders. *Powder Metallurgy*, 1988, (2), 1-5. (In Russian).
36. **Sharipova N.S., Ksandopulo G.I.** Phase and structural transformations and mechanism of propagation of self-propagating high-temperature synthesis in a V_2O_5 -Al mixture. *Combust Explos Shock Waves*, 1997, 33, 659-668. DOI: 10.1007/BF02671798.
37. **Mear F.O., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A.** Structural investigations of rapidly solidified Mg-Cu-Y. *J. Alloys Compd.*, 2010, 496(1), 149-154. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.01.159.
38. **Slobodin B.V., Glazyrin M.P., Fotiev A.A.** Phase Composition of Vanadium-Containing Slags from Steam Generators. *Thermal Engineering*, 1978, (3), 40-43 (in Russian).
39. **Woo K.D., Kim J.H., Kwon E.P., Moon M.S., Lee H.B., Sato T., Liu Z.** Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometer-Sized Al_2O_3 Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and V_2O_5 Composite Particles during Sintering. *Met. Mater. Int.*, 2010, 16, 213-218. DOI: 10.1007/s12540-010-0408-x.



40. **Dabrowska G., Tabero P., Kurzawa M.** Phase relations in the Al_2O_3 - V_2O_5 - MoO_3 system in the solid state. The crystal structure of AlVO_4 . *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2009, 30(3), 220-229. DOI: 10.1007/s11669-009-9503-4.
41. **Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Popov N.A., Krasil'nikov V.N., Vinokurov Z.S., Ancharov A.I., Tolochko B.P.** Oxidation of ASD-4 Powder Modified by V_2O_5 . *Combust. Explos. Shock Waves*, 2018, 54(1), 58-63. DOI: 10.1134/S0010508218010094.
42. **Andrievskii R.A., Khachoyan A.V.** Role of Size Effects and Interfaces in the Physicochemical Properties of Consolidated Nanomaterials. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, 52(2), 4-14 (in Russian).
43. **Rusanov A.I.** Colloid-Chemical Aspects of Nanoscience: Nanostructured Materials: Preparation, Properties, Applications. Minsk: Belaruskaya Navuka, 2009, 71-90 (in Russian).
44. A Rietveld extended program to perform the combined analysis: diffraction, fluorescence and reflectivity data using X-ray, neutron, TOF or electrons. Available at: <http://maud.radiographema.eu> (accessed 10.06.2025).
45. Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organic compounds and minerals, excluding biopolymers. Available at: <http://www.crystallography.net> (accessed 12.06.2025).
46. **Ye X., Lin. D., Jiao Z., Zhang L.** The thermal stability of nanocrystalline maghemite Fe_2O_3 . *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, 31, 2739-2744. DOI: 10.1088/0022-3727/31/20/006.
47. **Duraes L., Costa B.F.O., Santos R., Correia A., Compos J., Portugal A.** Fe_2O_3 /aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2007, 465(1-2), 199-210. DOI: 10.1016/j.msea.2007.03.063.
48. **Liu Y., Qian Q., Xu C., Min F., Zhang M.** Synthesis of $\text{FeAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composites by Thermite Reaction. *Asian J. Chem.*, 2013, 25(10), 5550-5552. DOI: 10.14233/ajchem.2013.OH14.
49. **Wang Y., Song X.I., Jiang W., Deng G., Guo X., Liu H., Li F.** Mechanism for thermite reactions of aluminum/iron-oxide nanocomposites based on residue analysis. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 2014, 24(1), 263-270. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63056-9.
50. **Monogarov K.A., Pivkina A.N., Grishin L.I., Frolov Y.V., Dilhan D.** Uncontrolled re-entry of satellite parts after finishing their mission in LEO: Titanium alloy degradation by thermite reaction energy. *Acta Astronautica*, 2017, 135, 69-75. DOI: 10.1016/j.actaastro.2016.10.031

Received 11.07.2025

Approved 06.08.2025

Accepted 20.08.2025



Научная статья

УДК 661.872.224

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-67-74

СИНТЕЗ ЧЕРНОГО МАГНИТНОГО ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО ПИГМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Г.Б. Ануфриева, А.А. Комина, А. Е. Терешко

Гера Борисовна Ануфриева, аспирант; Анна Александровна Комина, бакалавр; Анастасия Евгеньевна Терешко, канд. хим. наук, доцент кафедры ХТОП

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; anufrievagb@ystu.ru, tereshkoe@ystu.ru

Ключевые слова:

магнитный пигмент,
магнитная проницаемость,
свойства, координаты
цвета, твердость

Аннотация. Синтезирована серия магнетитов с различной магнитной проницаемостью. Исследованы технические, оптические и противокоррозионные свойства пигментов. Установлена зависимость твердости лакокрасочных покрытий от магнитной проницаемости пигмента.

Для цитирования:

Ануфриева Г.Б., Комина А.А., Терешко А.Е. Синтез черного магнитного железоксидного пигмента и исследование его свойств // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 67-74.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Черный железоксидный пигмент, получаемый из оксида железа (Fe_3O_4), является ключевым компонентом в различных отраслях промышленности, таких как производство лакокрасочных материалов, полимеров и композитов. Его уникальные физико-химические свойства, такие как высокая укрывистость, диспергируемость и устойчивость к воздействию внешней среды, делают его незаменимым в ряде приложений.

Актуальность исследования черного железоксидного пигмента обусловлена его широким использованием в лакокрасочной промышленности в производстве полимерных материалов. В условиях современного рынка, где требования к качеству и экологичности продукции становятся все более строгими, использование неорганических пигментов, таких как черный железоксидный, приобретает особую значимость. Пигмент не только обеспечивает необходимую цветовую гамму, но и способствует улучшению эксплуатационных характеристик материалов, таких как устойчивость к ультрафиолетовому излучению, химическая стойкость, термостойкость, электропроводность и другие [1-6].

Черный железоксидный пигмент представляет собой высокофункциональный материал, который благодаря своим физико-химическим свойствам довольно



востребован в лакокрасочной отрасли и разработке современных композитов. Преимущества пигмента делают его незаменимым при разработке новых технологий и материалов с заданными характеристиками, обеспечивая стабильный спрос в различных секторах промышленности [7].

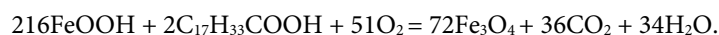
Экспериментальная часть

Прибор У-2 использовался для определения прочности покрытий при ударе (ГОСТ 4765-73); маятниковый прибор ТМЛ – для измерения твердости покрытий (ГОСТ 5233-2021); спектрофотометр СФ-18 – для определения цвета пигмента (ГОСТ Р 52662 – 2006); КФК-2 – для определения размера частиц пигмента; импедансметр Z-1500J – для исследования противокоррозионных свойств покрытий; торсионные весы Waga torsyjna WT250 – для взвешивания магнитного пигмента.

Основная часть

Целью данной работы является синтез магнетитов с различной магнитной проницаемостью и изучение их свойств. В настоящее время черные магнитные железооксидные пигменты остаются недостаточно исследованными.

Для получения черного железооксидного пигмента (ЧЖОП) из желтого железооксидного пигмента (ГОСТ 12.1.007) необходимо восстановление железа из Fe^{3+} . В качестве восстановителя может быть использована олеиновая кислота (ТУ 2634-144-44493179-11). Получение ЧЖОП протекает при температуре 400 °С в течение 1 ч по реакции [3]:



В ходе работы были проведены синтезы ЧЖОП с разным содержанием восстановителя в системе (таблица 1).

Таблица 1. Рецепттура синтеза черного железооксидного пигмента с варьированием содержания восстановителя (олеиновой кислоты).

Компонент, % масс.	ЧЖОП 1	ЧЖОП 2	ЧЖОП 3	ЧЖОП 4	ЧЖОП 5	ЧЖОП 6	ЧЖОП 7
Олеиновая кислота	37,82	36,62	35,37	34,08	32,73	31,32	29,86
Содержание желтого железооксидного пигмента, %	62,18	63,38	64,63	65,92	67,27	68,68	70,14
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Для анализа магнитных свойств пигмента применялся метод торсионного взвешивания, позволяющий количественно оценивать силу магнитного взаимодействия. На высокочувствительных торсионных весах измеряли массу исследуемого пигмента в отсутствие внешнего магнитного поля. Далее под весы помещали сильный магнит, создавая внешнее магнитное поле. Проводили повторное измерение массы пигмента в присутствии сильного магнитного поля. Рассчитывали разницу между полученными значениями массы Δm (с магнитом и без него), которая



обусловлена взаимодействием материала с магнитным полем (например, парамагнитными, диамагнитными или ферромагнитными свойствами образца).

$$\mu = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \cdot 100$$

μ – относительная магнитная проницаемость, %.

m_1 – масса пигмента в присутствии сильного магнитного поля, г;

m_0 – масса пигмента в отсутствии магнитного поля, г.

Для полученных образцов ЧЖОП проведены исследования технических свойств. Зависимость свойств пигмента от содержания восстановителя представлена в таблице 2.

Таблица 2. Технические свойства пигментов.

Показатель	Пигмент						
	ЧЖОП 1	ЧЖОП 2	ЧЖОП 3	ЧЖОП 4	ЧЖОП 5	ЧЖОП 6	ЧЖОП 7
Маслоемкость, г/100 г	52	53	48	45	47	47	51
КОСП, %	27	27	29	30	30	30	28
Укрывистость, г/м ²	7,6	7,7	7,6	7,7	7,7	7,9	8
Кислотное число, мгКОН/г	6,28	4,56	5,02	5,54	3,94	3,53	4,31
Размер частиц, мкм	2,4	3,5	3,7	2,3	3,2	2,9	3,5
Относительная магнитная проницаемость, %	3,85	3,51	3,7	13,82	3,27	3,09	3,57
Содержание соединений Fe ³⁺ , %	79,52	82,66	73,95	76,00	74,46	83,77	87,35

Результаты измерений определения дисперсности пигментов методом седиментационной турбидиметрии представлены на рис. 1.

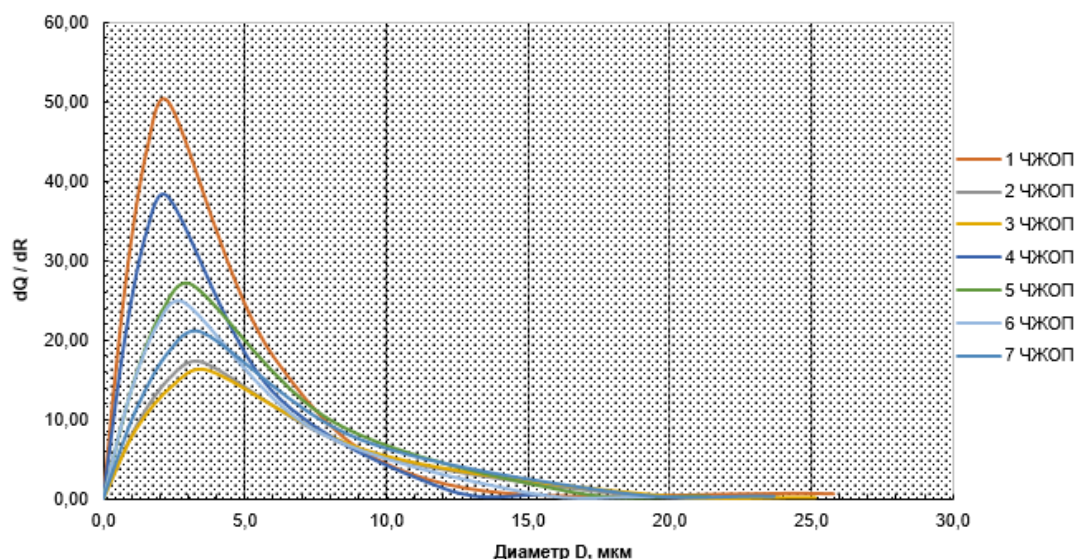


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения по размерам частиц пигмента.

Как следует из таблицы 2, все пигменты обладают удовлетворительной маслоемкостью, при этом наименьшая характерна для ЧЖОП 4 и равна 45г/100г. Укрывистость пигментов находится в диапазоне от 7,6 до 8 мм²/г, т.е. образцы обладают высоким значением этого показателя. Наилучшей укрывистостью исследуемых



пигментов обладает образец ЧЖОП 1, что обусловлено более узким распределением частиц по размеру. Все пигменты обладают удовлетворительным содержанием Fe^{3+} в перерасчете на оксид железа, что соответствует показателям для железоксидных пигментов.

Следует отметить, что при содержании олеиновой кислоты в реакционной массе 34%, получается пигмент с наилучшими магнитными свойствами. Его относительная магнитная проницаемость более чем два раза превышает этот показатель для других синтезированных пигментов. Кроме того, для ЧЖОП 4 наблюдается самое узкое распределение частиц по размеру.

В ходе синтеза, несмотря на высокую температуру процесса (400 °C), в составе пигмента могут находиться следы олеиновой кислоты. Для оценки этого параметра были проведены исследования кислотных чисел полученных образцов пигмента. Установлено, что все полученные образцы ЧЖОП обладают невысоким значением КЧ, что свидетельствует о незначительном остаточном содержании олеиновой кислоты. Причем значение КЧ образцов коррелирует с содержанием кислоты в реакционной массе согласно рецептурам синтеза (таблица 1).

Проведены исследования оптических свойств ЧЖОП, полученных при различных концентрациях олеиновой кислоты в реакционной массе во время синтеза. Исследовались координаты цвета в системе CIELab [8, 9] и светостойкость пигментов в полном цвете и в разбеле с цинковыми белилами в соотношении 1:5. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Оптические свойства пигментов

Показатели	Пигмент						
	ЧЖОП 1	ЧЖОП 2	ЧЖОП 3	ЧЖОП 4	ЧЖОП 5	ЧЖОП 6	ЧЖОП 7
В полном цвете							
Координаты цвета до облучения	$L^*=27,09$ $a^*=0,93$ $b^*=3,70$	$L^*=26,38$ $a^*=1,27$ $b^*=4,13$	$L^*=27,63$ $a^*=1,03$ $b^*=3,3$	$L^*=28,91$ $a^*=1,21$ $b^*=2,18$	$L^*=26,36$ $a^*=0,84$ $b^*=2,77$	$L^*=25,64$ $a^*=1,04$ $b^*=3,33$	$L^*=28,85$ $a^*=1,10$ $b^*=3,34$
Координаты цвета после облучения	$L^*=27,97$ $a^*=0,80$ $b^*=3,54$	$L^*=27,52$ $a^*=1,31$ $b^*=4,03$	$L^*=29,36$ $a^*=1,09$ $b^*=3,51$	$L^*=27,91$ $a^*=0,98$ $b^*=4,03$	$L^*=26,20$ $a^*=0,75$ $b^*=3,59$	$L^*=26,52$ $a^*=0,94$ $b^*=3,29$	$L^*=30,31$ $a^*=1,28$ $b^*=3,59$
Светостойкость пигмента, ΔE	0,90	1,15	1,74	2,12	0,84	1,97	1,80
Различие по светлоте, ΔL	0,88	1,14	1,73	- 1,00	- 0,16	- 0,88	1,78
В разбеле							
Координаты цвета до облучения	$L^*=41,99$ $a^*=0,96$ $b^*=0,18$	$L^*=43,43$ $a^*=2,05$ $b^*=-0,23$	$L^*=43,22$ $a^*=1,52$ $b^*=-0,65$	$L^*=41,41$ $a^*=1,88$ $b^*=0,46$	$L^*=46,63$ $a^*=0,92$ $b^*=-1,36$	$L^*=43,17$ $a^*=1,28$ $b^*=-0,73$	$L^*=44,34$ $a^*=1,81$ $b^*=-0,01$
Координаты цвета после облучения	$L^*=41,33$ $a^*=1,16$ $b^*=-0,61$	$L^*=43,20$ $a^*=2,02$ $b^*=-0,44$	$L^*=42,89$ $a^*=1,45$ $b^*=-0,72$	$L^*=41,59$ $a^*=1,97$ $b^*=-0,29$	$L^*=46,60$ $a^*=0,95$ $b^*=-1,41$	$L^*=43,29$ $a^*=1,29$ $b^*=-1,04$	$L^*=44,14$ $a^*=1,81$ $b^*=-0,32$
Светостойкость пигмента, ΔE	1,05	0,31	0,34	0,26	0,07	0,33	0,37
Различие по светлоте, ΔL	- 0,66	- 0,23	- 0,33	0,18	- 0,03	0,12	- 0,2



Цветовые координаты всех образцов пигментов близки по своему значению, но образец ЧЖОП 7 обладает более высоким значением светлоты. Кроме того, наблюдается отличие оттенков образцов ЧЖОП: при увеличении содержания восстановителя при синтезе пигмента увеличивается краснота и снижается желтизна.

Исследована светостойкость пигментов по оценке полного различия в цвете ΔE (таблица 3). Образец ЧЖОП 5 продемонстрировал наилучшую светостойкость по результатам испытаний. Для остальных образцов под воздействием УФ-излучения изменение цвета составило от 0,9 до 2,12 ΔE . Этот факт, вероятно, связан с окислительно-восстановительными процессами в пигменте под действием УФ-излучения. Причем для покрытий, выполненных в разбеле (с оксидом цинка), отличие оттенков видно невооруженным глазом. Здесь также отмечается снижение значения светлоты при УФ-облучении, что также может быть связано с высокой фотоактивностью оксида цинка и его хорошей способностью поглощать УФ-лучи.

Полученные образцы магнитных пигментов были введены в эпоксидную смолу ЭД-20. В качестве отвердителя использовался полиэтиленполиамин. Из наполненных эпоксидных композиций были сформированы покрытия с содержанием пигмента 7,14 % масс. и изучены их свойства.

Противокоррозионные свойства наполненных эпоксидных покрытий оценивали с помощью импедансометрии [10]. Результаты измерения значения импеданса эпоксидных покрытий, содержащих ЧЖОП, представлены на рис. 2.

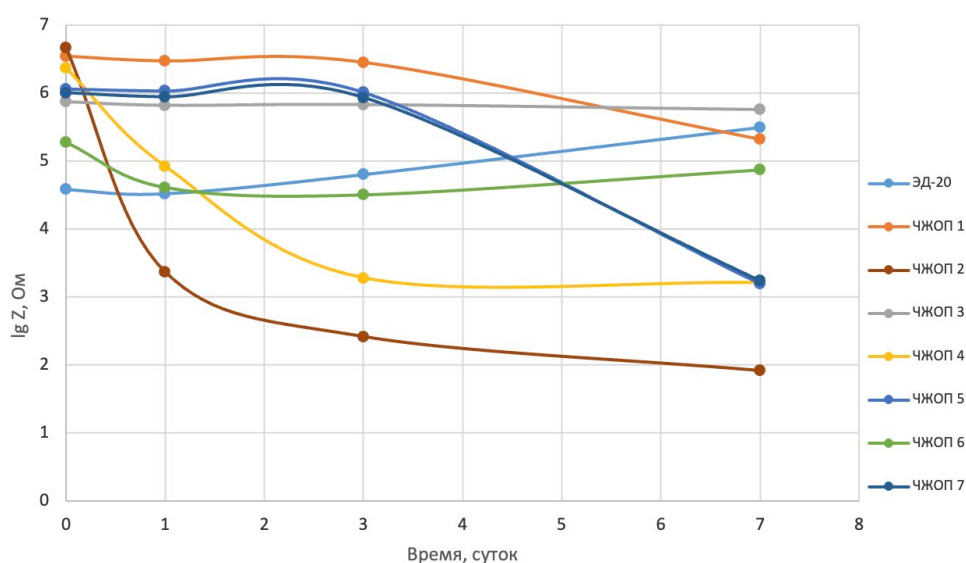


Рис. 2. Изменение значения импеданса при выдержке покрытий в растворе электролита при частоте 56 Гц.

Как следует из данных, представленных на рис. 2, покрытия, наполненные ЧЖОП, обладают более высокими защитными свойствами в начальный момент времени по сравнению с лаковым покрытием ЭД-20. Однако, для покрытий, наполненных ЧЖОП 4 и ЧЖОП 2, наблюдается снижение противокоррозионных свойств уже после первых суток экспозиции в растворе хлорида натрия. После трех суток экспозиции значение импеданса уже практически не меняется. Покрытия, наполненные ЧЖОП 1, ЧЖОП 3, ЧЖОП 5, ЧЖОП 6, ЧЖОП 7, сохраняют начальный уровень противокоррозионной защиты до трех суток экспозиции, но покрытия с ЧЖОП 5, ЧЖОП 7 после трех суток



экспозиции в растворе электролита снижают защитные свойства. Покртия, наполненные ЧЖОП 1, ЧЖОП 3, ЧЖОП 6, сохраняют защитные свойства на протяжении всего периода наблюдений.

Результаты исследования влияния магнитной проницаемости на твердость покрытия представлены на рис. 3.

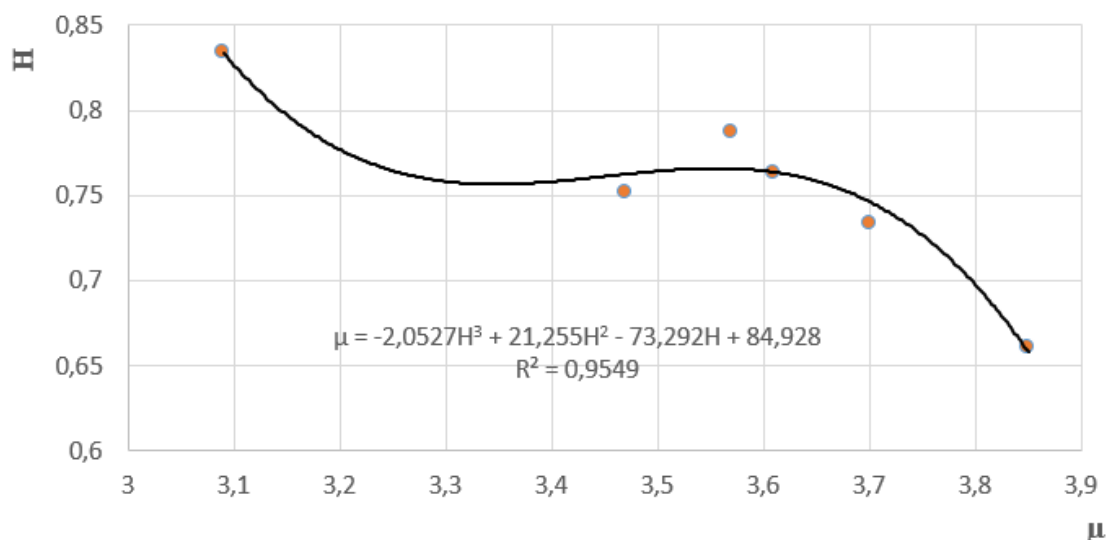


Рис. 3. Зависимость твердости покрытий от относительной магнитной проницаемости.

Как видно на рис. 3 зависимость твердости от магнитной проницаемости пигментов с отличной достоверностью описывается уравнением:

$$\mu = -2,0527H^3 + 21,255H^2 - 73,292H + 84,928.$$

Наблюдается увеличение значения твердости эпоксидных покрытий с увеличением относительной магнитной проницаемости ЧЖОП. Большая магнитная проницаемость, вероятно, приводит к магнитной агломерации частиц. В оптимуме анизодиаметрические частицы магнетита ориентируются по силовым полям магнитного поля (в том числе и Земли), что повышает их армирующую способность.

С целью изучения совместимости полученных образцов ЧЖОП с неполярными средами (растворители и пленкообразователи) были проведены микроскопические исследования. Показано, что в неполярной среде ксилола (рис. 4) частицы пигментов, полученных при содержании восстановителя в реакционной массе до 32%, распределяются равномерно, размер агломератов в общей массе не превышает 20 мкм, количество крупных агломератов не велико. При повышении содержания восстановителя при получении пигментов до 35% наблюдается несовместимость полученных пигментов с ксилолом: все частицы собраны в крупные агломераты. Дальнейшее увеличение содержания окислителя сказывается положительно на совместимости полученных пигментов в неполярные среды: частицы пигментов ЧЖОП 1 и ЧЖОП 2 образуют равномерные агломераты размером 15-50 мкм, крупные агломераты отсутствуют.

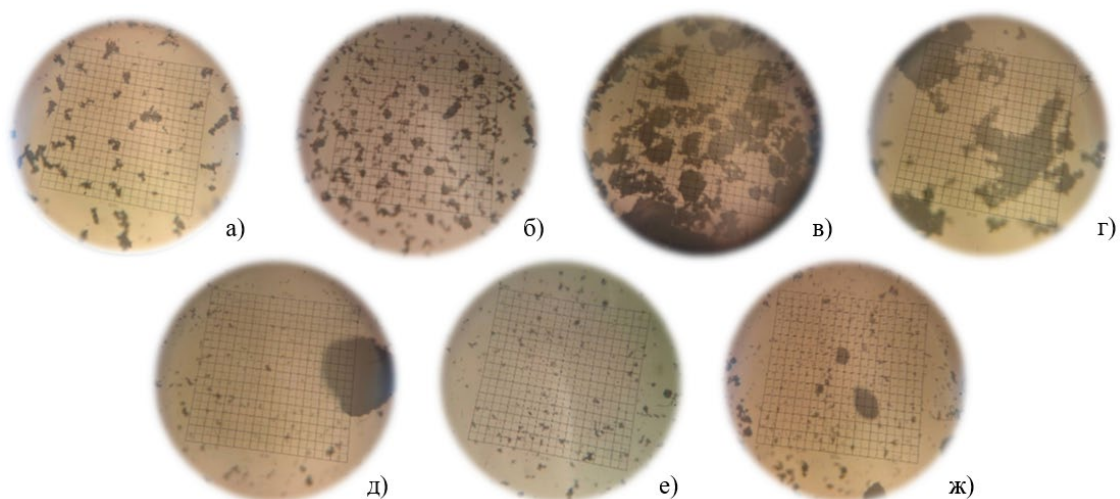


Рис. 4. Микрофотографии суспензий пигментов в ксилоле: а) ЧЖОП 1, б) ЧЖОП 2, в) ЧЖОП 3, г) ЧЖОП 4, д) ЧЖОП 5, е) ЧЖОП 6, ж) ЧЖОП 7. Размер ячеек сетки 30х30 мкм.

При повышении полярности дисперсионной среды (эпоксидный олигомер ЭД-20) наблюдается более равномерное распределение частиц пигментов (рис. 5).

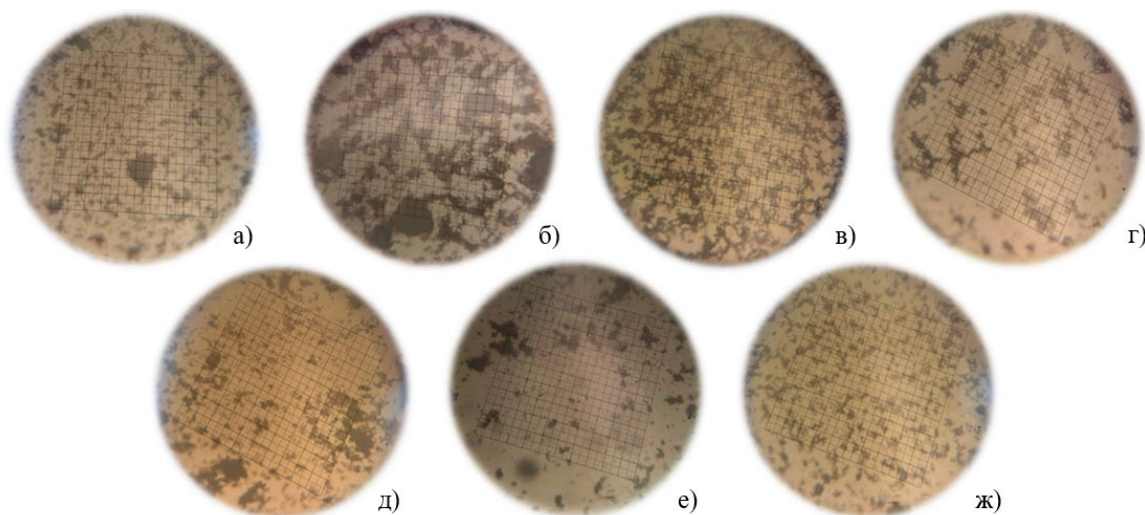


Рис. 5. Микрофотографии пигментированных систем на основе ЭД-20, содержащих: а) ЧЖОП 1, б) ЧЖОП 2, в) ЧЖОП 3, г) ЧЖОП 4, д) ЧЖОП 5, е) ЧЖОП 6, ж) ЧЖОП 7. Размер ячеек сетки 30х30 мкм.

Как видно из микрофотографий наполненных систем, для эпоксидной композиции, наполненной ЧЖОП 1 и ЧЖОП 3, наблюдается наиболее равномерное распределение частиц пигмента в системе, что объясняет лучшие противокоррозионные свойства для покрытий, сформированных из данных систем. Для остальных композиций наблюдается присутствие агломератов частиц пигмента, особенно для систем, содержащих ЧЖОП 2 и ЧЖОП 4.

Таким образом, в результате проведенных исследований:

1) Синтезирована серия магнитных железоксидных пигментов черного цвета. Показана возможность управления цветовыми характеристиками за счет варьирования количества восстановителя.



2) Показано, что синтезированные пигменты по техническим свойствам не уступают традиционным железооксидным пигментам.

3) Установлено влияние магнитной проницаемости черного железооксидного пигмента на твердость сформированного покрытия на основе эпоксидного олигомера.

4) Выявлено, что материал не смачивается полярными жидкостями. Это подчеркивает важность корректного выбора ПАВ и необходимость дальнейшего изучения проблемы.

Список источников

1. Ярославский пигмент. Производство. URL: <https://yarpigment.ru/produkcziya/proizvodstvo.html> (дата обращения: 14.04.2025).
2. ТК ЭкспрессХим. Пигменты. URL: <https://trade-him.ru/catalog/pigmenty.html> (дата обращения: 14.04.2025).
3. Yan K., Bao C., Wang Z. Performance Test and Heat Resistance of Physical and Chemical Coated Iron Oxide Black Pigment. *Surface Review and Letters*, 2022, 29(01), 2250006. DOI: <https://doi.org/10.1142/S0218625X22500068>.
4. Черный железооксидный пигмент: универсальное решение для промышленности. ГК КСК, 2008–2025. URL: <https://ksk-service.ru/jelezooksidnyy-pigment-chernyy> (дата обращения: 14.04.2025).
5. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987, 240 с.
6. Горловский И.А., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1990, 208 с.
7. Дьячков И.В., Арютина В.П., Насыров Р.М., Гилязов М.А. Пат. РФ № 2143447, 1999.
8. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1987, 240 с.
9. Железооксидные пигменты – стойкость и цвет. ВитаХим, 2024. URL: https://vitahim.ru/info/articles/2024/zhelezooksidnye_pigmenty_stoykost_i_tsvet (дата обращения: 14.04.2025).
10. ISO 16773-4:2017. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on Coated and Uncoated Metallic Specimens – Part 4: Examples of Spectra of Polymer-Coated and Uncoated Specimens. Geneva: International Organization for Standardization, 2017, 10 p. DOI: <https://doi.org/10.3403/30277340>.

Поступила в редакцию 15.08.2025

Одобрена после рецензирования 01.09.2025

Принята к опубликованию 11.09.2025



Научная статья

УДК 541.124:546.742:546.223.1

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-75-82

КИНЕТИКА И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ С ДИТИОНИТОМ НАТРИЯ

Ю. В. Поленов, Е. В. Егорова

Юрий Владимирович Поленов, д-р хим. наук, профессор; Елена Владимировна Егорова, канд. хим. наук, доцент
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000, Россия, г. Иваново,
Шереметевский пр., д. 7; polyurij@yandex.ru, egorova306@yandex.ru

Ключевые слова:

механизм химической
реакции, моделирование
кинетики, константа
скорости, дитионит,
никель

Аннотация.

Исследована кинетика реакции взаимодействия хлорида никеля с дитионитом натрия в водном растворе, протекающей с образованием металлического никеля за счет восстановления катионов никеля. Обнаружено, что параллельно с основной стадией процесса имеют место реакции разложения дитионита натрия с образованием в качестве конечных продуктов сульфита, тиосульфата и сульфида. На основании анализа данных эксперимента и литературы предложен стехиометрический механизм процесса. С использованием метода математического моделирования решена обратная кинетическая задача по определению констант скорости отдельных стадий процесса. Сравнение экспериментальных и расчетных кинетических зависимостей позволило сделать вывод об адекватности предложенной математической модели экспериментальным данным.

Для цитирования:

Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Кинетика и стехиометрический механизм реакции взаимодействия хлорида никеля с дитионитом натрия // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 75-82.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Проведение процессов химического восстановления солей металлов из растворов с целью получения металлических покрытий на различного рода материалах, металлических порошков и нанопленок требуют детального знания механизма и кинетики протекающих при этом химических превращений. Одним из традиционно используемых восстановительных агентов для этих целей является дитионит натрия, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (техническое название – гидросульфит натрия). Преимуществом данного соединения является то, что это продукт крупнотоннажной химии, он имеет небольшую стоимость и обеспечивает высокую скорость восстановления даже при комнатной температуре [1]. Высокое отрицательное значение редокс-потенциала дитионита натрия позволяет восстанавливать широкий спектр катионов металлов и их комплексных солей



[2-4], а также различных органических соединений [5-8]. К недостаткам необходимо отнести его неустойчивость, особенно в водных растворах.

Ранее нами были изучены закономерности реакции взаимодействия дитионита натрия с катионами никеля в условиях металлизации волокна нитрон (pH 4,00, температура 303 K) [9]. Установлено, что наряду с металлическим никелем в качестве одного из побочных продуктов реакции образуется сульфид никеля. Причем даже при избытке дитионита натрия полного восстановления катионов никеля достичь не удастся, что связано с наличием параллельного процесса разложения восстановителя. На основании кинетических данных предложена схема процесса, включающая маршруты с участием в качестве восстановительных агентов анионов дитионита $S_2O_4^{2-}$ и радикала диоксида серы $\dot{S}O_2^-$. Установлено, что с повышением температуры вклад маршрута с участием последнего возрастает. С использованием метода квазистационарных приближений получено уравнение скорости реакции по концентрации катионов никеля.

Однако предложенный в указанной работе стехиометрический механизм, а также кинетическое описание в рамках модели квазистационарных приближений представляется недостаточным для полного количественного учета всех стадий данной реакции. Так, например, не учтены побочные реакции, связанные с разложением дитионита натрия, несмотря на то что в литературе имеются сведения о химизме данного процесса при различных внешних условиях (температуре, кислотности среды) [1, 10]. Представленное кинетическое описание процесса в рамках квазистационарного приближения позволяет рассчитать убыль концентрации никеля в зависимости от времени, но не позволяет выполнить расчеты концентраций других участников реакции: дитионита, металлического никеля, сульфида никеля, продуктов разложения дитионита.

Целью настоящей работы является полное кинетическое описание реакции взаимодействия хлорида никеля с дитионитом натрия в водном растворе.

Основная часть

В работе использовали хлорид никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ квалификации ХЧ ГОСТ 4038-79 (Россия), дитионит натрия $Na_2S_2O_4$ марки Ч производства ALBITESRL» (Италия) с содержанием основного вещества 89%.

Реакцию между хлоридом никеля и дитионитом натрия проводили в универсальном буферном растворе Робинсона-Бриттона с pH = 4.0 [11] и добавкой KCl (0.2 моль/л) для поддержания постоянной ионной силы. Предварительные опыты показали, что присутствие кислорода воздуха практически не влияет на глубину и скорость протекания процесса восстановления, поэтому исследования проводились в воздушной атмосфере. Для получения кинетических кривых применяли метод «срезов по времени». Готовили серию рабочих растворов с одними и теми же начальными концентрациями в пробирках объемом 10 мл путем смешения равных объемов растворов окислителя и восстановителя. Через определенные промежутки времени реакцию останавливали путем добавления 1 мл 36%-го раствора формальдегида и определяли концентрацию реагентов и продуктов в реакционной системе. Результаты титрования относили к моменту введения формальдегида, так как за время анализа



образующийся при взаимодействии CH_2O и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ гидроксиметансульфинат натрия практически не разлагается в условиях проведения эксперимента. Концентрацию ионов никеля определяли методом комплексонометрического титрования [12]. Определение концентрации дитионита проводили иодометрически по известной методике [13]. Образующийся в процессе восстановления осадок, содержащий металлический никель и сульфид никеля, после центрифугирования отделяли от раствора и сушили. Содержание сульфида никеля определяли иодометрическим методом после растворения осадка в 2N соляной кислоте [12]. Количество образовавшегося металлического никеля находили из материального баланса.

Все опыты проводили при постоянной температуре $303 \pm 0,1$ К. Выбор температуры опыта обусловлен тем, что при более низких температурах скорость восстановления ионов никеля до металла невелика, а при более высоких наблюдается образование больших количеств сульфида никеля. Начальный избыток восстановителя по сравнению с количеством хлорида никеля необходим для того, чтобы реакция проходила с заметной скоростью. Выбор pH раствора обусловлен тем, что при больших его значениях хлорид никеля гидролизуетсся с образованием гидроксида, а при меньших – велика скорость разложения дитионита натрия.

На рис. 1 приведены зависимости концентраций дитионита натрия, катионов никеля и сульфида никеля от времени протекания реакции.

Из экспериментальных данных следует, что убыль концентрации дитионита значительно превышает количество прореагировавшего хлорида никеля, то есть большая часть восстановителя расходуется непроизводительно, что необходимо количественно учитывать не только в данном случае, но и в других процессах с использованием дитионита натрия.

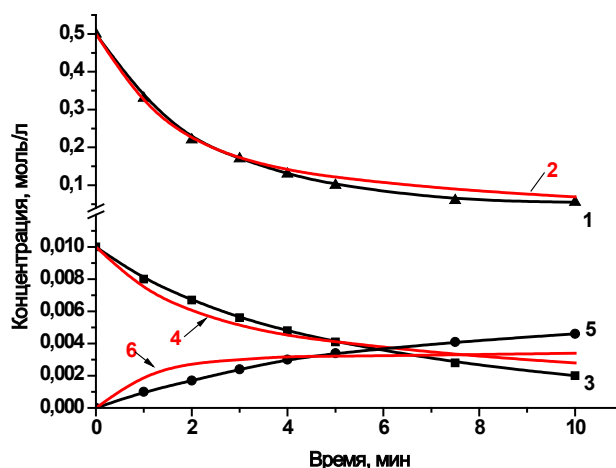


Рис. 1. Изменение концентраций дитионита (1,2), катионов никеля (3,4), сульфида никеля (5,6) во времени. Черные кинетические кривые с точками – эксперимент, красные сплошные – расчет.

Как было показано во введении, в растворах дитионита натрия восстановительными частицами наряду с анионами дитионита $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ являются анион-радикалы диоксида серы, образующиеся по обратимой реакции диспропорционирования:





Однако числовые значения константы равновесия реакции (1), которые приводятся в литературе, находятся в интервале от $0,51 \cdot 10^{-9}$ моль/л [14] до $3,80 \cdot 10^{-9}$ моль/л [15]. Данные значения показывают, что концентрация анион-радикалов в растворе дитионита ничтожно мала, поэтому катионы никеля восстанавливаются до металла преимущественно за счет дитионит-ионов по реакции:

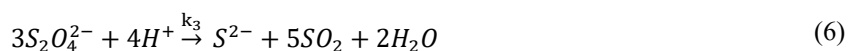


Необходимо отметить, что стадия (2) не является элементарной и относится к стехиометрическому механизму реакции. В частности, как указано в работе [9], образование никеля происходит за счет последовательных реакций:



Но, поскольку ионы низшей валентности обладают высокой реакционной способностью, реакция (4) протекает намного быстрее, чем реакция (3), и, формально, взаимодействие ионов никеля с дитионитом можно описать уравнением (2).

Значительная убыль концентрации дитионита (кривая 1, рис. 1) связана, в основном, с его разложением, которое в кислой среде происходит по двум параллельным маршрутам [10, 16, 17]:



Предполагается, что стадия (5) является некаталитической, а стадия (6) – каталитической и ускоряется за счет так называемой «активной серы» [10], образующейся при разложении тиосульфат-анионов $S_2O_3^{2-}$. Источником сульфида никеля (кривая 5, рис. 1) является реакция:



которой предшествует стадия (6), причем с большой долей вероятности можно полагать, что стадия (7) протекает мгновенно, и скорость накопления сульфида никеля лимитируется скоростью реакции (6).

На основании вышеизложенного, для решения обратной кинетической задачи – поиска констант скорости отдельных стадий изучаемого процесса восстановления хлорида никеля дитионитом натрия по полученным в эксперименте кинетическим зависимостям стехиометрическая модель состояла из стадий (2), (5), (6).

Математической моделью являлась система дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dC_{Ni^{2+}}}{d\tau} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} \quad (8)$$

$$-\frac{dC_{S_2O_4^{2-}}}{d\tau} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} + 2k_2 C_{S_2O_4^{2-}}^2 + 3k_3 C_{S_2O_4^{2-}}^3 \quad (9)$$

$$\frac{dC_{Ni}}{d\tau} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} \quad (10)$$



$$\frac{dC_{SO_2}}{d\tau} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} + k_2 C_{S_2O_4^{2-}}^2 + k_3 C_{S_2O_4^{2-}}^3 \quad (11)$$

$$\frac{dC_{S_2O_3^{2-}}}{d\tau} = k_2 C_{S_2O_4^{2-}}^2 \quad (12)$$

$$\frac{dC_{NiS}}{d\tau} = k_3 C_{S_2O_4^{2-}}^3 \quad (13)$$

Концентрация SO_2 в уравнении (11) включала в себя суммарную концентрацию сульфитной серы, входящей в уравнения реакций (2), (6) и (5), в последней – в виде анионов HSO_3^- .

Математическое моделирование кинетики исследуемой реакции проводили с использованием программы для численного моделирования кинетики сложных химических реакций KINET (Абраменков А.В., кафедра физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова). Для поиска оптимальных значений констант использовали экспериментальные зависимости концентраций дитионита, ионов никеля и сульфида никеля от времени и следующие числовые значения начальных концентраций реагентов: $C_{S_2O_4^{2-}}^0 = 0,5$ моль/л; $C_{Ni^{2+}}^0 = 0,01$ моль/л; начальные концентрации сульфида, сульфита, тиосульфата, никеля принимали равными нулю.

Необходимо отметить, что поиск констант скорости при произвольно выбранных начальных приближениях не увенчался успехом, поэтому решение обратной кинетической задачи проводили в два этапа. На первом исключили стадию (6) из системы и с учетом этого изменили массив концентраций ионов никеля и дитионита. Из системы уравнений скорости исключили уравнение (13), а в уравнениях (9) и (11) – последние слагаемые. Начальные приближения констант k_1 и k_2 оценили по начальным участкам откорректированных кинетических кривых для ионов никеля и дитионита. Поиск оптимальных значений констант привел к следующим результатам: $k_1 = 0,308$ л/(моль·мин); $k_2 = 0,608$ л/(моль·мин).

На втором этапе провели оценку начального приближения константы скорости стадии (6). Для этого получили зависимость концентрации дитионита от времени, исключая для каждого момента времени концентрацию дитионита, израсходованного на стадии (2) и (5), и обработали ее в приближении реакции 3-го порядка, как это следует из уравнения (6), с учетом того, что концентрация ионов водорода была постоянной. Начальное приближение составило $k_3 = 3,36 \cdot 10^{-2}$ л²/(моль²·мин).

Поиск оптимальных значений констант скорости после решения всей системы уравнений (8) – (13) с учетом полученных начальных приближений привел к следующим результатам: $k_1 = 1,00$ л/(моль·мин); $k_2 = 0,61$ л/(моль·мин); $k_3 = 0,05$ л²/(моль²·мин).

На рис. 1 приведены результаты расчета кинетических зависимостей (кривые 2, 4, 6) для найденных оптимальных значений констант скорости стадий (2), (5), (6) в сравнении с данными эксперимента, а на рис. 2 – результаты расчета зависимостей для продуктов разложения дитионита: сульфита (кривая 1) и тиосульфата (кривая 2). Также на рис. 2 представлены кинетические зависимости для никеля, рассчитанные по результатам моделирования (кривая 3) и на основании данных эксперимента по материальному балансу (кривая 4).

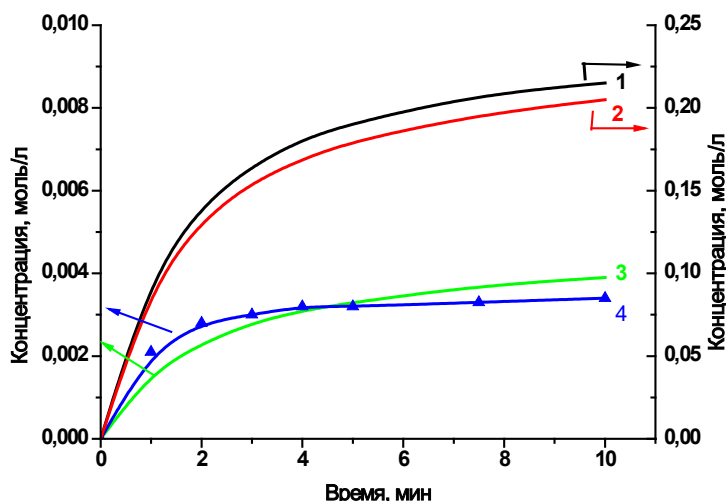


Рис. 2. Изменение концентраций сульфита (1), тиосульфата (2) и никеля (3,4) во времени. Зависимости 1, 2, 3 – расчет по математической модели (8) – (13), 4 – расчет по экспериментальным данным.

В целом, можно полагать, что предлагаемый стехиометрический механизм изучаемой сложной реакции, а также кинетическая модель адекватно описывают экспериментальные данные. Некоторое расхождение расчетной кинетической кривой для NiS с данными эксперимента можно, по-видимому, объяснить высказанным ранее предположением о том, что стадия (6) является автокаталитической и ее протеканию должна предшествовать стадия (5). В этом случае на кривой зависимости концентрации сульфида никеля от времени должен был бы наблюдаться индукционный период. Однако, ввиду достаточно больших начальных скоростей обеих указанных стадий, этого не наблюдается. Можно лишь отметить, что начальная скорость образования NiS, которую можно оценить по наклону кинетической кривой 5 (рис. 1), меньше, чем начальная скорость по расчетной кривой 6 (рис. 1), что, возможно, связано с автокатализом.

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что основное количество восстановителя – дитионита натрия – в реакции разлагается с образованием сульфита и тиосульфата, на образование металлического никеля расходуется небольшая его часть. Так, к 10-й минуте на образование никеля израсходовалось лишь 0,7% дитионита от его общей убыли.

В таблице 1 представлены значения степени превращения хлорида никеля в металлический никель в различные моменты времени протекания реакции, вычисленные по экспериментальным $\alpha_{\text{эксп}}$ и расчетным $\alpha_{\text{расч}}$ данным. Приведенные величины вычислялись как отношение количества образовавшегося металлического никеля к количеству прореагировавшего исходного хлорида никеля к данному моменту времени.

Таблица 1. Степени превращения хлорида никеля в металлический никель в различные моменты времени. $\alpha_{\text{эксп}}$ – вычислено по экспериментальным данным; $\alpha_{\text{расч}}$ – вычислено по расчетным кинетическим кривым.

	Время, мин						
	1	2	3	4	5	7,5	10
$\alpha_{\text{эксп}}$	0,50	0,48	0,45	0,42	0,42	0,43	0,43
$\alpha_{\text{расч}}$	0,41	0,43	0,43	0,44	0,44	0,45	0,45



Из данных таблицы следует, что в среднем 44% хлорида никеля расходуется на образование металлического никеля, остальные 56% – на образование сульфида никеля. В целом, расчетные и экспериментальные данные примерно совпадают, за исключением начального периода реакции, что связано с ранее отмеченным различием в ходе кинетических кривых для сульфида никеля.

Выводы

В результате исследования реакции взаимодействия хлорида никеля с дитионитом натрия установлен ее стехиометрический механизм, включающий стадии образования металлического никеля и сульфида никеля, а также разложения анионов дитионита с образованием сульфита, сульфида и тиосульфата. С использованием экспериментальных кинетических зависимостей для исходных реагентов, а также одного из продуктов реакции – сульфида никеля проведено математическое моделирование кинетики реакции и вычислены константы скорости отдельных стадий. Полученные результаты могут быть использованы в практике применения дитионита натрия в других реакциях, протекающих в водных растворах.

Список источников

1. Makarov S.V., Horvath A.K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q. Sodium dithionite, rongalite and thiourea oxides: chemistry and application. Publisher: World Scientific Publishing Europe Ltd. 2016. 244 pp. DOI: 10.1142/q0028.
2. Chou Y.H., Yu J.H., Liang Y.M., Wang P.J., Li C.W., Chen S.S. Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite. *Chemosphere*, 2015, 141, 183–188. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.016.
3. Dong Z., Jiang T., Xu B., Wu J., Li Q., Yang Y. A comparative study of electrodeposition and sodium dithionite reduction for recovering gold in gold-rich solution from the adsorption of thiosulfate solution by ion exchange resin. *Sep. Purif. Technol.*, 2024, 328, 125053. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125053.
4. Botelho A.B., Jiménez Correa M.M., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.C. Study of the reduction process of iron in leachate from nickel mining waste. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2018, 35(4), 1241–1248. DOI: 10.1590/0104-6632.20180354s20170323.
5. Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Взаимодействие N,N'-замещенных диимидов бинафтилгексакарбоновой кислоты с дитионитом натрия в водно-щелочном растворе. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2024, 5(4), 16–25. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-16-25.
6. Neyt N.C., Riley D.L. Mild and selective reduction of aldehydes utilising sodium dithionite under flow conditions. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, 14(1), 1529–1536. DOI: 10.3762/bjoc.14.129.
7. Поленов Ю.В., Егорова Е.В. Взаимодействие 7,7'-диоксо-7H,7'-н-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, 67(6), 80–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.7056.
8. Srikanth D., Shejul G.D., Joshi S.V., Kalam A., Jahnavi A.S., Dikundwar A.G., Chopra S., Yaddanapudi M.V., Nanduri S. Transition metal-free one-pot tandem chemoselective reduction and cyclization of 3/5-(2-nitrophenyl)-1H-pyrazoles using sodium dithionite. *Org. Biomol. Chem.*, 2025, 23(24), 5812–5820. DOI: 10.1039/D5OB00610D.
9. Егорова Е.В., Макаров С.В., Буданов В.В., Акбаров Д.Н. Кинетика восстановления Ni²⁺ дитионитом натрия. *ЖОХ*, 1991, 61(3), 542–546.
10. Čermak V., Smutek M. Mechanism of decomposition of dithionite in aqueous solutions. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1975, 40(11), 3241–3264.
11. Добош Д. Электрохимические константы. М: Мир, 1980, 368 с.
12. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М: Химия, 1972, 504 с.



13. **Ахметов Т.Г., Лисина Н.В.** Аналитические методы контроля производства бариевых и сульфитных солей. М: Химия, 1974, 199 с.
14. **Burlamacchi L., Casini G., Fagioli O., Tiezzi E.** The air oxidation of free radicals to form superoxide and regenerate bisulfite. *Ricerca scient*, 1967, 37, 97–101.
15. **Balahura R.J., Jonson M.D.** Outer-sphere dithionite reductions of metal complexes. *Inorg. Chem.*, 1987, 26(23), 3860–3863. DOI: 10.1021/ic00270a010.
16. **Lem W.J., Wayman M.** Decomposition of aqueous dithionite. Part I. Kinetics of decomposition of aqueous sodium dithionite. *Can. J. Chem.*, 1970, 48(5), 776–781. DOI: 10.1139/v70-126.
17. **Holman D.A., Bennett D.W.** A multicomponent kinetics study of the anaerobic decomposition of aqueous sodium dithionite. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(50), 13300–13307. DOI: 10.1021/j100101a032.

Поступила в редакцию 27.08.2025

Одобрена после рецензирования 11.09.2025

Принята к опубликованию 18.09.2025



Научная статья

УДК 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-83-90

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ И НАГРЕВА ЭЛЕКТРОДНЫХ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ НА ВЫХОД КАРБОНИЗАТА

Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин

Родион Юрьевич Ковалев, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; Андрей Павлович Никитин, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», 650991, Россия, Кемерово, Советский проспект, д. 18, Kovaleviuhm@yandex.ru

Ключевые слова:

электродный пек,
высокоплавкий пек,
термоокисление, выход
летучих веществ, выход
карбонизата

Аннотация.

В данной работе показаны результаты по влиянию термической обработки электродного пека категории Б (АО Евраз ЗСМК) на выход карбонизата. Установлено влияние добавок продуктов термоокисления электродного пека категории В (АО Алтай-Кокс) на выход карбонизата электродного пека категории Б. Определены зависимости выхода карбонизата от температуры нагрева электродного пека категории Б. Определено, что введение в электродный пек категории Б добавок в виде высокотемпературного и высокоплавкого пека снижает выход летучих веществ и увеличивает выход карбонизата.

Для цитирования:

Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Влияние термоокисления и нагрева электродных каменноугольных пеков на выход карбонизата // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 83-90.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Каменноугольный пек является остатком после дистилляции каменноугольной смолы на следующие фракции: легкая фракция ($T < 170\text{ }^{\circ}\text{C}$); фенольная фракция ($T = 170\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$); нафталиновая фракция ($T = 210\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$); поглотительная фракция ($T = 230\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$); антраценовая фракция ($T = 270\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$); остаток (каменноугольный пек) ($T < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Каменноугольный пек – многокомпонентная структура, состоящая из определенных фракций: γ -фракция, растворимая в гексане и 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]. Согласно исследованиям, проведенным в работах [2-4], определен состав данных фракций:

- γ -фракция состоит из хризена, пирена, антрацена, нафталина, карбазола, фенантрена, метилнафталина;



- β -фракция состоит из следующих полиароматических соединений: бензо[а]антрацен; бензо[а]пирен; циклопента[ghi]перилен; дибензо[b,d]тиофен и т.д.;

- α -фракция содержит дифелиноксид, аценафтен, бензфлуантентен [4], также в ее состав входят высокомолекулярные соединения: $C_{62}H_{34}$; $C_{60}H_{28}$; $C_{64}H_{24}$; $C_{62}H_{20}$ [2].

Основное применение каменноугольных пеков – связующее в производстве электродов и анодной массы [5]. Для получения связующего в производстве катодов в алюминиевой промышленности, согласно [6-8], для пеков проводят термическую обработку для увеличения температуры размягчения (T_p), выхода карбонизата и пекового кокса. Термическая обработка пека с $T_p = 110$ °C при температуре 260 °C в течение 4-5 суток приводила к росту T_p до 157 °C, который был связан с ростом α -фракции с 26,4 до 68,6%, и ростом α_1 -фракции с 4,7 до 5,6% [6]. Повышение температуры термической обработки с 220 до 420 °C приводило к увеличению выхода кокса с 47,21 до 69,64% [7]. Увеличение температуры термической обработки пека до 400 °C приводило к увеличению выхода полукокса и карбонизата, а также к повышению содержания α_1 -фракции в конечном продукте [8].

В работе [9, 10] более детально исследовалось влияние термической обработки на свойства пеков. Пеки термически обрабатывали при различных температурах в течение нескольких часов. Установлено, что рост температуры размягчения пеков T_p связан с ростом α -фракции, значение которой увеличивалось с 30 до 60% при увеличении максимальной температуры термообработки с 360 до 390 °C (длительность 3 часа) [9]. В работе [10] показано, что термическая обработка при 300 °C среднетемпературных электродных пеков приводит к увеличению выхода пекового карбонизата и уменьшению выхода летучих веществ как для карбонизата, так и для пека.

В работе [11] среднетемпературные электродные пеки термически обрабатывали при 350 °C в течение нескольких часов. В результате происходил рост T_p и уменьшение выхода летучих веществ X. Для пека категории Б рост T_p происходил быстрее и доходил до 180 °C по сравнению с пеком категории Б1 [11]. При термообработке смеси электродных пеков как ИК, так и СВЧ-излучением получали продукты с температурой размягчения $T_p > 100$ °C [12].

Наибольшее фундаментальное и прикладное значение для исследований представляет применение термообработки пеков в потоке воздуха (термоокисление). Термоокисление (ТО) разделяется на низкотемпературное (до 300 °C) и высокотемпературное (выше 300 °C) [13-15]. При низкотемпературном ТО происходят реакции в газовой фазе: $\gamma \rightarrow \alpha_2$ [13-15], что было показано экспериментально в работах [13-17]. При высокотемпературном ТО, кроме газофазных реакций, происходят реакции в жидкой фазе следующего типа: $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ [13-16].

Рассмотрим результаты работ по установлению влияния термоокисления на изменения характеристик пеков и на выход пековых карбонизатов. В работе [18] получен высокотемпературный пек ($T_p = 150$ °C) путем ТО при $T = 260-380$ °C в течение 35 минут (скорость потока воздуха 100 л/ч (400 л/кг*час)) электродного пека категории В ($T_p = 91$ °C). В работе [19] установлено, что ТО среднетемпературного электродного пека при $T > 400$ °C увеличивало выход карбонизата и уменьшало выход летучих веществ как для пека, так и



для карбонизата. Аналогичный эффект наблюдался и при ТО каменноугольной смолы в работе [20]. В работе [20] каменноугольную смолу термоокисляли от 260 до 360 °С, в результате чего был получен пек с $T_p = 128$ °С, а также установлено, что ТО снижает выход летучих веществ в пековом карбонизате по сравнению с выходом летучих веществ пекового карбонизата из пека, полученного дистилляцией каменноугольной смолы.

Особый интерес представляет исследование сочетания ТО и термообработки пека. В работе [21] пек с $T_p = 114$ °С получен путем ТО при $T = 260-320$ °С пека категории В, (использовался такой же исходный пек как и в работе [18]), далее происходил нагрев в среде собственных газов до $T = 410$ °С в течение 28 мин. Высокоплавкий пек с $T_p = 202$ °С получали путем ТО при $T = 260-320$ °С (использовался пек В, как и в работе [18]) в течение 32 мин со скоростью расхода воздуха 100 л/ч, далее производился нагрев от 320 до 400 °С в течение 43 мин, выдержка при $T = 400$ °С в течение 40 мин и ТО (скорость расхода воздуха 40 л/ч) от 400 до 430 °С в течение 50 мин [21].

Следует рассмотреть перспективы введения в электродный пек добавок в виде высокотемпературного и высокоплавкого пека на выход карбонизатов с целью установления их влияния на повышение коксующих свойств пеков связующих. Для усовершенствования характеристик электродных пеков следует рассмотреть влияние нагрева при различных температурах на выход карбонизата. Установление влияния нагрева пека на выход карбонизата даёт перспективу применения данного метода для повышения коксующих свойств пеков связующих.

Цели работы: установить влияние добавок в виде электродного пека категории В и продуктов его термоокисления на выход карбонизата электродного пека категории В, определить влияние нагрева электродного пека категории В на выход карбонизата.

Экспериментальная часть

В качестве исходных образцов использовали электродный пек категории В с $T_p = 71,5$ °С (полученный на АО «Евраз ЗСМК») и электродный пек категории В с $T_p = 91$ °С (полученный на АО «Алтай-Кокс»). Данные по T_p и фракционному составу представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики фракционного состава электродных пеков категорий В и В.

Наименование	пек В	пек В
T_p , °С	71	91
γ , %	28,0	29,0
β , %	39,8	34,5
α , %	32,2	36,5
α_1 , %	10,3	7,5

Также в работе использовались продукты ТО электродного пека В: высокотемпературный пек (ВТП) с $T_p = 150$ °С, полученный в работе [18]; высокоплавкий пек (ВПП) с $T_p = 202$ °С [21]. Для описанных выше пеков проводили карбонизацию путем нагрева до 800 °С с выдержкой при данной температуре в течение 1 часа.



Термообработку электродных пеков проводили в муфельной печи, сами пеки были помещены в тигли с притертой крышкой по аналогии с методикой, описанной в работах [10-11]. Пеки нагревали до $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$; $330\text{ }^{\circ}\text{C}$; $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определялся выход пека W после нагрева как процентное отношение массы пека после нагревания к массе навески пека до нагревания. Для пеков после нагрева измеряли выход летучих веществ X (ГОСТ 9951-2023).

Также производились смесевые составы на основе пека категории Б с добавками пека категории В и продуктов его ТО в виде ВТП и ВПП. Пеки механическим способом размельчались и просеивались через сито размером пор $\leq 200\text{ }\mu\text{м}$. К измельченной навеске пека категории Б прибавлялась добавка в виде измельченного продукта ТО (40% по массовой доле) в виде ВТП, ВПП. Смесь тщательно размешивалась шпателем и помещалась в керамический тигель с притертой крышкой. Далее смесь нагревалась в муфельной печи до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживалась при данной температуре в течение 10 мин. Нагрев обеспечивал получение однородного продукта без отделения легких компонентов пека, о чем свидетельствовало их отсутствие на керамической крышке тигля.

Для термообработанных пеков и смесевых составов проводили карбонизацию путем нагрева в муфельной печи до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержкой при данной температуре в течение 1 часа. Определяли выход карбонизатов K как процентное отношение массы полученного карбонизата к массе навески пека.

Основная часть

Полученные пеки после термической обработки в работах [18, 21] и смесевые составы карбонизировали в тиглях с притертой крышкой в муфельной печи путем нагрева до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержкой в течение 1 часа. В табл. 2 представлены данные о выходе летучих веществ для пека категории В и продуктов, полученных ТО.

Таблица 2. Характеристики электродного пека категории В и полученных продуктов ТО

№	Название	X, %	K, %
1	В	53	50,7
2	ВПП	33	78,7
3	ВТП	36	62,1

Из табл. 2 видно, что для ВПП в результате ТО в сочетании с термообработкой электродного пека В происходило снижение выхода летучих веществ с 53 до 33% [21]. Значение K после термообработки увеличивается до 78,7%. Данный эффект можно объяснить со следующих позиций: ТО при $T = 260\text{--}320\text{ }^{\circ}\text{C}$ электродного пека категории В, приведенное в работе [21], приводило к росту α и α_1 -фракций соответственно, термообработка и ТО в области низкотемпературной карбонизации (при $T \geq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к существенному росту α_1 -фракции, как это показано в работе [22]. Это могло привести к заметному увеличению значения K . В случае ВТП ТО пека В в области $260\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит, согласно [16-19], к росту α и α_1 -фракции, что могло привести к увеличению значения K .



В табл. 3 представлены характеристики электродного пека Б и смесевых составов на его основе.

Таблица 3. Характеристики электродного пека Б и смесевых составов на его основе.

№	Название	X, %	K, %
1	Б	54,4	54,3
2	Б+В-40%	48,3	55,7
3	Б+ВТП-40%	46,8	64,5
4	Б+ВПП-40 %	41,7	68,4

Из таблицы 3 видно, что введение в пек категории Б добавок в виде пеков В, ВТП и ВПП приводило к заметному увеличению значения К. Введение в пек категории Б добавки в виде электродного пека категории В приводило к увеличению К до 55,7%. Также из таблицы 3 видно, что внесение добавок в пек категории Б приводило к уменьшению выхода летучих веществ X для всех видов добавок. На основании результатов, представленных в табл. 3, можно предположить, что введение в пек категории Б добавок продуктов ТО со сниженным значением выхода летучих веществ X приводит также к уменьшению процентного содержания X в конечном продукте. Также снижение значения X может быть следствием предварительной термообработки во время приготовления смесового состава. Кроме того, можно предположить, что введение добавок в пек категории Б в виде продуктов ТО приводит к увеличению содержания α и α_1 -фракций в конечном продукте, что и приводит к количественному увеличению значения К.

В таблице 4 представлена зависимость для выхода летучих веществ от температуры нагрева пеков категории Б и В.

Таблица 4. Данные о выходе летучих веществ электродных пеков категории Б и В в зависимости от температуры нагрева

№	Для пека категории Б				Для пека категории В			
	T, °C	W, %	X, %	K, %	T, °C	W, %	X, %	K, %
1	290	98,8	53,8	54,4	290	99,4	52,2	53,3
2	330	95,8	50,0	54,7	330	96,7	48,6	53,8
3	400	89,8	45,5	65,0	400	90,3	43,0	60,0

Из табл. 4 видно, что после нагревания пеков Б и В происходит уменьшение выхода летучих веществ X. После нагрева до 330 °C значение X уменьшилось с 54,3 до 50% для пека Б и с 53 до 48,6% для пека В. Нагрев до 400 °C приводил к уменьшению выхода летучих веществ для пека Б до 45,5%, для пека В до 43%. Также стоит отметить, что нагрев до 290 °C не приводит к увеличению К по сравнению с исходным пек в случае пека категории Б, для пека категории В был небольшой рост на 3% (см табл. 2 и табл. 3). Увеличение температуры нагрева до 330 °C также не приводило к заметному увеличению значения К для обеих категорий пеков. Увеличение нагрева до 400 °C приводило к увеличению выхода карбонизата на величину ~ 10% для обеих категорий пеков.

На основании данных, представленных в таблице 4, получена зависимость К от X. На рис. 1 представлена зависимость выхода карбонизата К от выхода летучих веществ X.

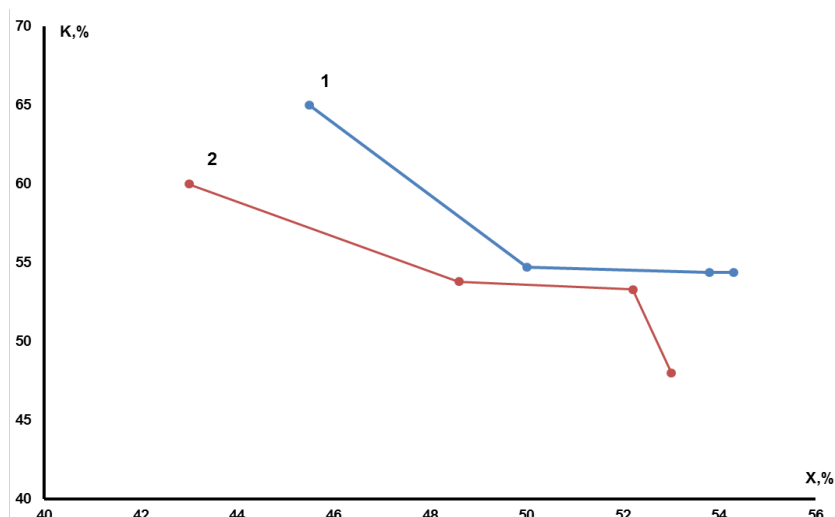


Рис. 1. Зависимость выхода карбонизата К от выхода летучих веществ Х для пека категории Б после термообработки: 1 – для пека Б; 2 – для пека В.

На рис. 1 наблюдается увеличение выхода карбонизата К с уменьшением выхода летучих веществ для пеков Б и В.

Согласно результатам работ [9, 16, 17] можно прийти к выводам, что при ТО рост T_p [9] и увеличение α -фракции [9, 17] для пека происходит быстрее, чем при обычной термообработке в среде собственных газов. Также из литературных данных [23-24] известно, что путем нагрева при температурах выше 300 °С происходит рост α_1 -фракции в пеках. При температурах 400-500 °С происходят мезофазные превращения [22, 25, 26, 27], где наблюдается усиленный рост α_1 -фракции согласно результатам работы [22]. При температурах выше 500 °С происходят процессы полукоксования и коксования пеков [7, 8, 26-29]. Из выше сказанного можно предположить, что α_1 -фракция может оказывать влияние на процесс карбонизации и количественно увеличивать выход конечного продукта, что экспериментально подтверждено в работах [10, 20]. Из описанных выше утверждений можно предположить, что именно увеличение α_1 -фракции может играть заметную роль в повышении значения К для ВТП и ВПП по сравнению с исходным пеком категории В (табл. 2). Это также доказывает, что выход карбонизата для пека Б выше, чем для пека В, так как в пеке Б, где содержание α_1 -фракции (10,3%) больше по сравнению с содержанием α_1 (7,5%) фракции в пеке В (табл. 3 и табл. 4).

Нагрев до 290 °С приводил к отделению легких компонентов пеков, о чем свидетельствует уменьшение Х (табл. 3). Нагрев до 290 °С повышал К только для пека В с 50,7 до 53,3%. Для пека Б нагрев до 290 и 330 °С не влиял на выход карбонизата. Повышение нагрева до 400 °С существенно уменьшало выход пеков W после нагрева, уменьшало выход летучих веществ пеков Х и увеличивало выход карбонизата К, что также может являться следствием роста α и α_1 -фракции согласно результатам работ [6, 10, 22].

Выводы

1. Термоокисление электродного пека В повышает выход карбонизата.
2. Введение 40% добавки в пек категории Б в виде высокоплавкого пека увеличивает выход пекового карбонизата с 54,3 до 68,3%.



3. Увеличение температуры нагрева электродного пека Б с 290 до 400 °С увеличивает выход карбонизата до 65%, а для электродного пека категории В до 60%.

Работа выполнена на оборудовании Лаборатории термических превращений угля ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук».

Список источников

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981, 208 с.
2. Мальцева Л.Д., Гайсаров М.Г., Мочалов В.В. Исследование свойств пеков и их групповых составляющих. *Кокс и химия*, 1980, 8, 33-36.
3. Юркевич Я., Росинский С. Углехимия. М.: Металлургия, 1973, 360 с.
4. Кекин Н.А., Степан А.А. О данных хроматографического анализа и составе каменноугольных пеков. *Кокс и химия*, 1986, 1, 30-34.
5. Уткин Ю.А., Янко Э.А., Соловейчик Э.Я., Страхов В.М. Об оценке качества каменноугольного пека как связующего в производстве анодов. *Кокс и химия*, 2012, 9, 17-21.
6. Галигузов А.А., Малахо А.П., Авдеев В.В., Рогозин А.Д. Сравнительные характеристики каменноугольных пеков: качественный анализ, стабильность свойств при хранении и термическая стабильность. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2015, 5(12), 55-57.
7. Xiaojun L., Jian X., Yanqing L., Jie L., Zhao F., Yan S., Yexiang L. Effects of pitches modification on properties of TiB₂-C composite cathodes. *TMS Light Metals*, 2009, 1, 1-5.
8. Lü X.J., Xu J., Li J., Lai Y.Q., Liu Y.X. Thermal-treated pitches as binders for TiB₂/C composite cathodes. *Metall. Mater. Trans. A*, 2012, 43(1), 219-227.
9. Чистяков А.Н. Кинетика термического и термоокислительного превращения каменноугольного пека. *Кокс и химия*, 1978, 11, 38-40.
10. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Исследование влияния термообработки электродных пеков на выход продуктов карбонизации. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2024, 32(6), 839-844. DOI: 10.15372/KhUR2024616.
11. Ковалев Р.Ю., Наймушина Т.М., Никитин А.П. Термообработка среднетемпературных электродных каменноугольных пеков. Материалы во внешних полях: труды XII Международного онлайн-симпозиума. Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2024, С. 88-90.
12. Толмачева Т.В., Бербено В.П., Григорьев В.М. Связь значения температуры размягчения смеси и компонентов каменноугольного пека связующего. *Ползунов. Вестн.*, 2011, 4, 206-208.
13. Сидоров О.Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. 1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека. *Кокс и химия*, 2002, 9, 35-43.
14. Сидоров О.Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. Ч.3. Влияние условий окисления на характер термохимических превращений и структуру пека. *Кокс и химия*, 2004, 6, 24-30.
15. Мочалов В.В. Особенности структуры каменноугольных электродных пеков. *Сырьевые материалы электродного производства*. Сб. науч. тр. М.: НИИГрафит, 1986, С. 5-19.
16. Сидоров О.Ф., Селезнев А.Н. Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков. *Рос. хим. ж.*, 2006, 1(1), 16-24.
17. Kovalev R.Y., Gavriljuk O.M., Nikitin A.P., Ismagilov Z.R. Thermal oxidation of electrode coal pitch. *Coke and Chemistry*, 2023, 66(7), 351-354. DOI: 10.3103/S1068364X23700941.
18. Ковалев Р.Ю., Гаврилюк О.М. Оптимизация технологии получения высокотемпературного пека. *Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента Кемерово*, 2024, С. 356-357.



19. Ковалев Р.Ю. Исследование влияния термообработки среднетемпературного электродного пека на выход карбонизата. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2024, 5(4), 35-42. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-35-42.
20. Ковалев Р.Ю. Сравнительный анализ фракционного состава пеков, полученных из каменноугольной смолы в зависимости от технологии получения. *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*, 2024, 4(58), 147-158. DOI: 10.26456/vtchem2024.4.15.
21. Ковалев Р.Ю., Наймушина Т.М. Термообработка электродного пека. *Материалы во внешних полях: труды XII Международного онлайн-симпозиума*. Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2024, С. 92-94.
22. 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, 5(34), 21948-21960. DOI: 10.1021/acsomega.0c03226.
23. 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, 37-39.
24. Twigg A.N. Relationship between chemical structure and secondary quinoline insoluble formation in electrode binder pitches. *Fuel*, 1987, 66(11), 1540-1543. DOI: 10.1016/0016-2361(87)90015-9.
25. Kumari K., Rani S., Kumar P., Prakash S., Dhakate S.R., Kumari S. Study of mesophase pitch based carbon fibers: Structural changes as a function of anisotropic content. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2023, 171, 105961. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.105961.
26. Li L., Lin X., Zhang Y., Dai J., Xu D., Wang Y. Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2020, 150, 104889. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104889.
27. Cheng X., Zha Q., Zhong J., Yang X. Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. *Fuel*, 2009, 88(11), 2188-2192. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.05.006.
28. Svitilova J., Machovic V., Kolar F. 9,10-bis(chlormethyl)anthracene-curing agent of coal tar pitch. *Acta Geodyn. Geomater.*, 2006, 3(2), 57-62.
29. Montes-Morán M.A., Crespo J.L., Young R.J., Garcia R., Moinelo S.R. Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study. *Fuel Process. Technol.*, 2002, 77, 207-212. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00079-6.

Поступила в редакцию 23.10.2024

Одобрена после рецензирования 21.08.2025

Принята к опубликованию 12.09.2025



Научная статья

УДК 577.112

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-91-105

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СПИРОКАРБОНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ РЯДА ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. А. Шубина, Т. Н. Орлова, В. Ю. Орлов

Анна Александровна Шубина, студент; Татьяна Николаевна Орлова, канд. хим. наук, доцент; Владимир Юрьевич Орлов, доктор хим. наук, профессор
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова», 150003, Россия, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14; annashubina100@gmail.com, orl@bio.uniyar.ac.ru, eagle0802@mail.ru

Ключевые слова:

спирокарбон,
ИК спектроскопия,
электронная
спектроскопия,
переходные металлы,
комплексобразование,
PASS online,
молекулярный докинг.

Аннотация. Проведен синтез лиганда – спирокарбона (4,4,10,10-тетрамethyl-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона) и координационных соединений спирокарбона с катионами переходных металлов: Co^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . Образование координационных соединений подтверждено данными ИК и УФ-спектроскопии. В электронных спектрах комплексных соединений зафиксирован bathochromic сдвиг полосы, соответствующей лиганду, а также появление новых максимумов поглощения в длинноволновой области. На основании результатов молекулярного докинга было показано, что найденная биологическая мишень – α -синуклеин, связывается с лигандом (спирокарбоном) посредством водородных связей между атомами кислорода и водорода амидной группы 4,4,10,10-тетрамethyl-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона и атомами водорода и кислорода аминокислотных остатков белка. Исследована зависимость липофильности от pH среды комплексных соединений спирокарбона.

Для цитирования:

Шубина А.А., Орлова Т.Н., Орлов В.Ю. Синтез и исследование биологической активности спирокарбона и его комплексов с катионами ряда переходных элементов // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 91-105. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Спирокарбон или 4,4,10,10-тетрамethyl-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион относится к конденсированным бициклическим бисмочевинам спиранового ряда (см. рис. 1).

Спирокарбон (Sk; 1) впервые синтезировали конденсацией ацетона и мочевины в 1901 г. [1]. Позже Цигейнер и коллеги доказали его

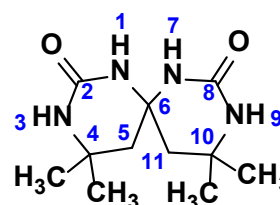


Рис. 1. Структурная формула 4,4,10,10-тетрамethyl-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона



спиробиспиримидиновое строение [2]. Спирокарбон обладает набором уникальных биологических свойств: низкой токсичностью ($LD_{50} = 3000$ мг/кг) [3], мембранотропностью [4], цитотоксичностью по отношению к лейкоцитным клеткам линий L1210 мышей и СЕМ-Т4 человека [5], влияет на физико-химические и функциональные свойства гемоглобина, состояние антиоксидантной системы регулирования внутриклеточных процессов через $NO\cdot$ и его производные [6]. Также применение спирокарбона в качестве регулятора роста позволяет увеличить количество белка [7] и снизить крахмалистость в зерне овса [8].

Известно, что при болезни Альцгеймера наблюдается образование агрегатов α -синуклеина, которые взаимодействуют с β -амилоидом и усиливают его нейротоксичность [9]. α -Синуклеин способен усиливать окислительный стресс и воспаление, нарушая синаптическую передачу [10]. Ацетилхолинэстераза также ускоряет агрегацию β -амилоида, что способствует образованию токсических комплексов на поверхности нейронов [11]. Следовательно, ингибиторы ацетилхолинэстеразы повышают уровень ацетилхолина, что улучшает передачу сигналов в мозге [12], а донорно-акцепторные группы в активных фармацевтических субстанциях могут оказывать антиоксидантный эффект [13].

В работе [14] спирогетероциклические соединения, включая спирокарбон, изучали в качестве ингибиторов холинэстеразы (активность Sk в качестве ингибитора проверяли на микротитре методом ИФА). Результаты скрининга показали значительный потенциал ингибирования ацетилхолинэстеразы. Таким образом, на основе спирокарбона могут быть синтезированы производные – активные фармацевтические субстанции против болезни Альцгеймера. Более того, предложены [15] перспективы применения комплексных соединений редкоземельных элементов со спирокарбоном в качестве агентов для доставки лекарств.

Таким образом, в случае наличия низкой энергии связывания спирокарбона с α -синуклеином можно выдвинуть гипотезу о том, что спирокарбон облегчает симптомы и замедляет нейродегенеративные процессы в организме человека. Показано, что синтез комплексных соединений спирокарбона обоснован с точки зрения повышения биодоступности по сравнению с несвязанной лигандной формой.

Целью настоящей работы является синтез и исследование спектральных и биологических свойств комплексных соединений La^{3+} и d -элементов с органическим лигандом – спирокарбоном.

Экспериментальная часть

Для проведения синтезов использовали: карбамид ч.д.а. (АО «ЛенРеактив»), ацетон х.ч. (АО «ЭКОС-1»), серная кислота х.ч. (АО «ЛенРеактив»), нитрат лантана (III) гексагидрат х.ч. (АО «ЛенРеактив») и остальные х.ч. растворимые соли d -элементов:



нитрат меди (II) тригидрат, хлорид цинка (II) безводный, хлорид марганца (II) безводный, нитрат кобальта (II) гексагидрат, нитрат кадмия (II) тетрагидрат.

Спектры поглощения синтезированных продуктов получены на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ компании «Экротхим», в качестве растворителя использовали этиловый спирт. Функциональный анализ выполнен методом НПВО на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Spectrum 65 фирмы Perkin Elmer. Элементный анализ выполнен с использованием C,H,N,S-анализатора FLASH EA 1112. Температура плавления лиганда измерена на приборе Stuart SMO10.

Синтез спирокарбона (4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5,5]ундекан-2,8-диона) осуществляли по общеизвестной методике [17]. Полученное соединение выделяли и очищали от остаточных примесей методом перекристаллизации из водного раствора. Температура плавления спирокарбона составила 241-243 °С.

Методика синтеза комплексных соединений спирокарбона (Sk) с растворимыми солями d-элементов, нитратом лантана (III). Навеску гидрата соответствующей соли (или безводного хлорида) растворяли в 20 мл ацетона и приливали к растворенной в ацетоне навеске лиганда, см. схемы 1-6. Массы компонентов указаны в табл. 1.

Таблица 1. Навески веществ для синтезов комплексов

Комплексообразователь	Формула исходной соли	Масса навески соли, г	Масса навески спирокарбона, г
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,1330	0,2649
Zn^{2+}	ZnCl_2	0,1020	0,1806
Mn^{2+}	MnCl_2	0,1110	0,2119
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1460	0,2408
Cd^{2+}	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,1450	0,1132
La^{3+}	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1390	0,1541

Оптимальное соотношение количеств веществ составило 1:1 для комплексов Sk с Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} и 1:2 в случае Cu^{2+} , Co^{2+} , La^{3+} (полноту связывания лиганда проверяли методом электронной спектроскопии). Раствор перемешивали 5-15 минут на магнитной мешалке до образования вязкого раствора. Вязкий раствор отфильтровывали, фильтрат хранился в плотно закупоренном сосуде. Через 2-3 недели образовывались прозрачные призматические кристаллы, которые отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Полученные комплексные соединения проявляют наилучшую растворимость в апротонных биполярных растворителях: очень легко растворимы в ДМФА и ДМСО, легко растворимы в спиртах и ацетонитриле, малорастворимы в воде, практически нерастворимы в неполярных органических растворителях (гексан и др.).

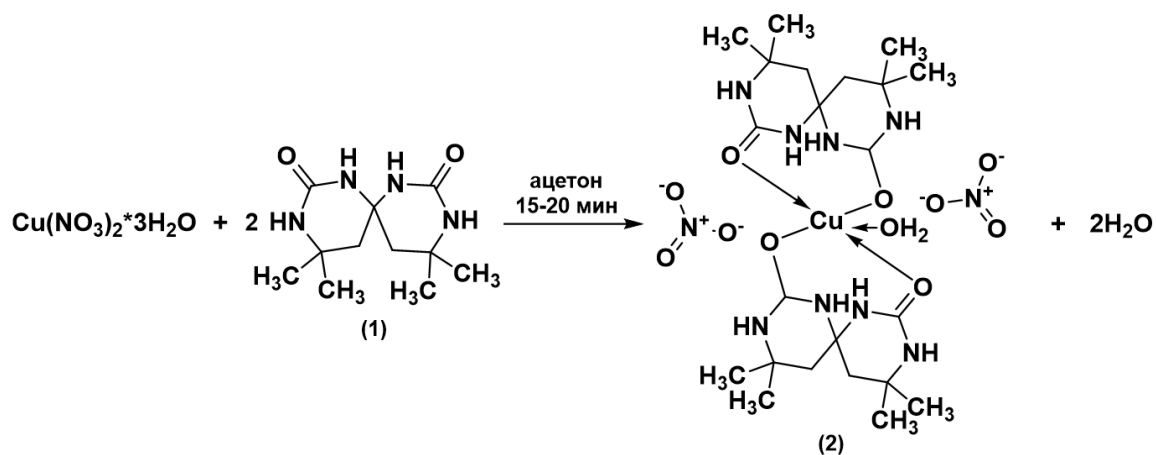


Схема 1. Получение комплекса 2

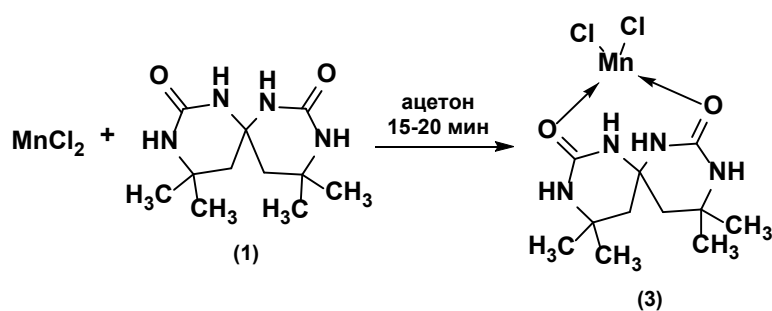


Схема 2. Получение комплекса 3

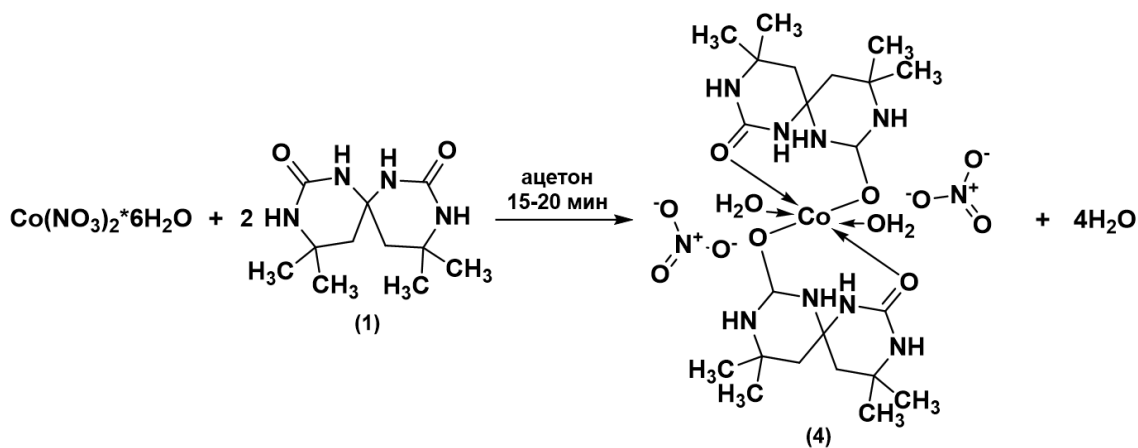


Схема 3. Получение комплекса 4

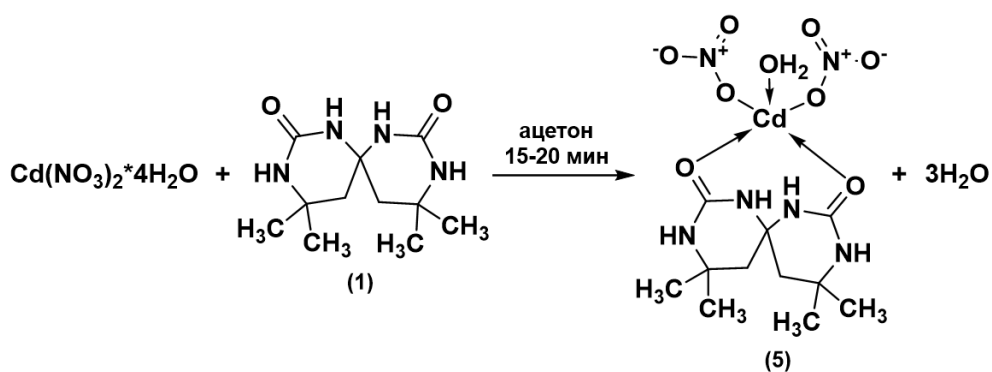


Схема 4. Получение комплекса 5

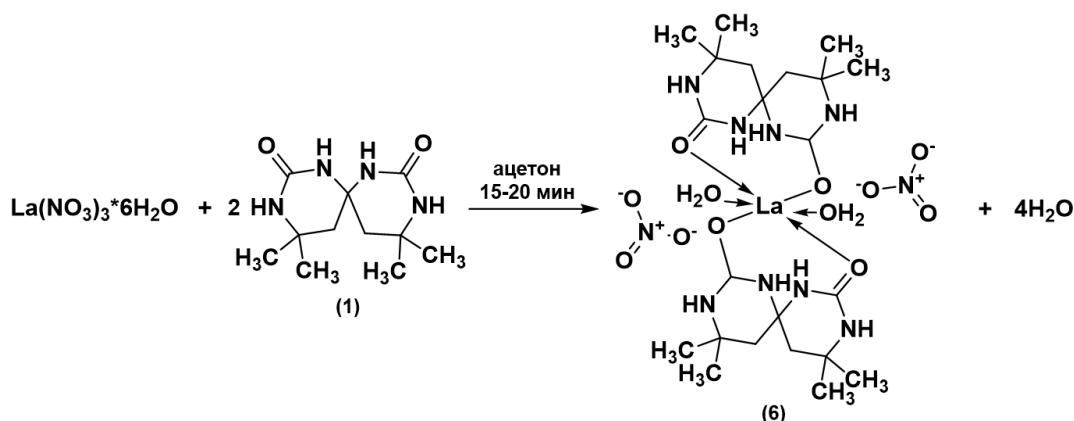


Схема 5. Получение комплекса 6

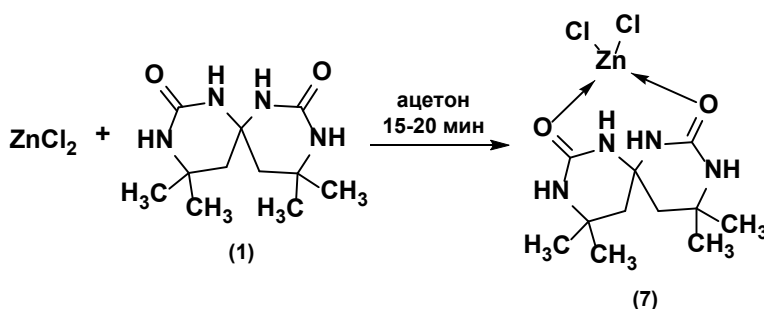


Схема 6. Получение комплекса 7

Sk (1; лиганд; брутто-формула $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$). Выход 96% (1,12 г). Белый мелкокристаллический порошок. Найдено, %: C 54,81; H 8,34; N 23,33. Вычислено, %: C 54,98; H 8,39; N 23,32. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3310, 3295, 3203 (N-H), 3075 (CH_2), 2970, 2925 (CH_3), 1650 (C=O), 1420 (C-N). $\lambda_{\text{макс}} = 206$ нм.

$[\text{CuSk}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (2). Выход 82% (0,3099 г). Бледно-голубые кристаллы. Найдено, %: C 38,76; H 6,23; N 19,66. Вычислено, %: C 38,51; H 6,17; N 19,71. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3630 (H_2O); 3285 (N-H); 3087, 2956, 2896 (CH_2 , CH_3); 1621, 1642 (C=O , амид I); 1446 (C-N); 825 (NO_3^-). $\lambda_{\text{макс}} = 243$ нм.

$[\text{MnCl}_2 \cdot \text{Sk}]$ (3). Выход 87% (0,2807 г). Бежевые кристаллы. Найдено, %: C 37,08; H 6,51; N 20,30. Вычислено, %: C 37,99; H 6,38; N 20,14. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3354, 3302, 3263, 3235 (N-H); 2940, 2891 (CH_3); 1645 (C=O , амид I); 1478 (C-N). $\lambda_{\text{макс}} = 269$ нм.

$[\text{CoSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ (4). Выход 75% (0,2560 г). Лиловые кристаллы. Найдено, %: C 38,64; H 6,99; N 20,66. Вычислено, %: C 38,26; H 6,28; N 20,28. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3650 (H_2O), 3296 (N-H), 2975, 2922, 2880 (CH_3 , CH_2), 1622 (C=O , амид I), 1034, 1369, 753, 827 (NO_3^-), 1447 (C-N). $\lambda_{\text{макс}} = 515$ нм.

$[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Sk}(\text{H}_2\text{O})]$ (5). Выход 90% (0,2095 г). Белые кристаллы. Найдено, %: C 26,68; H 4,21; N 16,89. Вычислено, %: C 26,71; H 4,48; N 16,99. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3570, 1501 (H_2O); 3303 (N-H); 3080 2975, 2900 (CH_2 , CH_3); 1617 (C=O , амид I); 832 (NO_3^-). $\lambda_{\text{макс}} = 269$ нм.

$[\text{LaSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$ (6). Выход 92% (0,2530 г). Прозрачные призматические кристаллы. Найдено, %: C 21,96; H 4,07; N 16,32. Вычислено, %: C 21,97; H 4,02; N 16,30. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см^{-1} : 3660 (H_2O); 3240 (N-H); 3076, 2955, 2901, 2870 (CH_2 , CH_3); 1636 (C=O , амид I); 1478 (C-N), 1390 (N=O), 1500 (H_2O), 1270, 1050, 803, 776 (NO_3^-). $\lambda_{\text{макс}} = 263$ нм.



[ZnCl₂-Sk] (7). Выход 89% (0,2517 г). Коричневые кристаллы. Найдено, %: С 35,16; Н 5,11; N 14,77. Вычислено, %: С 35,08; Н 5,35; N 14,88. ИК, $\nu_{\text{макс}}$, см⁻¹: 3375, 3331, 3329, 3260 (N-H); 3079, 2974, 2890 (CH₂, CH₃); 1635 (C=O, амид I); 1505 (амид II), 1446 (C-N). $\lambda_{\text{макс}}$ = 235 нм.

Основная часть

Синтезирован органический лиганд – спирокарбон, состав и структура которого подтверждены данными спектральных методов. УФ-спектр характеризуется максимумом поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ = 206 нм (см. рис. 2).

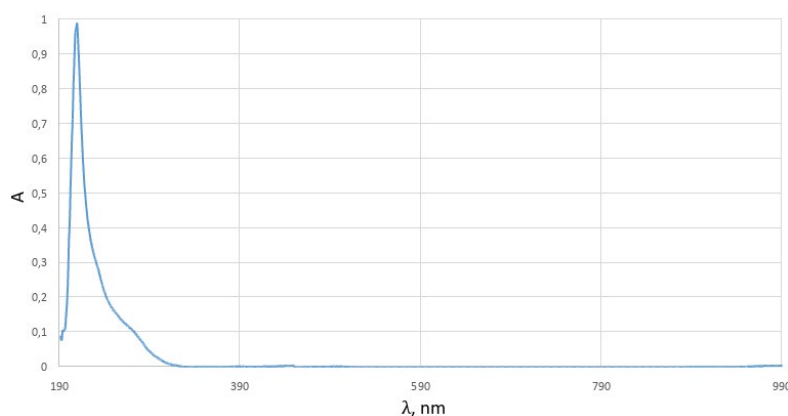


Рис. 2. УФ-спектр спирокарбона

В ИК-спектре соединения **1** (см. рис. 3) наблюдаются характеристические полосы валентных колебаний, соответствующие функциональным группам спирокарбона: карбонильная (1650 см⁻¹), аминогруппа (3310, 3295, 3203 см⁻¹), присутствует подтверждение наличия связи C-N (1420 см⁻¹). Спектральные характеристики полностью соотносятся с литературными данными [16].

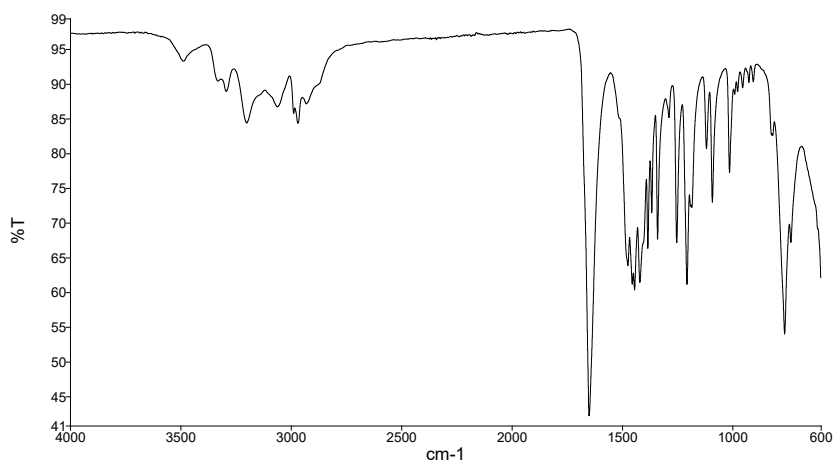


Рис. 3. ИК-спектр спирокарбона

Как показывает анализ ИК-спектров комплексов спирокарбона, во всех случаях подтверждается координация металла с лигандом через кислород амидной группы –CO–NH–, о чем свидетельствует смещение полосы C=O в длинноволновую область спектра. Это подтверждают данные электронной спектроскопии: наблюдается серия батохромных сдвигов, соответствующих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам (см. рис. 4, 5).



Рис. 4. Электронные спектры соединений 1, 4, 5, 2

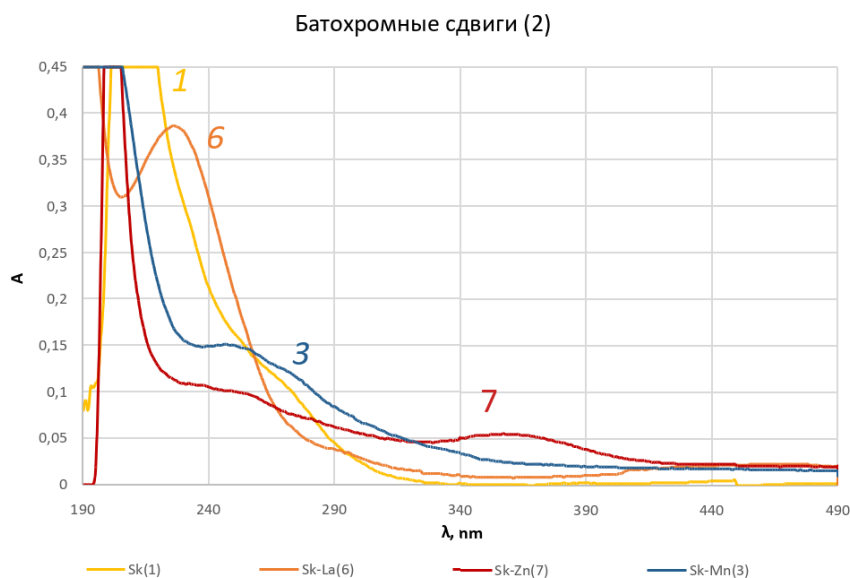


Рис. 5. Электронные спектры соединений 1, 6, 7, 3

Идентификация биологических мишеней спирокарбона проводилась с использованием веб-сервиса PASS Online [17], который на основе анализа молекулярной структуры соединения предсказывает вероятность его взаимодействия с различными молекулярными мишенями. В таблице 2 указан список белков, прогнозируемых как возможные прямые цели для взаимодействия с лигандом.

Таблица 2. Предсказание взаимодействия с молекулярными мишенями

Название	Вероятность реализации взаимодействия с биомишенями
α -Синуклеин	0,8237
Серин/треонин-протеинкиназа PLK3	0,3635
Протеинкиназа C ι	0,3443
Нейрональный ацетилхолиновый рецепторный белок $\alpha 7$	0,3227
ADAMTS-4	0,3266



В результате анализа программа предоставила таблицу, содержащую перечень вероятных молекулярных мишеней, отсортированных в порядке убывания значения Confidence (вероятности взаимодействия лиганда с мишенью). В качестве приоритетных мишеней рассматривались белки, значения Confidence для которых превышали установленный пороговый уровень 0,7. Данному условию удовлетворяет белок Alpha-synuclein [18].

С целью подготовки структуры лиганда к дальнейшему проведению докинга осуществлялась оптимизация геометрии через программу Firefly [19] методом PM3. Результат оптимизации геометрии (см. рис. 6) молекулы в формате *.out визуализировали через программу Chemcraft [20].

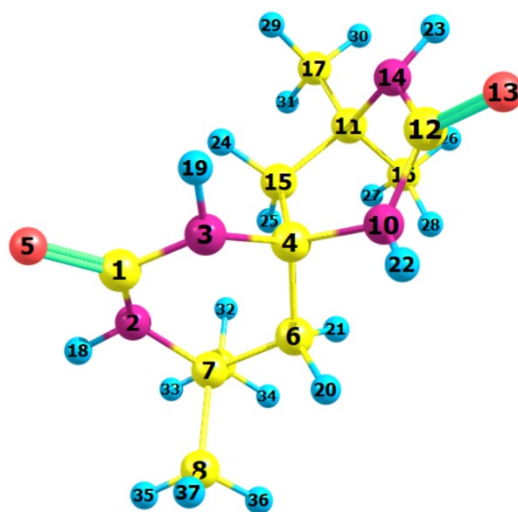


Рис. 6. Оптимизированная геометрия молекулы спирокарбона

Молекулярный докинг проведен для оценки механизма действия спирокарбона вследствие отсутствия или ограниченного количества прямых аналогов данной структуры среди известных биологически активных соединений. В результате докинга с использованием программного обеспечения SwissDock [21] выявлено несколько возможных конформаций, то есть вариантов пространственного расположения лиганда в комплексе с белком, различающихся энергией связывания. Наиболее близкие по геометрии конформации объединены в кластеры, а их усреднённые характеристики ранжированы по энергии связывания (ранг кластера), что отражено в таблице 3.

Таблица 3. Энергетические характеристики конформаций лиганда.

Конформация	Кластер	Ранг кластера	Energy (ккал/моль)
1	0	0	-6,34
2	4	3	-6,27
3	23	0	-6,25
4	12	0	-6,22
5	6	3	-5,91

Были отобраны конформации с наиболее низким (отрицательным) значением энергии, отражающим наиболее стабильное взаимодействие лиганда с белком для дальнейшего анализа.



Конформация 1

Cluster: 0

ClusterRank: 0

Energy: -6,34 ккал/моль

Произошло образование водородной связи между атомом кислорода амидной группы 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона и атомом водорода (HN) группы ASP`115/HN, MET`116/HN, GLU`114/HN, а так же атомом водорода (NH) и MET`116 /O, GLU`114/HN (см. рис. 7).

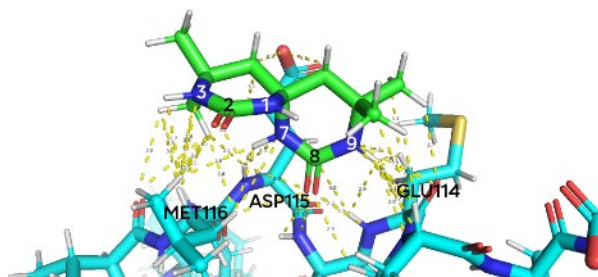


Рис. 7. Образование связи 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона с активным центром фермента (конформация 1)

Конформация 2

Cluster: 4

ClusterRank: 3

Energy: -6,27 ккал/моль

Произошло образование следующих связей (см. рис. 8):

- Диполь-дипольные взаимодействия: LYS`21/C=O с C=O лиганда.
- Диполь-индуцированный диполь: карбонильная группа (C=O) – полярная. Она может индуцировать диполь в соседней C-H связи. Это приведет к слабому притягивающему взаимодействию: THR`22/H и C=O лиганда, LYS`21/H и C=O лиганда.
- Множество Ван-дер-Ваальсовых сил (дисперсионные силы) между C-H...H-C; C-H...N.

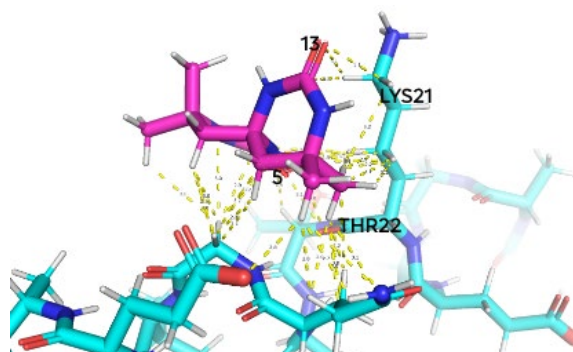


Рис. 8. Образование связи 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона с активным центром фермента (конформация 2)

Конформация 3

Cluster: 23

ClusterRank: 0



Energy: -6,25 ккал/моль

Произошло образование связей (см. рис. 9):

- Водородные связи: LYS'96/N-H и C=O лиганда, LEU'100/O и N-H.
- Диполь-индуцированный диполь: карбонильная группа (C=O) – полярная. Она может индуцировать диполь в соседней C-H связи. Это приведет к слабому притягивающему взаимодействию: LYS'96/H и C=O лиганда, LYS'97/H и C=O лиганда, LEU'100/H и C=O лиганда.
- Множество Ван-дер-Ваальсовы силы (дисперсионные силы, силы Лондона) между C-H...H-C; C-H...N.

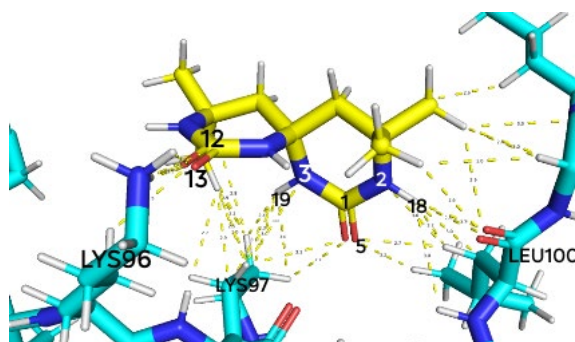


Рис. 9. Образование связи 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона с активным центром фермента (конформация 3)

Конформация 4

Cluster: 12

ClusterRank: 0

Energy: -6,22 ккал/моль

Произошло образование связей (см. рис. 10):

- Водородные связи: LYS'43/O и NH лиганда.
- Множество Ван-дер-Ваальсовы силы (дисперсионные силы, силы Лондона) между C-H...H-C; C-H...N; C-H ... O.
- Диполь-индуцированный диполь: Карбонильная группа (C=O) – полярная. Она может индуцировать диполь в соседней C-H связи. Это приведет к слабому притягивающему взаимодействию: /LYS'43/C=O и C-H лиганда, GLY'36/C=O и C-H лиганда, VAL'40/C=O и C-H лиганда.

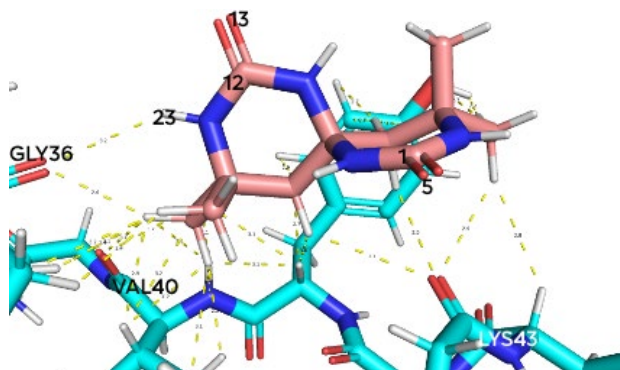


Рис. 10. Образование связи 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона с активным центром фермента (конформация 4)

**Конформация 5**

Cluster: 6

ClusterRank: 3

Energy: -5,91 ккал/моль

Произошло образование связей (см. рис. 11):

- Водородные связи: LYS'58/N-H и C=O лиганда, GLN'62/N-H и N лиганда.
- Множество Ван-дер-Ваальсовы силы (дисперсионные силы) между C-H...H-C; C-H...N; C-H ... O.

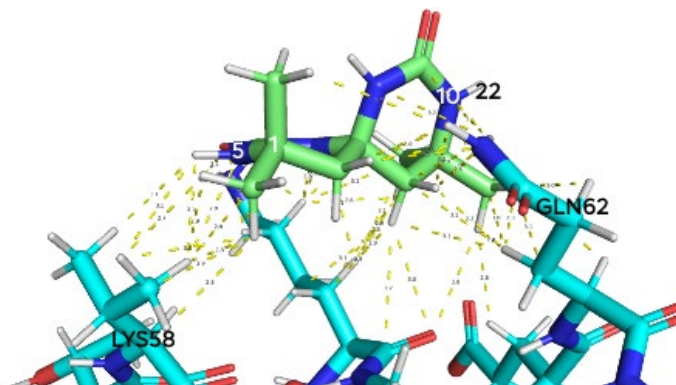


Рис. 11. Образование связи 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона с активным центром фермента (конформация 5)

Полученные данные о способах связывания лиганда с мишенью позволяют прийти к следующему выводу: наиболее предпочтительной является конформация 1 вследствие принадлежности к нулевому кластеру и обладания наиболее низкой отрицательной энергией связывания. Также наблюдается сходство в энергиях в конформациях 1-4 ($\Delta E_{\text{max}} = 0,12$ ккал/моль), что может свидетельствовать о возможном наличии альтернативных путей связывания лигандов с активным центром мишени.

Для оценки лекарственного потенциала спирокарбона и его производных исследована липофильность с использованием программного комплекса [22] при различных pH с целью прогнозирования проницаемости через мембраны, биодоступности и фармакокинетики, см. рис. 12 и 13.

Липофильность спирокарбона (1) (рис. 12, кривая 1) мало зависит от значения pH, однако в щелочной среде $\log D$ (коэффициент распределения соединения между липидной и водной фазой; мера липофильности) резко уменьшается, что связано с наличием основной группы $-NH$. Значение липофильности <1 указывает на умеренную способность свободной молекулы спирокарбона проникать через клеточные мембраны. Амидная группа почти не ионизируется в диапазоне pH = 2-12, она мало влияет на изменение $\log D$ в данном диапазоне.

В комплексе с Cu^{2+} (2) $\log D$ (рис. 12, кривая 2) растет при низких значениях pH до 7, что происходит вследствие слабой основной группы, которая постепенно депротонируется, что увеличивает липофильность молекулы. Протонирование происходит из-за наличия основной группы $-NH$ или протонирования молекулы воды, координационно связанной с металлом. На участке pH от 7 до 12 основная группа депротонирована полностью, и нет других ионизирующихся групп (амидная не



ионизируется в данном диапазоне, образует водородные связи). Липофильность >2 , что дает информацию о хорошей абсорбции, биодоступности [23].

Комплекс с Mn^{2+} (3) (рис. 12, кривая 3) имеет слабую постепенно депротонирующуюся основную группу $-NH$, что увеличивает липофильность молекулы, в диапазоне $pH = 6-11$ значение постоянное. Значение 1,9 демонстрирует хорошую абсорбцию и биодоступность, что может быть связано с отсутствием координированной воды, которая является гидрофильной (чем больше молекул воды и чем сильнее связь «металл- H_2O », тем ниже $\log D$).

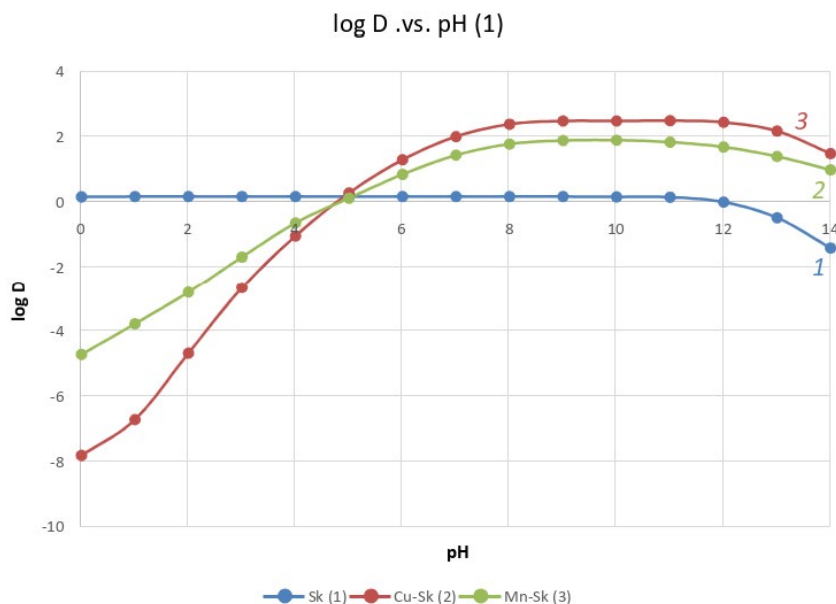


Рис. 12. График зависимости $\log D$ от pH для Sk (1), $[CuSk_2(H_2O)](NO_3)_2$, $[ZnCl_2 \cdot Sk]$

Соединение с Co^{2+} (4) (рис. 13 кривая 4) демонстрирует низкий рост $\log D$ в диапазоне низких значений pH , что связано с постепенно депротонирующейся слабой основной группы ($-NH$ или координационной водой). В области $pH = 6-11$ липофильность возрастает незначительно. В области более высоких pH липофильность <2 означает среднюю абсорбцию и биодоступность (причина: две гидрофильные молекулы координационной воды).

Комплекс с Cd^{2+} (5) (рис. 13, кривая 5) характеризуется возрастанием липофильности во всем рассматриваемом диапазоне $pH = 0-12$, что связано не только с гидрофильностью, которую повышают координированные нитрат-анионы, но и стерические эффекты, препятствующие проникновению комплекса в липидные среды.

Комплекс La^{3+} со спирокарбоном (6) (рис. 13 кривая 6) характеризуется самыми низкими (в целом по диапазону $pH = 0-12$) значениями $\log D$. Это связано с гидрофильностью и стерическими эффектами (свойства, возникающие вследствие наличия нитрат-анионов). Значение $\log D < 0$ указывает на плохую проницаемость через клеточные мембраны.

Соединение Zn^{2+} со спирокарбоном (7) (рис. 13 кривая 7) демонстрирует постепенное увеличение $\log D$ в диапазоне pH от низких значений до 7 вследствие наличия слабой основной группы NH , которая постепенно депротонируется. Следовательно, липофильность повышается. В области $pH = 6-11$ липофильность



постоянна. Значение липофильности >2 свидетельствует о хорошей абсорбции и биодоступности. Такое значение $\log D$ может быть связано с отсутствием координированной воды, которая является гидрофильной.

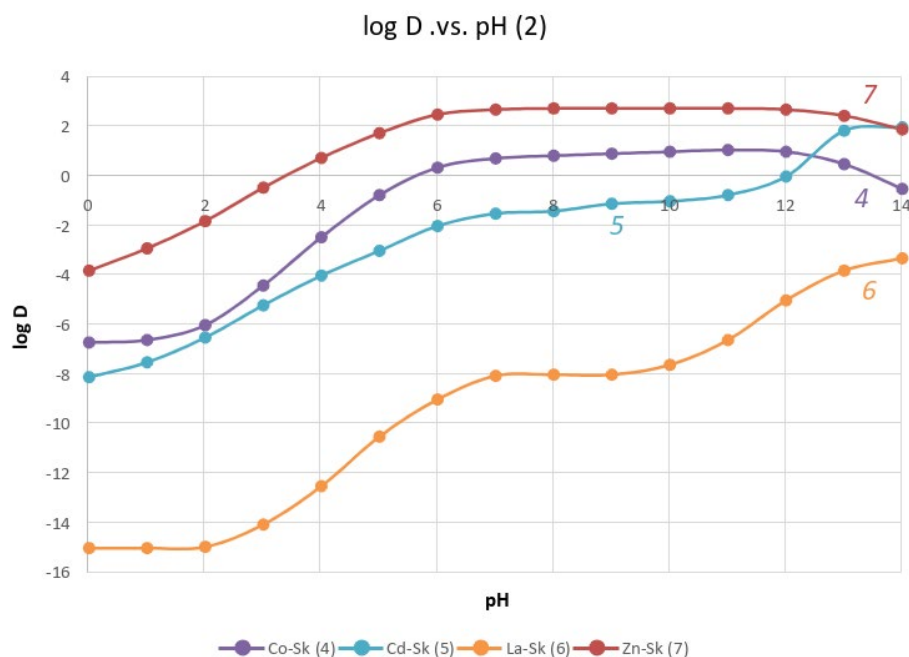


Рис. 13. График зависимости $\log D$ от pH для $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{LaSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{CoSk}(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})]$

Выводы

Синтезированы комплексные соединения спирокарбона с катионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} . Анализ ИК-спектров подтвердил координацию металла с лигандом через атом кислорода амидной группы, о чем свидетельствует смещение полосы $\text{C}=\text{O}$ в дальневолновую область. Величина смещения составила 29 см^{-1} (Cu^{2+}), 15 см^{-1} (Zn^{2+}), 5 см^{-1} (Mn^{2+}), 28 см^{-1} (Co^{2+}), 32 см^{-1} (Cd^{2+}) и 14 см^{-1} (La^{3+}). Максимумы поглощения: $\lambda_{\text{max}1} = 243\text{ нм}$; $\lambda_{\text{max}2} = 235\text{ нм}$; $\lambda_{\text{max}3} = 269\text{ нм}$; $\lambda_{\text{max}4} = 515\text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}5} = 269\text{ нм}$, $\lambda_{\text{max}6} = 263\text{ нм}$. На основании результатов докинг-анализа было показано, что найденная биологическая мишень – α -синуклеин связывается с лигандом (спирокарбоном) посредством водородных связей между атомами кислорода и водорода амидной группы 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона и атомами водорода и кислорода аминокислотных остатков белка. Исследование на липофильность показало хорошую абсорбцию и биодоступность для комплексов с Zn^{2+} , Mn^{2+} в диапазоне pH = 6-11 (для лиганда показатели умеренные). Полученные данные дают широкие перспективы для дальнейшего биомедицинского применения спирокарбона и комплексов металла на основе данного лиганда.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.



Список источников

1. Weinschenk A.U. Condensation von Aceton mit Harnstoff. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1901, 34(2), 2185-2187.
2. Zigeuner G., Fuchs E., Brunetti H. Über Heterocyklen, 8. Mitt.: Über 6,6'-Spirobis-(2-oxo-bzw. 2-thionohexahydropyrimidine). *Monatsh. Chem.*, 1966, 97, 36-42. DOI: 10.1007/BF00905481.
3. Alam M., Ahmad M., Rasheed A., Ahmad A. Biopharmaceutical studies of spirobishexahydropyrimidine. *Indian J. Exp. Biol.*, 1992, 30(12), 1181-1183.
4. Дудок К.П., Федорович А.М., Дудок Т.Г., Речицкий О.Н., Єресько В.А., Шкаволяк А.В., Сибірна Н.О. Вплив спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на фізико-хімічні характеристики лігандних форм гемоглобіну in vitro. *Studia biologica*, 2009, 3(2), 23-34.
5. Старикович Л.С., Старикович М.А., Речицкий А.Н., Єресько В.А., Косяк Т.Ю., Сибирная Н.А. Дослідження впливу спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на лейкозні клітини. *Studia biologica*, 2009, 3(2), 93-98.
6. Дудок К.П., Старикович М.А., Речицкий А.Н., Шкаволяк А.В., Сибирная Н.А. Роль похідних піролопіримідиндіонів у регуляції фізико-хімічних характеристик гемоглобіну й активності окремих ферментів антиоксидантного захисту крові людей in vitro. *Вісник Львівського унів. Сер. біол.*, 2012, 60, 126-136.
7. Мусатов А.Г., Семьяшкина А.А., Дашевский Р.Ф. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса. *Хранение и переработка зерна*, 2007, 7, 38-41.
8. Злобин А.И. Морфофизиологические и биохимические изменения у растений ячменя при обработке регуляторами роста, дис.канд. биол. наук. М., 1994, 18 с.
9. Wagner W.J., Gross M.L. Using mass spectrometry-based methods to understand amyloid formation and inhibition of alpha-synuclein and amyloid beta. *Mass spectrom. rev.*, 2024, 43(4), 782-825. DOI: 10.1002/mas.21814.
10. Li S., Liu, Y., Lu S., Xu J., Liu X., Yang D. A crazy trio in Parkinson's disease: metabolism alteration, α -synuclein aggregation, and oxidative stress. *Mol. Cell. Biochem.*, 2025, 480(1), 139-157. DOI: 10.1007/s11010-024-04985-3.
11. Zueva I.V., Vasilieva E.A., Gaynanova G.A., Moiseenko A.V., Burtseva A.D. Can activation of acetylcholinesterase by β -amyloid peptide decrease the effectiveness of cholinesterase inhibitors? *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, 24(22), 16395. DOI: 10.3390/ijms242216395.
12. Gajendra K., Pratap G.K., Poornima D.V., Shantaram M., Ranjita G. Natural acetylcholinesterase inhibitors: a multi-targeted therapeutic potential in Alzheimer's disease *Eur. J. Med. Chem. Rep.*, 2024, 11, 100154. DOI: 10.1016/j.ejmcr.2024.100154.
13. Mortada S., Karrouchi K., Hamza E.H., Oulmidi A., Bhat M.A., Mamad H. Synthesis, structural characterizations, in vitro biological evaluation and computational investigations of pyrazole derivatives as potential antidiabetic and antioxidant agents. *Sci. Rep.*, 2024, 14(1), 1312. DOI: 10.1038/s41598-024-51290-6.
14. Hadda T.B., Deniz F.S., Orhan I.E., Zgou H., Rauf A., Mabkhot Y.N., Maalik A. Spiro heterocyclic compounds as potential anti-alzheimer agents (Part 2): Their metal chelation capacity, POM analyses and DFT studies. *Med. Chem.*, 2021, 17(8), 834-843. DOI: 10.2174/1573406416666200610185654.
15. Шубина А.А., Орлова Т.Н. Синтез и особенности структуры комплексных соединений La(III) с органическими лигандами. *Cifra. Химия*. 2024, 1(1), 1-13. URL: <https://chemistry.cifra.science/archive/1-1-2024-april/10.18454/CHEM.2024.1.5> (дата обращения: 20.07.2025).
16. Нетребя Е.Е., Федоренко А.М., Павлов А.А. Синтез и исследование молекулярно-кристаллической структуры 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро(5.5)ундекан-2,8-диона. *Наук. вісник Уж. унів. Сер.: Хімія*, 2011, 1, 107-116.
17. Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the PASS online web resource. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2014, 50(3), 444-457. DOI: 10.1007/s10593-014-1496-1.
18. Ulmer T.S., Bax A., Cole N.B., Nussbaum R.L. Structure and dynamics of micelle-bound human alpha-synuclein. *J. Biol. Chem.*, 2005, 280(10), 9595-9603. DOI: 10.1074/jbc.M411805200.



19. **Granovsky A.A.** Firefly version 7.1.G, URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 20.07.2025).
20. **Zhurko G., Zhurko D.** Chemcraft: graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8 (build 682). Chemcraft website. 2025. URL: <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 20.07.2025).
21. **Grosdidier A., Zoete V., Michielin O.** SwissDock, a protein-small molecule docking web service based on EADock DSS. *Nucleic Acids Res.*, 2011, 39 (Web Server issue), 270-277. DOI: 10.1093/nar/gkr366.
22. **ChemAxon** Log D vs. pH Predictor. ChemAxon. URL: <https://chemaxon.com/products/logd-predictor> (дата обращения: 20.07.2025).
23. **Wu K., Kwon S., Zhou X., Fuller C., Wang X., Vadgama J., Wu Y.** Overcoming Challenges in Small-Molecule Drug Bioavailability: A Review of Key Factors and Approaches. *Int. J. Mol. Sci.*, 6, 25(23), 13121. DOI: 10.3390/ijms252313121.

Поступила в редакцию 23.07.2025

Одобрена после рецензирования 27.08.2025

Принята к опубликованию 09.09.2025



Научная статья

УДК 544.478-03+547.564.31

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-106-114

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЙ НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ГУАРОВОЙ КАМЕДИ КАК КАТАЛИЗАТОР ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА

В.А. Варфоломеева, А.С. Шестаков, И.Ю. Самотина, В.Р. Бунина, В.В. Ремхо

Валерия Александровна Варфоломеева, студент; Александр Станиславович Шестаков, доктор хим. наук, заведующий кафедрой; Ирина Юрьевна Самотина, ассистент; Виктория Романовна Бунина, студент; Виктория Владимировна Ремхо, студент
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., 1; shestakov@chem.vsu.ru

Ключевые слова:

гуаровая камедь, наночастицы серебра, катализ, восстановление, 4-нитрофенол

Аннотация. Получен нанокompозит серебра на матрице природного полисахарида – гуаровой камеди, сшитой боратными мостиками. Металлические наночастицы получены восстановлением ионов серебра под действием полисахарида. Образование нанокompозитов подтверждено методами УФ-, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Полученный полимерный нанокompозит проявляет каталитическую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия в мягких условиях.

Для цитирования:

Варфоломеева В.А., Шестаков А.С., Самотина И.Ю., Бунина В.Р., Ремхо В.В. Серебросодержащий нанокompозит на основе гуаровой камеди как катализатор восстановления 4-нитрофенола // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 106-114. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Нитроароматические соединения, содержащиеся в сточных водах предприятий химической промышленности, представляют опасность для водной флоры и фауны, а также для человека даже при низких концентрациях. 4-Нитрофенол отнесен ко второму классу опасности с ПДК 0,02 мг/л в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Удаление этого соединения, а также других нитроароматических соединений, из сточных вод является актуальной задачей. В свою очередь восстановление 4-нитрофенола приводит к 4-аминофенолу, который используется как компонент красителей для меха, полупродукт при получении ряда восстановителей и сернистых красителей.

В настоящее время получило развитие направление, связанное с использованием наночастиц металлов в качестве катализаторов восстановления. Это связано как с их высокой удельной поверхностью, что приближает катализ к гомогенному типу, так и с наличием на поверхности наночастиц значительно большей доли атомов металла, чем в обычном гетерогенном катализаторе. Вводится даже термин «нанокатализ», который



рассматривается как своеобразный «мост» между гетерогенным и гомогенным катализом [1].

В качестве катализаторов восстановления были использованы наночастицы Rh, Pt, Au [2, 3], однако предпочтительным является использование наночастиц Ag [4], ввиду относительной дешевизны, каталитической активности, селективности, стабильности и возможности многократного использования. На начальном этапе были предприняты попытки катализа коллоидными растворами наноразмерных частиц серебра [5], однако такие растворы были нестабильны и разрушались в течение 20-30 дней. Для стабилизации наночастиц были использованы неорганические матрицы, такие как Cu [6], железный металлогель [7], TiO_2 [8], CeO_2 [9].

Более перспективным представляется использование наночастиц полимеров в качестве матриц для стабилизации коллоидного серебра. В качестве подобных матриц использовали сополимеры *N*-изопропилакриламида [10-12], стирола [12, 13], пиррола [14], которые получают эмульсионной полимеризацией. Учитывая то, что реакция восстановления 4-нитрофенола протекает в водной среде, вполне логично использовать в качестве носителей наночастиц серебра гидрофильные природные полисахариды. Известно использование агара, пектина и карбоксиметилцеллюлозы [15], экстракта из листьев тропического растения *Cucumis maderaspatanus* [16], полиаминоциклодекстрина [17], графтсополимера хитозана с *N*-изопропилакриламидом и акриловой кислотой [18]. Достоинством применения этого класса полимеров является и то, что восстановление ионов Ag^+ до Ag^0 может происходить без участия восстановителя, в качестве которого обычно используется NaBH_4 , под действием функциональных групп самого полисахарида [15, 16, 19]. Одним из наиболее распространенных полисахаридов является гуаровая камедь (Guar gum, GG). Она относится к группе галактоманнанов и в своей структуре содержит звенья (1-4) β -D-маннопиранозы, которая связана в каждом втором цикле со звеньями α -D-галактозы [20]. Гуаровая камедь находит широкое применение в нефтедобыче, медицинской химии, системах очистки воды, бумажной, текстильной, косметической, пищевой, сельскохозяйственной промышленности и других отраслях [21].

Целью настоящей работы является исследование возможности использования наночастиц серебра на матрице гуаровой камеди в качестве катализатора восстановления 4-нитрофенола.

Экспериментальная часть

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре W&J UV1600PC с использованием программного обеспечения LEKI ScanPro. Измерения проводили в диапазоне длин волн от 200 до 500 нм.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Vertex 70 с преобразованием Фурье, оснащенном приставкой Platinum ATR и алмазной призмой ($4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$, разрешение 2 см^{-1}).

Дифрактограммы получены с помощью дифрактометра Thermo ARL X'TRA с излучением $\text{Cu-K}\alpha$ ($K_\alpha=1,54443\text{\AA}$). Применялись сила тока 35 мА и напряжение 45 кВ.



Интенсивность дифракции измерялась при скорости сканирования $2^\circ/\text{мин}$, а измеренные значения 2θ находились в диапазоне от 10 до 80° .

Синтез нанокompозита гуаровая камедь/серебро (GG/Ag)

196 мл дистиллированной воды выдерживали при комнатной температуре при постоянном механическом перемешивании (500 об/мин), после чего добавляли в воду 4 г коммерческого образца гуаровой камеди (Индия). Через 30 мин перемешивания добавляли в раствор полисахарида 1,36 г AgNO_3 в соответствии с его конечной концентрацией в растворе (40 ммоль/л), после чего перемешивали в течение 30 мин при 500 об/мин.

Через 24 ч выдерживания в темноте наблюдали изменение цвета раствора с бесцветного на темно-коричневый. Отбирали 50 мл данного раствора и разбавляли в 50 мл воды до однородной консистенции.

С помощью шприца 5 мл гомогенизированной смеси прикапывали в стакан, содержащий 100 мл ацетона, при этом наблюдалось образование сферических гранул диаметром 2-4 мм, которые оставляли в ацетоне на 2 ч.

После этого гранулы отфильтровывали из ацетона, высушивали на воздухе в течение 1 ч и затем переносили в 100 мл 1%-го водного раствора тетрабората натрия и выдерживали в течение 4 ч для обеспечения достаточной сшивки между камедью и борат-ионами.

Гранулы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и ацетоном до нейтральной среды по индикатору и высушивали при комнатной температуре. Высушенные гранулы уменьшились в два раза по сравнению с первоначальным размером.

Каталитическое восстановление 4-нитрофенола

В кювету спектрофотометра с длиной оптического пути 1 см, содержащую 3 мл водного раствора 4-нитрофенола с концентрацией 10 мг/л, вносили 10 мг частиц катализатора и навеску NaBH_4 из расчета, что конечная концентрация восстановителя составит 20 ммоль/л. Смесь немедленно перемешивали и помещали в кюветное отделение спектрофотометра. Ход процесса контролировали, периодически сканируя реакционную смесь в диапазоне 200-500 нм.

Основная часть

Построение нанокompозитов серебра на основе гуаровой камеди было осуществлено по принципу «снизу-вверх» (*“bottom-up” nanotechnology*), а именно восстановлением ионов серебра до частиц размером около 10 нм с помощью первичных гидроксильных и альдегидных групп полисахарида.

Образование наночастиц серебра (до стадии сшивания борат-ионами) подтверждается объективными данными, а именно поверхностным плазмонным резонансом, что приводит к появлению максимума поглощения в УФ-спектре. Обычно наночастицы серебра дают отдельный пик поглощения между 390 и 420 нм. В нашем



случае (рис. 1) размытый максимум поглощения при 428 нм свидетельствует об изменении размеров, формы или состава частиц. Скорее всего, сдвиг в длинноволновую область обусловлен отклонением от сферичности образующихся частиц, а не увеличением размеров [22].

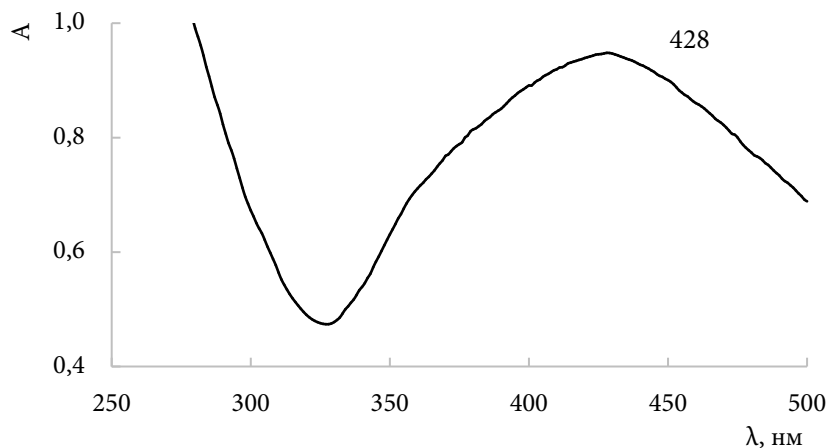


Рис. 1. УФ-спектр раствора гуаровой камеди с наночастицами серебра

Для порошкообразного образца, полученного после высушивания, был снят спектр рентгеновской дифракции. Спектр исходного образца гуаровой камеди (рис. 2) представляет бимодальное аморфное гало с выраженным рефлексом при $2\theta = 20,5^\circ$. Аналогичный спектр приведен и в литературных данных [23].

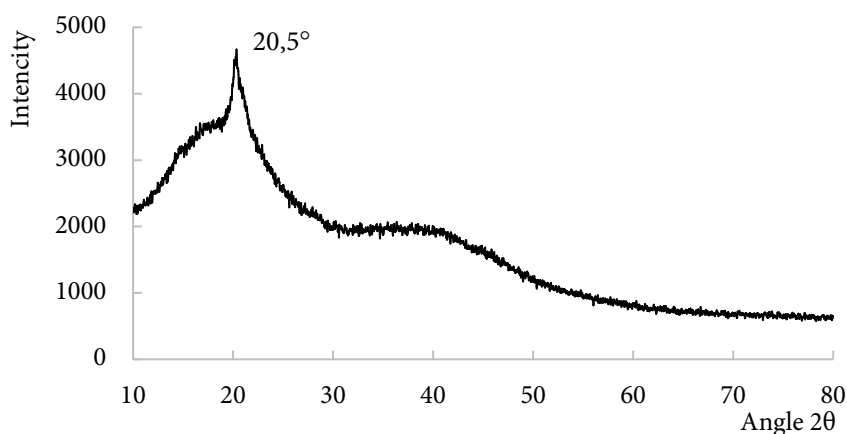


Рис. 2. Дифрактограмма исходной гуаровой камеди

Спектр полисахарида (рис. 3), содержащего наночастицы серебра, подтверждает их присутствие в образце. Так, выраженный рефлекс при $2\theta = 39,3^\circ$ соответствует плоскости 111 гранецентрированной кубической решетки. Рефлекс при $2\theta = 46,4^\circ$ соответствует плоскости 200. Значения выглядят несколько завышенными по отношению к классическим значениям ($38,1^\circ$ и $44,3^\circ$ соответственно), однако, как и в случае с УФ-спектрами, это можно объяснить искажениями кристаллической решетки, вызванной ее неполной сформированностью и отклонениями от правильной формы. Рефлексы при $2\theta = 21,5^\circ$ и $23,8^\circ$ относятся к кристаллическим структурам гуаровой камеди.

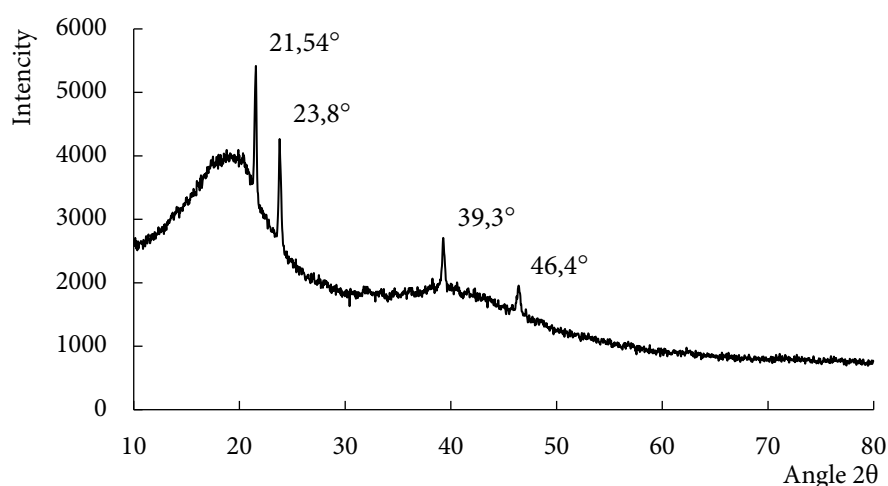


Рис. 3. Дифрактограмма гуаровой камеди с наночастицами серебра

В ИК-спектре камеди с наночастицами серебра практически не наблюдается существенных отличий от аналогичного спектра исходной гуаровой камеди. Однако отличия появляются после обработки гранул раствором тетрабората натрия. В ИК-спектрах полисахаридов наиболее информативным и чувствительным к изменениям в структуре является диапазон от 1200 до 1000 см^{-1} , в котором наблюдаются полосы поглощения 1148 см^{-1} (валентные колебания C–O в фрагменте CH_2OH), 1059 см^{-1} (асимметричные валентные колебания $\text{C}_6\text{--O--C}_1$), 1015 см^{-1} (крутильные колебания $\text{--CH}_2\text{--}$). При сравнении спектров камеди до и после обработки $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рис. 4) заметно меняется интенсивность полос поглощения в этом диапазоне. Происходит смещение в длинноволновую область полос поглощения 1015 см^{-1} (до 1030 см^{-1}) и 1059 см^{-1} (до 1070 см^{-1}).

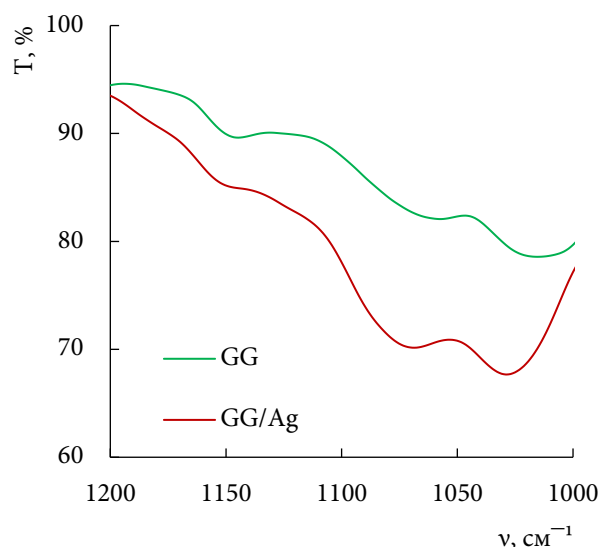


Рис. 4. ИК-спектры исходной и модифицированной камеди

Для проведения катализа требовалось сформировать частички катализатора, которые можно было бы удобно вносить в реагирующую смесь, извлекать и использовать повторно. Гуаровая камедь, являясь хорошо растворимым в воде полимером, в то же время нерастворима в ряде смешивающихся с водой растворителей (этанол, метанол, ацетон). Это было использовано нами для получения гранул полимера,



которые впоследствии было удобно использовать в реакциях каталитического восстановления. Раствор полимера, нагруженного наночастицами серебра, с различной концентрацией вносили с помощью медицинского шприца в стакан с ацетоном, где быстро образовывались сферические гранулы диаметром 2-4 мм. Наиболее удобным для образования изолированных гранул оказался 1%-ный раствор камеди. В этом случае образовывались устойчивые к слипанию отдельные гранулы. При использовании 2%-ого раствора истечение через сопло медицинского шприца происходило очень медленно, что приводило к образованию вытянутых частиц. Структура образовавшихся гранул была закреплена прочными ковалентными межмолекулярными связями, образуемыми борат-ионами.

Полученные гранулы катализатора были использованы для восстановления 4-нитрофенола. Реакция восстановления 4-нитрофенола термодинамически разрешена, однако в отсутствие катализатора протекает очень медленно. Без внесения катализатора оптическая плотность в кювете остается практически неизменной (рис. 5).

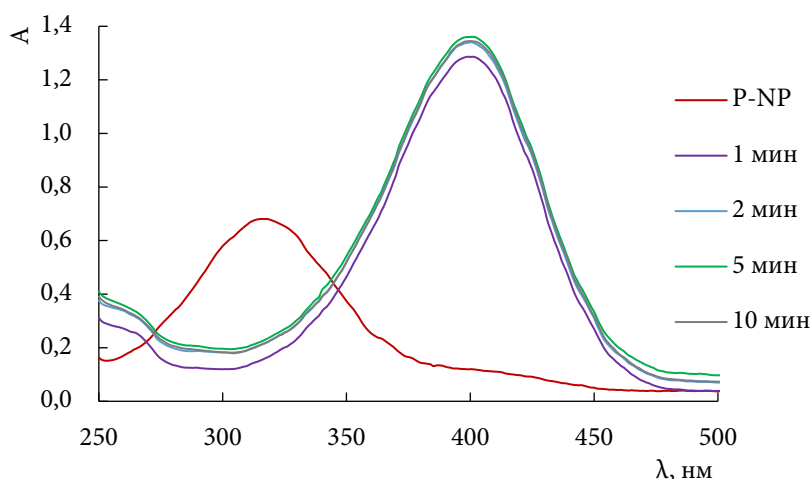


Рис. 5. УФ-спектры 4-нитрофенола в отсутствие и в присутствии боргидрида натрия

Исходный спектр 4-нитрофенола характеризуется максимумом поглощения при 316 нм, однако в присутствии боргидрида натрия происходит батохромный сдвиг и максимум поглощения смещается в область 400 нм. После добавления боргидрида натрия происходит постепенное уменьшение поглощения при 400 нм и соответствующее нарастание оптической плотности при 300 нм (рис. 6), что связано с возрастанием концентрации 4-аминофенола. В ходе этого процесса водород, образующийся из NaBH_4 , способствует перемешиванию раствора и удаляет воздух, предотвращая окисление 4-аминофенола на воздухе. Вместе с тем, пузырьки сказываются на корректности измерения оптической плотности, в некоторых случаях делая это практически невозможным.

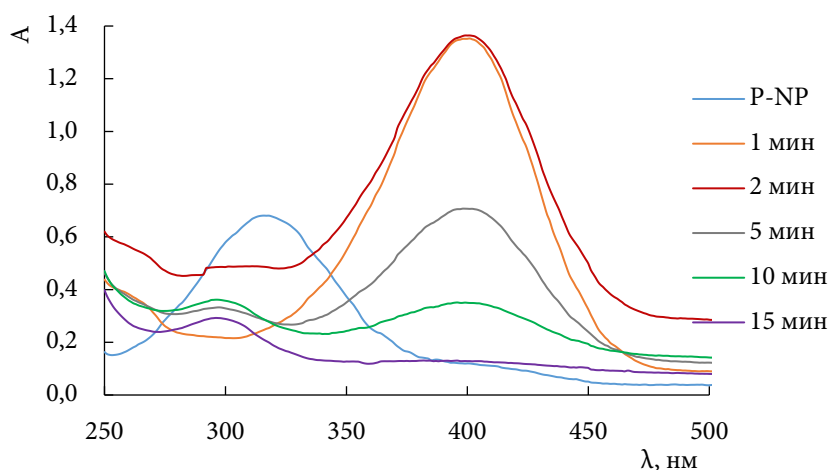


Рис. 6. УФ-спектры 4-нитрофенола и продуктов его восстановления

На рис. 7 и рис. 8 представлены зависимости оптической плотности 4-нитрофенола и 4-аминофенола для сшитого тетраборатом катализатора при 400 и 300 нм. Как видно, реакция завершается за 15 мин, что свидетельствует об эффективности используемого катализатора.

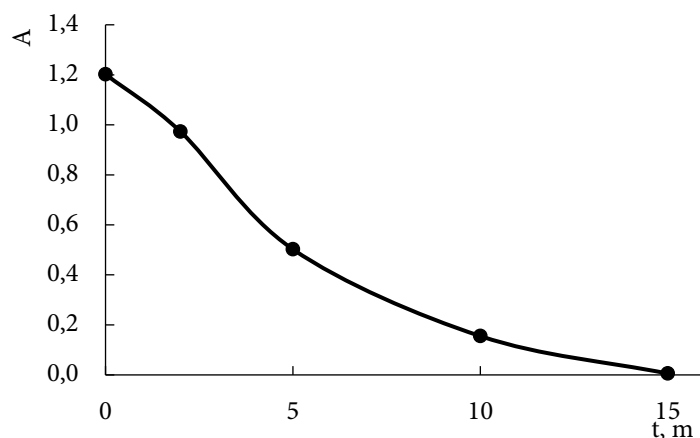


Рис. 7. Зависимость оптической плотности 4-нитрофенола при 400 нм в процессе восстановления

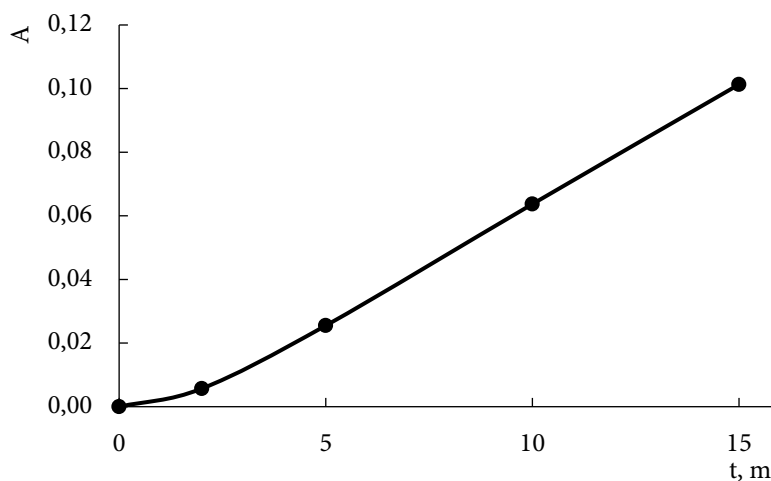


Рис. 8. Зависимость оптической плотности 4-аминофенола при 300 нм в процессе восстановления



Выводы

Получен нанокompозит серебра на полимерной матрице гуаровой камеди, сшитой боратными мостиками. Наночастицы серебра получены восстановлением ионов серебра функциональными группами полисахарида. Образование нанокompозита подтверждено методами УФ-, ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Полученный полимерный нанокompозит проявляет каталитическую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия при комнатной температуре в минутной шкале времени.

Благодарности

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета (ЦКП ВГУ). URL: <http://ckp.vsu.ru>

Список источников

1. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Будко И.И. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления (обзор). *Известия ВолгГТУ (Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»;* вып. 12): межвуз. сб. науч. ст. – Волгоград, 2014, 7(134), 5-44. URL: <https://www.vstu.ru/uploadiblok/files/izvestiya/archive/11/2014-07.pdf> (дата обращения 17.07.2025).
2. Zhang K., Suh J.M., Choi J.-W., Jang H.W. Shokouhimehr M., Varma R.S. Recent advances in the nanocatalyst-assisted NaBH_4 reduction of nitroaromatics in water. *ACS Omega*, 2019, 4(1), 483-495. DOI: 10.1021/acsomega.8b03051.
3. Begum R., Rehan R., Farooqi Z.H., Butt Z., Ashraf S. Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: past, present, and future. *J. Nanopart. Res.*, 2016, 18(8), 231. DOI: 10.1007/s11051-016-3536-5.
4. Dong X.-Y., Gao Z.-W., Yang K.-F., Zhang W.-Q., Xu L.-W. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 2554-2574. DOI: 10.1039/C5CY00285K.
5. Pradhan N., Pal A., Pal T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002, 196(2-3), 247-257. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)01040-8.
6. Zhang W., Tan F., Wang W., Qiu X., Qiao X., Chen J. Facile, template-free synthesis of silver nanodendrites with high catalytic activity for the reduction of p-nitrophenol. *J. Hazard. Mater.*, 2012, 217-218, 36-42. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.056.
7. Sharma M., Sarma P.J., Goswami M.J., Bania K.K. Metallogel templated synthesis and stabilization of silver-particles and its application in catalytic reduction of nitro-arene. *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, 490, 529-541. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.065.
8. Shanmugaraj K., Campos C.H., Singh D.P., Gracia-Pinilla M.A., Díaz de Leon V., Aepuru R., Mangalaraja R.V. Edge-site selective decoration of silver nanoparticles on TiO_2 nanosheets for the rapid catalytic reduction of nitroarenes. *J. Environm. Chem. Eng.*, 2024, 12(3), 112588. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112588.
9. Черных М.В., Михеева Н.Н., Зайковский В.И., Мамонтова Г.В. Влияние содержания Ag на активность катализаторов Ag/CeO_2 в восстановлении 4-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении. *Кинет. катал.*, 2020, 61(5), 708-715. DOI: 10.31857/S0453881120050020.
10. Begum R., Naseem Kh., Ahmed E., Sharif A., Farooqi Z.H. Simultaneous catalytic reduction of nitroarenes using silver nanoparticles fabricated in poly(N-isopropylacrylamide-acrylic acid-acrylamide) microgels. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2016, 511, 17-26. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.076.



11. Begum R., Farooqi Z.H., Aboo A.H., Ahmed E., Sharif A., Xiao J. Reduction of nitroarenes catalyzed by microgel-stabilized silver nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 2019, 377, 399-408. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.080.
12. Naseem Kh., Begum R., Farooqi Z.H., Wu W., Irfan A. Core-shell microgel stabilized silver nanoparticles for catalytic reduction of aryl nitro compounds. *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, e5742. DOI: 10.1002/aoc.5742.
13. Liao G., Chen J., Zeng W., Yu Ch., Yi Ch., Xu Z. Facile preparation of uniform nanocomposite spheres with loading silver nanoparticles on polystyrene-methyl acrylic acid spheres for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, 120(45), 25935–25944. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09356.
14. Giri S., Das R., van der Westhuyzen Ch., Maity A. An efficient selective reduction of nitroarenes catalyzed by reusable silver-adsorbed waste nanocomposite. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2017, 209, 669-678. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.033.
15. Baran T. Bio-synthesis and structural characterization of highly stable silver nanoparticles decorated on a sustainable bio-composite for catalytic reduction of nitroarenes. *J. Mol. Struct.*, 2019, 1182, 213-218. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.01.057.
16. Sivagami M., Asharani I.V. Catalytic reduction of nitroarenes by Cucumis maderaspatanus L. leaves extract mediated silver nanoparticles. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2023, 104981. DOI: 10.1016/j.jtice.2023.104981.
17. Russo M., Armetta F., Riela S., Martino D.Ch., Lo Meo P., Noto R. Silver nanoparticles stabilized by a polyaminocyclodextrin as catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds. *J. Molecular Cat. A: Chem.*, 2015, 408, 250-261. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.07.031.
18. Ahmad A., Roy Pr.Jh., Zhou Sh., Irfan A., Kanwal F., Begum R., Farooqi Z.H. Fabrication of silver nanoparticles within chitosan based microgels for catalysis. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, 240, 124401. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124401.
19. Zheng Y., Zhu Y., Tian G., Wang A. *In situ* generation of silver nanoparticles within crosslinked 3D guar gum networks for catalytic reduction. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2015, 73, 39-44. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.11.007.
20. Sundharaiya K., Kabilan M., Karuthamani M., Sathish G., Santha S., Muthuramalingam S., Jayakumar M. Guar gum: A comprehensive review of its potential applications in pharmaceuticals, biomedicine, and the food industry. *Ann. Phytomed.*, 2025, 14(1), 187-198. DOI: 10.54085/ap.2025.14.1.18.
21. Sharma G., Sharma Sh., Kumar A., Al-Muhtaseb A.H., Naushad M., Ghfar A.A., Mola G.T., Stadler F.J. Guar gum and its composites as potential materials for diverse applications: A review. *Carbohydr. Polym.*, 2018, 199, 534-545. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.07.053.
22. Petryayeva E., Krull U.J. Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing. A review. *Anal. Chim. Acta.* 2011, 706(1), 8-24. DOI: 10.1016/j.aca.2011.08.020.
23. Khan N., Kumar D., Kumar P. Silver nanoparticles embedded guar gum/gelatin nanocomposite: Green synthesis, characterization and antibacterial activity. *Coll. Interface Sci. Commun.*, 2020, 35, 100242. DOI: 10.1016/j.colcom.2020.100242.

Поступила в редакцию 22.07.2025

Одобрена после рецензирования 07.08.2025

Принята к опубликованию 20.08.2025



Научная статья

УДК 547.514.721

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-115-119

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ β-ДИГИДРОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА

Н.В. Андриевская¹, Б.В. Поляков¹, Е.С. Алексеева¹, В.В. Власов²

Наталья Владимировна Андриевская, канд. хим. наук, доцент; Борис Владимирович Поляков, канд. хим. наук, доцент; Елизавета Сергеевна Алексеева, студент; Валерий Владимирович Власов, канд. техн. наук, доцент

¹ФГБОУ ВО «Сибирский государственный технологический университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева», 660037, Россия, Красноярский край, г. Красноярск, просп. им. газеты "Красноярский рабочий", д. 31; andrievskayanv@sibsau.ru

²ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; vlasovvv@ystu.ru

Ключевые слова:

производные ферроцена,
1-ферроценил-1,3-
бутандиол,
алифатические спирты,
серная кислота

Аннотация. В настоящей работе показана возможность получения простых эфиров на основе β-дигидроксильных производных ферроцена.

В качестве исходного соединения использовали 1-ферроценил-1,3-бутандиол. Структура полученных соединений подтверждена данными ИК-, ЯМР ¹H спектроскопии и элементного анализа. Исследованы свойства полученных производных ферроцена.

Для цитирования:

Андриевская Н.В., Поляков Б.В., Алексеева Е.С., Власов В.В. Получение простых эфиров на основе β-дигидроксильных производных ферроцена // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 115-119. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Ферроцен и его производные нашли широкое применение в качестве модификаторов и стабилизаторов полимеров, инициаторов и активаторов вулканизации резиновых смесей, поглотителей различных видов излучений, включая космические, а также в качестве регуляторов процессов горения, полимерных композиций и высокоэффективных нетоксичных лекарственных веществ. Соединения ферроцена используются для управления горением твердых ракетных топлив, в то время как жидкие производные ферроцена также выступают в роли пластификаторов.

Широкий спектр применения производных ферроцена обуславливает необходимость разработки новых соединений с несколькими активными функциональными группами. Особенно интересным является введение в боковую цепь ферроценильных производных заместителей, содержащих эфирные группы. Это открывает чрезвычайно широкие возможности для поиска практического использования этих соединений в различных областях [1-9]. Наиболее перспективными



и дискуссионными направлениями применения производных ферроцена с эфирными, алкильными и комплексными заместителями являются полимерные композиции и твердотопливные системы, которые хорошо совместимы друг с другом [7, 9].

Основная часть

В качестве исходного ферроценового соединения был использован 1-ферроценил-1,3-бутандиол. Это соединение обладает способностью замещать атом водорода на атомы металлов, а гидроксильные группы – на широкий спектр алкильных и арильных заместителей. Кроме того, оно может образовывать простые и сложные эфиры, что открывает возможности для получения множества новых соединений и расширяет область применения производных ферроцена. Синтез новых веществ проводился по методике, аналогичной той, что представлена в литературе [11]. Однако, учитывая, что производные ферроцена склонны к разрушению металлоорганического ядра в среде слабых кислот и сильных окислителей, было предложено использовать концентрированную серную кислоту в качестве агента, создающего устойчивую кислую среду, которая не окисляет металлоценовое ядро.

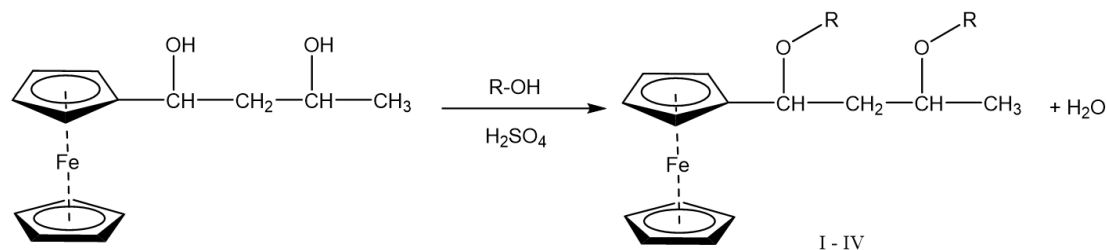
Наличие двух гидроксильных групп в боковом заместителе позволяет при взаимодействии 1-ферроценил-1,3-бутандиола с алифатическими спиртами получать простые эфиры ферроцена. Эти эфиры способны оказывать модифицирующее влияние на различные окислительно-восстановительные процессы и системы. Реакция взаимодействия этих веществ может проходить по двум гидроксильным группам, приводя к образованию трех продуктов: моно- α - и γ -замещенного продукта, а также ди- α - и γ -замещенного продукта.

Для получения простых эфиров необходима кислая среда, которая будет катализировать процесс. В качестве катализатора для проведения реакции была выбрана концентрированная серная кислота.

Поскольку реакция может протекать по двум гидроксильным группам, возможно образование соединений как по α -, так и по γ -группам. Однако из-за того, что гидроксигруппа в α -положении ферроценильного заместителя является более стерически затрудненной по сравнению с γ -гидроксильной группой, более вероятным становится образование 1-ферроценил-1-гидрокси-3-алкоксибутана. Кроме того, γ -гидроксильная группа обладает большей активностью благодаря меньшему индуктивному влиянию метильного заместителя по сравнению с индуктивным эффектом ферроценильного заместителя, воздействующим на α -гидроксильную группу.

В качестве побочных продуктов исчерпывающего замещения были обнаружены следы монозамещенных ферроценилспиртов как по α -, так и по γ -группам. Увеличение времени реакции и температуры реакции приводит к снижению выхода основного продукта из-за отщепления эфирных групп.

Взаимодействие 1-ферроценил-1,3-бутандиола с алифатическими спиртами в присутствии серной кислоты в течение 3 ч приводит к образованию алифатических эфиров (I–IV), являющихся продуктами замещения обеих гидроксильных групп с количественным выходом (схема 1).



R = CH₃ (I), R = C₂H₅ (II), R = C₃H₉ (III), R = C₄H₉

Схема 1. Синтез простых эфиров 1-ферроценил-1,3-бутандиола

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинах Silufol (Чехословакия), элюент толуол : этилацетат 1:1, детектирование пятен в парах металлического йода. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Silicagel L 100/200 (Chemapol). ИК-спектры записаны на спектрофотометре ИКС SPECORD 75IR в интервале 4000-400 см⁻¹ в пленке на линзах KBr. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе Bruker Avance III (600 МГц), внутренний стандарт – ТМС, растворитель CDCl₃. Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе Vario EL III. Температуры плавления определяли в открытых капиллярах на приборе ПТП (ТУ 25-11-1144-76).

Выводы

Синтезированы алифатические эфиры 1-ферроценил-1,3-алкоксибутанов. Получен ряд простых эфиров 1-ферроценил-1,3-бутандиола с алифатическими спиртами линейной структуры. Показано, что взаимодействие алифатического спирта происходит по двум гидроксильным группам 1-ферроценил-1,3-бутандиола. Определены условия проведения реакции между 1-ферроценил-1,3-бутандиолом и алифатическим спиртом. Увеличение алкильного заместителя в алифатическом спирте приводит к снижению его реакционной способности, что, в свою очередь, влияет на выход продукта, который также уменьшается.

Экспериментальная часть

1-Ферроценил-1,3-метоксибутан (I)

3,33 г (0,012 моль) 1-ферроценил-1,3-бутандиола, растворяли в 83,24 мл (2,6 моль) метилового спирта и при перемешивании добавляли 21,44 мл (0,12 моль) концентрированной (96%) серной кислоты. Реакцию проводили при 75 °С в течение 2 ч. По окончании выдержки реакционную массу выливали в лед, нейтрализовали раствором водного аммиака. Остаток экстрагировали толуолом. Продукт очищали на колонке с силикагелем (элюент – этилацетат). Выход 3 г (81,74%). T_{пл} = 180 °С, черное кристаллическое вещество. ИК спектр, см⁻¹ 2970, 1170, 1240, 1040, 1360, 1280, 1010, 870. Найдено, % С 62,9, Н 6,9. Вычислено, % С 63,6, Н 7,3. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4.10-4.30 м (9H, Fc), 3.30-3.48 м (8H, 2OCH, OCH₃), 2.50-3.86 м (8H, OCH₂), 1.80-1.86 м (2H, CHCH₂CH), 1.18-1.24 м (3H, CH₃).

**1-ферроценил-1,3-этоксидбутан (II)**

5 г (0,018 моль) 1-ферроценил-1,3-бутандиола растворяли в 62,5 мл (1,36 моль) этилового спирта и при перемешивании добавляли 16,1 мл (0,089 моль) концентрированной (96%) серной кислоты. Реакцию проводили при 85 °С в течение 3 ч. По окончании выдержки реакционную массу выливали в лед, к полученному раствору добавляли водный аммиак до нейтральной среды. Остаток экстрагировали толуолом. Продукт очищали на колонке с силикагелем (элюент – этилацетат). Выход 4,1 г (68,3%). $T_{пл} = 147\text{ }^{\circ}\text{C}$, черно-коричневое кристаллическое вещество. ИК спектр, см^{-1} 2900, 1080, 1140, 1290, 1330, 1285, 1100, 1020, 800. Найдено, % С 65.1, Н 7.2. Вычислено, % С 65.5, Н 7.9. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.07-4.31 м (9H, Fc), 3.30-4.48 м (6H, 2OCH, OCH₂), 1.86 м (2H, CHCH₂CH), 1.18-1.24 м (9H, CH₃).

1-ферроценил-1,3-пропоксибутана (III)

5 г (0,018 моль) 1-ферроценил-1,3-бутандиола растворяли в 62,5 мл (1,04 моль) пропилового спирта и при перемешивании добавляли 16,1 мл (0,089 моль) концентрированной (96%) серной кислоты. Реакцию проводили при 85 °С в течение 3 ч.

По окончании выдержки реакционную массу выливали в лед, к полученному раствору добавляли водный аммиак до нейтральной среды. Остаток экстрагировали толуолом. Продукт очищали на колонке с силикагелем (элюент – этилацетат). Выход 5,2 г (80 %). $T_{пл} = 154\text{ }^{\circ}\text{C}$, черное кристаллическое вещество. ИК спектр, см^{-1} 2880, 1080, 1210, 1180, 1390, 1280, 1030, 1090, 780. Найдено, % С 66.4, Н 8.1. Вычислено, % С 67.04 Н 8.38. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.10-4.30 м (9H, Fc), 3.30-4.48 м (6H, 2OCH, OCH₂), 1.86 м (2H, CHCH₂CH), 0.99-1.50 м (13H, CH₂-CH₃, CH₃).

1-ферроценил-1,3-бутоксидбутан (IV)

1,6 г (0,006 моль) 1-ферроценил-1,3-бутандиола, растворяли в 30 мл (0,4 моль) бутилового спирта и при перемешивании с теплоотводом 7,2 мл (0,039 моль) концентрированной (96%) серной кислоты. Реакцию проводили при 85 °С в течение 3 ч. По окончании выдержки реакционную массу выливали в лед, к полученному раствору добавляли водный аммиак до нейтральной среды. Остаток экстрагировали *m*-ксилолом. Продукт очищали на колонке с силикагелем (элюент – толуол). Выход 1,7 г (73,9%). $T_{пл} = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, черное кристаллическое вещество. ИК спектр, см^{-1} 2940, 1070, 1150, 1290, 1390, 1200, 1100, 1000, 900. Найдено, % С 67.9, Н 8.3. Вычислено, % С 68.4 Н 8.8. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.05-4.31 м (9H, Fc), 3.30-3.48 м (6H, 2OCH, OCH₂), 0.96-1.44 м (17H, 2CH₂CH₂CH₃, CH₃).

Список источников

1. Несмеянов А.Н., Перевалова Э.Г., Цискаридзе Т.Т. Изд. АН СССР., Сер. хим. 1966, 2209.
2. Timker A.J., George M.H., Barrie J.A. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 2005.
3. Zhang H-y., Lei J., Chen Y-y., Lin L., Wu Q-a., Zang H-q. Syntheses and characterization of the N,N'-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine Schiff base and its transition metal complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-org. chem.* 2001, 31(6), 1053-1061. DOI: 10.1081/SIM-100105261.
4. Денисов М.С., Павлоградская Л.В., Глушков В.А. Синтез биологически активных веществ с ферроценовым и ванилиновым фрагментами (обзор литературы). *Вестник ПГНИУ. Химия*, 2017, 7(4), 429-457. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-429-457.



5. Поткин В.И., Дикусар Е.А., Клецков А.В., Петкевич С.К., Семенова Е.А., Левковская Г.Г., Золотарь Р.М. Синтез сложных эфиров металлоценовых спиртов и 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 5-арилизоксазол-3-карбоновых кислот, *ЖОХ*, 2016, 86(2), 310-316.
6. Гурова Д.А., Сорин Е.С., Новиков Г.Ф. Фотоиндуцированные процессы в системе ферроцен+цианат-эфир. *ВМС. Серия Б*, 2022, 64(4), 304–310. DOI: 10.31857/S2308113922700115.
7. Синдицкий В.П., Черный А.Н., Марченков Д.А. Механизм катализа горения производными ферроцена. 2. Горение топлив на основе перхлората аммония с производными ферроцена. *ФГВ*, 2014, 50(2), 40-50.
8. Захарова О.В., Голоунин А.В. Железосодержащие присадки к автомобильному топливу *Современные наукоемкие технологии*, 2010, (7), 172-174.
9. Ушаков В.А., Невзоров Д.И., Копытин А.В., Лалаян В.М. Воспламеняемость и дымообразующая способность полимерных материалов, содержащих производные ферроцена *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов*, 2014, 23(7), 27-35.
10. Миннахметов Т.Ш., Андриевская Н.В., Поляков Б.В. Получение глицидиловых эфиров на основе β -дигидроксильных производных ферроцена. *ЖОХ*, 2015, 85(3), 525-526.
11. Вейганд К., Хильтетаг Г. Методы эксперимента органической химии М.: Химия. 1968. 944 с.

Поступила в редакцию 18.07.2025

Одобрена после рецензирования 21.08.2025

Принята к опубликованию 16.09.2025



Scientific article

UDC 661.872.224

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-120-126

ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BLACK MAGNETIC IRON OXIDE PIGMENTS

G.B. Anufrieva, A.A. Komina, A.E. Tereshko

Gera Borisovna Anufrieva, Postgraduate Student, Anna Aleksandrovna Komina, Bachelor, Anastasia Evgenievna Tereshko, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technology of Organic Coatings

Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; anufrievagb@ystu.ru, tereshkoe@ystu.ru

Keywords:
magnetic pigment, magnetic permeability, properties, colour coordinates, hardness

Abstract. The authors synthesized a series of magnetites with different magnetic permeability. The technical, optical, and anti-corrosion properties of the pigments were investigated. The authors established the dependance of the hardness of paint and coatings on the magnetic permeability of the pigment.

For citation:

Anufrieva G.B., Komina A.A., Tereshko A.E. On the synthesis and properties of black magnetic iron oxide pigments // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 3. P. 120-126. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6423/view>

Introduction

Black iron oxide pigment, derived from iron oxide (Fe_3O_4), is a key component in various industries, such as the production of paints and coatings, polymers, and composites. Its unique physicochemical properties, including high hiding power, dispersibility, and resistance to environmental factors, make it indispensable in a wide range of applications.

The relevance of research on black iron oxide pigment is driven by its widespread use in the paint and coatings industry and the production of polymeric materials. In the context of the modern market, the requirements for product quality and environmental sustainability are becoming increasingly stringent. Therefore, the use of inorganic pigments, such as black iron oxide, is particularly significant. The pigment provides the required colour palette and contributes to the improvement of material performance characteristics, such as UV resistance, chemical stability, thermal stability, electrical conductivity, etc. [1–6].

Black iron oxide pigment is a highly functional material. Due to its physicochemical properties, is in high demand in the paint and coatings industry and the development of modern composites. The advantages of the pigment make it essential for the development of new technologies and materials with tailored properties, ensuring steady demand across various industrial sectors [7].



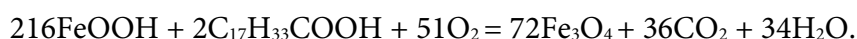
Experimental part

The U-2 instrument was used to determine the impact strength of coatings (GOST 4765-73); the TML pendulum instrument we used to measure the hardness of coatings (GOST 5233-2021); the SF-18 spectrophotometer - to determine the colour of the pigment (GOST R 52662-2006); the KFK-2 - to determine the particle size of the pigment; the Z-1500J impedance metre - to study the anti-corrosion properties of coatings; the Waga torsyjna WT250 torsion balance - to weigh the magnetic pigment.

Main body

The purpose of this work is to synthesise magnetites with different magnetic permeability and study their properties. Currently, black magnetic iron oxide pigments remain insufficiently studied.

To obtain black iron oxide pigment (BIOP) from yellow iron oxide pigment (GOST 12.1.007), reduction of iron from Fe^{3+} is required. Oleic acid (TU 2634-144-44493179-11) can be used as a reducing agent. The production of BIOP occurs at a temperature of 400 °C for 1 hour according to the reaction [3]:



During the research, we conducted syntheses of BIOP with different contents of the reducing agent in the system (Table 1).

Table 1. Synthesis formulation of black iron oxide pigment with varying content of the reducing agent (oleic acid).

Component, wt.%	BIOP 1	BIOP 2	BIOP 3	BIOP 4	BIOP 5	BIOP 6	BIOP 7
Oleic acid	37.82	36.62	35.37	34.08	32.73	31.32	29.86
Content of yellow iron oxide pigment, %	62.18	63.38	64.63	65.92	67.27	68.68	70.14
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

To analyse the magnetic properties of the pigment, we used the torsion weighing method. It provides the quantitative assessment of the force of magnetic interaction. The mass of the pigment under study was measured on high-sensitivity torsion balances in the absence of an external magnetic field. Subsequently, we placed a strong magnet under the balance to form an external magnetic field. The mass of the pigment was re-measured in the presence of the strong magnetic field. The difference between the obtained mass values, Δm (with and without the magnet), was calculated. This difference is due to the interaction of the material with the magnetic field, reflecting its paramagnetic, diamagnetic, or ferromagnetic properties.

$$\mu = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \cdot 100,$$

where μ is relative magnetic permeability, %.

m_1 is mass of the pigment in the presence of a strong magnetic field, g;

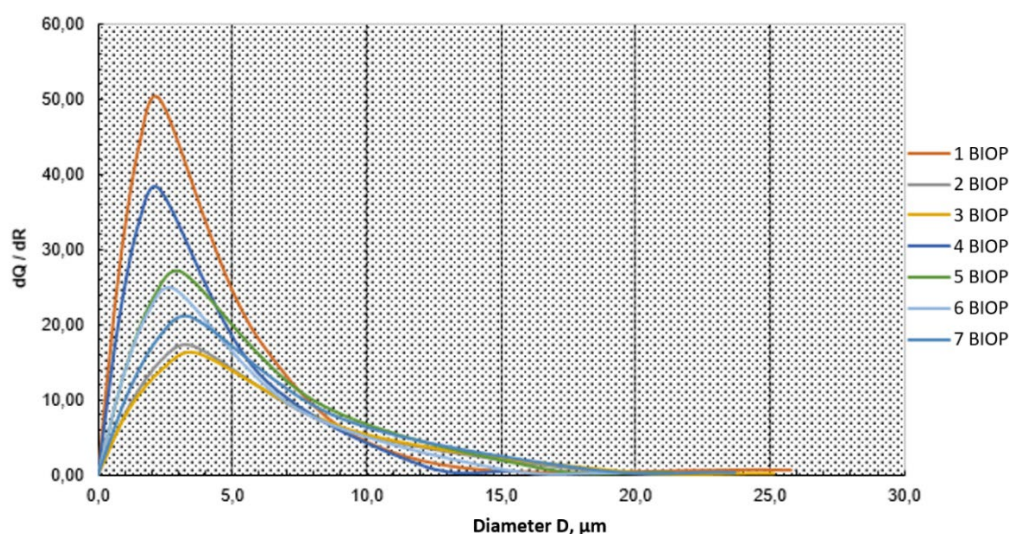
m_0 is mass of the pigment in the absence of a magnetic field, g.

For the obtained BIOP samples, the authors conducted investigations of their technical properties. Table 2 presents the dependance of the pigment properties on the reducing agent content.

**Table 2.** Technical properties of pigments.

Indicator	Pigment						
	BIOP 1	BIOP 2	BIOP 3	BIOP 4	BIOP 5	BIOP 6	BIOP 7
Oil absorption, g/100g	52	53	48	45	47	47	51
CPV, %	27	27	29	30	30	30	28
Coverage, g/m ²	7.6	7.7	7.6	7.7	7.7	7.9	8
Acid number, mgKOH/g	6.28	4.56	5.02	5.54	3.94	3.53	4.31
Particle size, μm	2.4	3.5	3.7	2.3	3.2	2.9	3.5
Relative magnetic permeability, %	3.85	3.51	3.7	13.82	3.27	3.09	3.57
Content of compound Fe^{3+} , %	79.52	82.66	73.95	76.00	74.46	83.77	87.35

Fig. 1 presents the results of pigment dispersity measurements obtained by sedimentation turbidimetry.

**Fig. 1.** Differential curve of pigment particle size distribution.

According to Table 2, the pigments have satisfactory oil absorption and the lowest value being characteristic of BIOP 4 at 45 g/100g. The hiding power of the pigments ranges from 7.6 to 8 g/m², indicating high values of the parameter. The best hiding power amongst the studied pigments is observed for sample BIOP 1. It is attributed to its narrower particle size distribution. All the pigments show a satisfactory content of Fe^{3+} converted to iron oxide. It correlates to the typical values for iron oxide pigments.

Indeed, an oleic acid content of 34% in the reaction mixture gives the pigment with the best magnetic properties. Its relative magnetic permeability is more than twice that of the other synthesised pigments. Moreover, BIOP 4 demonstrates the narrowest particle size distribution.

During the synthesis, despite the high process temperature (400 °C), traces of oleic acid may remain in the pigment composition. To evaluate this parameter, acid number tests were conducted on the obtained pigment samples. As a result, all BIOP samples have low acid numbers, indicating negligible residual oleic acid content. Furthermore, the acid number values of the samples correlate with the acid content in the reaction mixture according to the synthesis formulations (Table 1).

Studies of the optical properties of BIOPs obtained at different oleic acid concentrations in the reaction mixture during synthesis were conducted. The colour coordinates in the CIELab



system [8, 9] and the lightfastness of the pigments in full shade and in a 1:5 tint with zinc white were investigated. Table 3 presents the results.

Table 3. Optical properties of pigments

Indicators	Pigment						
	BIOP 1	BIOP 2	BIOP 3	BIOP 4	BIOP 5	BIOP 6	BIOP 7
In full colour							
Colour coordinates before exposure	L*=27.09 a*=0.93 b*=3.70	L*=26.38 a*=1.27 b*=4.13	L*=27.63 a*=1.03 b*=3.3	L*=28.91 a*=1.21 b*=2.18	L*=26.36 a*=0.84 b*=2.77	L*=25.64 a*=1.04 b*=3.33	L*=28.85 a*=1.10 b*=3.34
Colour coordinates after exposure	L*=27.97 a*=0.80 b*=3.54	L*=27.52 a*=1.31 b*=4.03	L*=29.36 a*=1.09 b*=3.51	L*=27.91 a*=0.98 b*=4.03	L*=26.20 a*=0.75 b*=3.59	L*=26.52 a*=0.94 b*=3.29	L*=30.31 a*=1.28 b*=3.59
Light resistance of pigment, ΔE	0.90	1.15	1.74	2.12	0.84	1.97	1.80
Lightness difference, ΔL	0.88	1.14	1.73	- 1.00	- 0.16	- 0.88	1.78
In tint							
Colour coordinates before exposure	L*=41.99 a*=0.96 b*=0.18	L*=43.43 a*=2.05 b*=-0.23	L*=43.22 a*=1.52 b*=-0.65	L*=41.41 a*=1.88 b*=0.46	L*=46.63 a*=0.92 b*=-1.36	L*=43.17 a*=1.28 b*=-0.73	L*=44.34 a*=1.81 b*=-0.01
Colour coordinates after exposure	L*=41.33 a*=1.16 b*=-0.61	L*=43.20 a*=2.02 b*=-0.44	L*=42.89 a*=1.45 b*=-0.72	L*=41.59 a*=1.97 b*=-0.29	L*=46.60 a*=0.95 b*=-1.41	L*=43.29 a*=1.29 b*=-1.04	L*=44.14 a*=1.81 b*=-0.32
Light resistance of pigment, ΔE	1.05	0.31	0.34	0.26	0.07	0.33	0.37
Lightness difference, ΔL	- 0.66	- 0.23	- 0.33	0.18	- 0.03	0.12	- 0.2

The colour coordinates of all pigment samples are similar in value. However, sample BIOP 7 exhibits a higher lightness value (L). Furthermore, there is a difference in the hues of the BIOP samples: as the reducing agent content increases during pigment synthesis, the redness increases and the yellowness decreases.

The lightfastness of the pigments was investigated by evaluating the total colour difference, ΔE (Table 3). Sample BIOP 5 demonstrated the best lightfastness in the tests. For the other samples, the colour change under UV irradiation ranged from 0.9 to 2.12 ΔE . This phenomenon is likely associated with redox processes within the pigment initiated by UV radiation. Moreover, in coatings prepared as a tint (with zinc oxide), the difference in shades is visible. A decrease in the lightness value was also noted upon UV exposure. It may be attributed to the high photoactivity of zinc oxide and its strong ability to absorb UV rays.

The obtained magnetic pigment samples were incorporated into an ED-20 epoxy resin. We used polyethylene polyamine (PEPA) as a hardener. Coatings with a pigment content of 7.14 wt.% were formed from the filled epoxy compositions, and their properties were studied.

The anticorrosion properties of the filled epoxy coatings were evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [10]. Table 2 presents the results of the impedance measurements for the epoxy coatings containing the BIOP pigments.

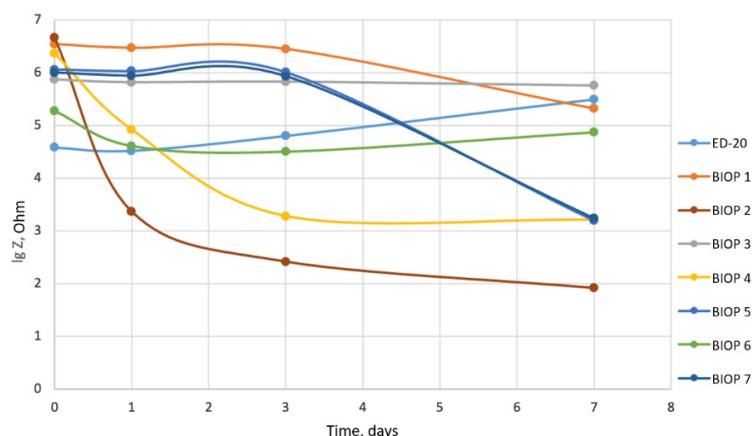


Fig. 2. The change in the impedance value of the coatings upon exposure to the electrolyte solution at a frequency of 56 Hz.

According to Figure 2, the coatings filled with BIOP have higher protective properties at the initial time point compared to the unfilled ED-20 varnish coating. However, for coatings filled with BIOP 4 and BIOP 2, a decrease in anticorrosion properties is observed after just 1 day of exposure to the sodium chloride solution. After three days of exposure, the impedance value remains virtually unchanged. Coatings filled with BIOP 1, BIOP 3, BIOP 5, BIOP 6, and BIOP 7 maintain their initial level of corrosion protection for up to three days of exposure. However, coatings with BIOP 5 and BIOP decrease the protective properties after three days of exposure to the electrolyte solution. Coatings filled with BIOP 1, BIOP 3, and BIOP 6 retain their protective properties throughout the entire observation period.

Fig. 3 presents the results of the study on the influence of magnetic permeability on coating hardness.

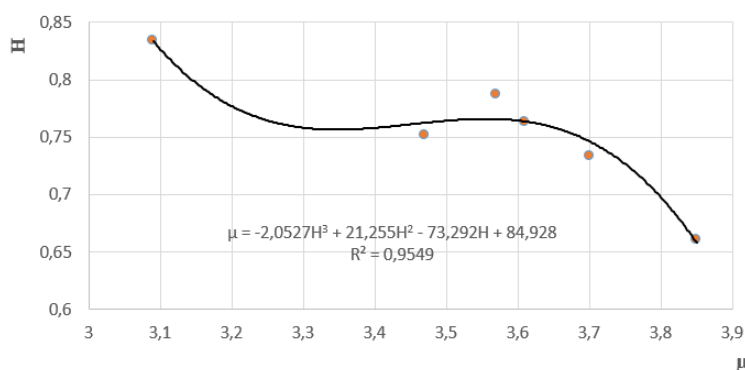


Fig. 3. The dependance of coating hardness on relative magnetic permeability.

According to Figure 3, the relationship between coating hardness and pigment magnetic permeability can be accurately described by the following equation:

$$\mu = -2.0527H^3 + 21.255H^2 - 73.292H + 84.928.$$

An increase in the hardness of the epoxy coatings is observed with an increase in the relative magnetic permeability of the BIOP pigments. Higher magnetic permeability likely leads to the magnetic agglomeration of particles. Under optimal conditions, anisodiametric magnetite particles align along the force lines of the magnetic field (including that of the Earth). It enhances their reinforcing capability.



To study the compatibility of the obtained BIOP samples with non-polar media (solvents and film formers), microscopic studies were conducted. In a non-polar xylene medium (Figure 4), particles of pigments obtained with a reducing agent content in the reaction mixture of up to 32% are distributed uniformly; the agglomerate size in the bulk does not exceed 20 μm ; the number of large agglomerates is low. Increasing of the reducing agent content used in pigment synthesis up to 35% gives the incompatibility of the resulting pigments with xylene: all particles are gathered into large agglomerates. A further increase in the oxidiser content has a positive effect on the compatibility of the obtained pigments with non-polar media: particles of BIOP 1 and BIOP 2 pigments form uniform agglomerates sized 15-50 μm ; large agglomerates are absent.

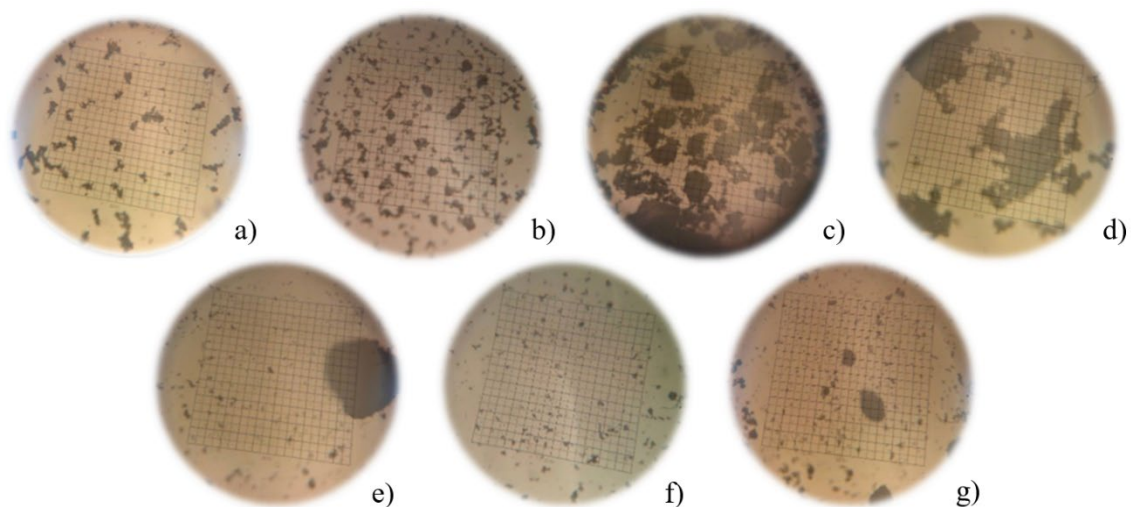


Fig. 4. Microphotographs of pigment suspensions in xylene: a) BIOP 1, b) BIOP 2, c) BIOP 3, d) BIOP 4, e) BIOP 5, f) BIOP 6, g) BIOP 7. The grid cell size is 30 by 30 μm .

An increase in the polarity of the dispersion medium (ED-20 epoxy oligomer) results in a more uniform distribution of the pigment particles (Fig. 5).

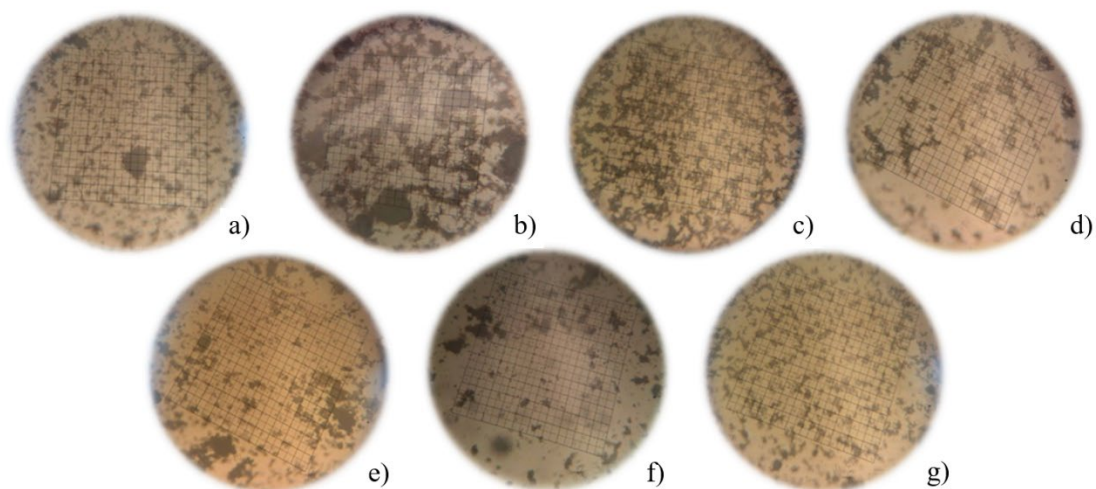


Fig. 5. Micrographs of the ED-20-based coatings containing: a) BIOP 1, b) BIOP 2, c) BIOP 3, d) BIOP 4, e) BIOP 5, f) BIOP 6, g) BIOP 7. The grid cell size is 30 by 30 μm .



According to the micrographs of the filled systems, the epoxy composition filled with BIOP 1 and BIOP 3 exhibits the most uniform distribution of pigment particles within the matrix. It explains the superior anticorrosion properties of the coatings formed from these systems. For the other compositions, the presence of pigment particle agglomerates is observed, particularly in systems containing BIOP 2 and BIOP 4.

Thus, the research results are as follows:

- 1) A series of black magnetic iron oxide pigments was synthesized. The possibility of controlling color characteristics by varying the amount of reducing agent was demonstrated.
- 2) The technical properties of the synthesized pigments are not inferior to those of conventional iron oxide pigments.
- 3) The influence of the magnetic permeability of the black iron oxide pigment on the hardness of the coating formed on the basis of the epoxy oligomer was established.
- 4) The material is not wetted by polar liquids. It underscores the importance of the correct selection of surfactants and the necessity for further investigation of this issue.

References

1. Yaroslavl Pigment. Production. Available at: <https://yarpigment.ru/produkcziya/proizvodstvo.html> (accessed: 14.04.2025) (in Russian).
2. TK ExpressKhim. Pigments. Available at: <https://trade-him.ru/catalog/pigmenty.html> (accessed: 14.04.2025) (in Russian).
3. **Yan K., Bao C., Wang Z.** Performance Test and Heat Resistance of Physical and Chemical Coated Iron Oxide Black Pigment. *Surf. Rev. Lett.*, 2022, 29(01), 2250006. DOI: <https://doi.org/10.1142/S0218625X22500068>.
4. Black Iron Oxide Pigment: A Universal Solution for Industry. GK KSK, 2008–2025. Available at: <https://ksk-service.ru/jelezooksidnyy-pigment-chernyy> (accessed: 14.04.2025) (in Russian).
5. **Rozenfeld I.L., Rubinshtein F.I., Zhigalova K.A.** Protection of Metals from Corrosion by Paint and Coatings. Moscow: Khimiya, 1987, 240 p. (in Russian).
6. **Gorlovskiy I.A., Indeykin E.A., Tolmachev I.A.** Laboratory Practical Course on Pigments and Pigmented Paint Materials: Textbook for Universities. Leningrad: Khimiya, 1990, 208 p. (in Russian).
7. **Dyachkov I.V., Aryutina V.P., Nasyrov R.M., Gilyazov M.A.** Patent RF No. 2143447, 1999 (in Russian).
8. **Ermilov P.I., Indeykin E.A., Tolmachev I.A.** Pigments and Pigmented Paint Materials: Textbook for Universities. Leningrad: Khimiya, 1987, 240 p. (in Russian).
9. Iron Oxide Pigments – Durability and Color. VitaKhim, 2024. Available at: https://vitahim.ru/info/articles/2024/zhelezooksidnye_pigmenty_stoykost_i_tsvet (accessed: 14.04.2025) (in Russian).
10. ISO 16773-4:2017. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on Coated and Uncoated Metallic Specimens – Part 4: Examples of Spectra of Polymer-Coated and Uncoated Specimens. Geneva: International Organization for Standardization, 2017, 10 p. DOI: <https://doi.org/10.3403/30277340>.

Received 15.08.2025

Approved 01.09.2025

Accepted 11.09.2025



Scientific article

UDC 541.124:546.742:546.223.1

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-127-133

KINETICS AND STOICHIOMETRIC MECHANISM OF THE REACTION OF NICKEL CHLORIDE WITH SODIUM DITHIONITE

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, 153000, Russia, Ivanovo, 7, Sheremetevsky pr., polyurij@yandex.ru, egorova306@yandex.ru

Keywords:

mechanism of the chemical reaction, kinetics modelling, rate constant, dithionite, nickel

Abstract. The paper investigates the kinetics of the reaction of nickel chloride with sodium dithionite in an aqueous solution, proceeding with the formation of metallic nickel via the reduction of nickel cations. As a result, parallel to the main process stage, reactions of sodium dithionite decomposition occur, yielding sulfite, thiosulfate, and sulfide as final products. Based on the analysis of experimental data and literature, a stoichiometric mechanism of the process has been proposed. Using mathematical modelling, the inverse kinetic problem of determining the rate constants of individual process stages has been solved. According to the comparison of experimental and calculated kinetic dependencies, the proposed mathematical model correlates with the experimental data.

For citation:

Polenov Yu.V., Egorova E.V. Kinetics and stoichiometric mechanism of the reaction of nickel chloride with sodium dithionite // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 3. P. 127-133. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6423/view>

Introduction

Conducting processes of chemical reduction of metal salts from solutions to obtain metallic coatings on various materials, metal powders, and nanofilms requires detailed knowledge of the mechanism and kinetics of the chemical transformations involved. One of the traditionally used reducing agents is sodium dithionite, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (technical name: sodium hydrosulfite). It is inexpensive bulk chemical product providing a high reduction rate even at room temperature [1]. The highly negative redox potential of sodium dithionite allows it to reduce a wide range of metal cations and their complex salts [2-4], as well as various organic compounds [5-8]. Its instability, especially in aqueous solutions, is a disadvantage.

Previously, we studied the patterns of the reaction between sodium dithionite and nickel cations under conditions of metallising Nitron fiber (pH 4.00, temperature 303 K) [9]. As a result, nickel sulfide as one of the by-products of metallic nickel was formed. Moreover, an excess of sodium dithionite was not resulted in complete reduction of nickel cations. It is associated with the parallel process of reductant decomposition. Based on kinetic data, a



reaction scheme was proposed. It includes pathways involving dithionite anions $\dot{S}O_2^-$ and sulfur dioxide radical $S_2O_4^{2-}$ as reducing agents. Raising of the temperature increases the contribution of the pathway. Using the quasi-steady-state approximation method, a rate equation for the reaction on nickel cation concentration was derived.

However, the stoichiometric mechanism proposed in that work and the kinetic description within the quasi-steady-state approximation model are insufficient for a complete quantitative account of all stages of this reaction. For example, side reactions related to the decomposition of sodium dithionite were not considered, despite available literature data on the chemistry of this process under various external conditions (temperature, acidity) [1, 10]. The presented kinetic description within the quasi-steady-state approximation allows calculation of the decrease in nickel concentration over time. However, it cannot be applied for the calculation of concentrations of other reaction participants: dithionite, metallic nickel, nickel sulfide, and dithionite decomposition products.

The purpose of the study is to provide a complete kinetic description of the reaction of nickel chloride with sodium dithionite in an aqueous solution.

Main body

For the study we used nickel chloride $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ of chemical purity grade (ChP) GOST 4038-79 (Russia) and sodium dithionite $Na_2S_2O_4$ grade Ch (pure) produced by ALBITE SRL (Italy) with a main substance content of 89%.

The reaction of nickel chloride with sodium dithionite was conducted in a universal Robinson-Britton buffer solution at pH = 4.0 [11] with the addition of KCl (0.2 mol/L) to maintain constant ionic strength. According to the previous experiments, atmospheric oxygen does not affect on the extent and rate of the reduction process. Therefore, the studies were conducted in air. To obtain kinetic curves, the "time-slice" method was used. A series of working solutions with the same initial concentrations was prepared in 10 mL test tubes by mixing equal volumes of oxidiser and reducer solutions. At specific time intervals, the reaction was stopped by adding 1 mL of a 36% formaldehyde solution; the concentrations of reagents and products in the reaction system were determined. The titration results were referred to the moment of formaldehyde introduction. The sodium hydroxymethanesulfinate formed during the interaction of CH_2O and $Na_2S_2O_4$ practically does not decompose under the experimental conditions. The concentration of nickel ions was determined by complexometric titration [12]; the concentration of dithionite was determined iodometrically by [13]. The precipitate, containing metallic nickel and nickel sulfide, was separated from the solution by centrifugation and dried. The nickel sulfide content was determined iodometrically after dissolving the precipitate in 2N hydrochloric acid [12]. The amount of metallic nickel formed was found from the material balance.

All experiments were performed at a constant temperature of 303 ± 0.1 K, as at lower temperatures the rate of reduction of nickel ions to metal is low; at higher temperatures large amounts of nickel sulfide are formed. An initial excess of the reducing agent compared to the amount of nickel chloride is necessary for the reaction to proceed at a noticeable rate. The



solution pH choice is as follows: at higher pH nickel chloride hydrolyses to form hydroxide; at lower pH the decomposition rate of sodium dithionite is high.

Figure 1 shows the dependencies of the concentrations of sodium dithionite, nickel cations, and nickel sulfide on the reaction time.

According to the experimental data, the decrease in dithionite concentration significantly exceeds the amount of reacted nickel chloride. Therefore, the consumption of the reducing agent is unproductive. It is necessary to be considered both for this and other reactions with sodium dithionite.

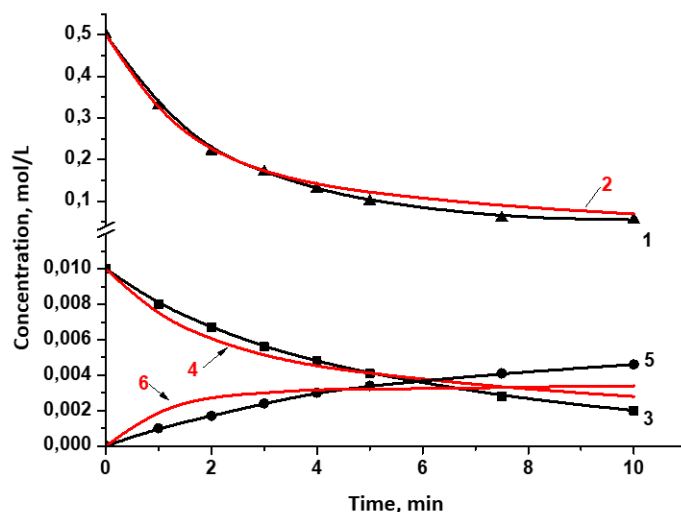


Fig. 1. Changes in the concentrations of dithionite (1,2), nickel cations (3,4), and nickel sulfide (5,6). Black kinetic curves with points show experimental data; red continuous fine line curves show calculations.

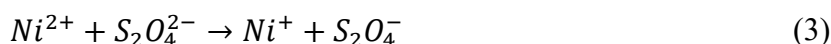
According to the introduction, the reducing particles of dithionite anions $S_2O_4^{2-}$ and sulfur dioxide anion radicals in sodium dithionite solutions are formed through the reversible disproportionation reaction:



However, the numerical values of the equilibrium constant for reaction (1) reported in the literature range from $0.51 \cdot 10^{-9}$ mol/L [14] to $3.80 \cdot 10^{-9}$ mol/L [15]. As claimed by these values, the concentration of anion radicals in the dithionite solution is neglected. Therefore, nickel cations are reduced to metal primarily by dithionite ions via the reaction:



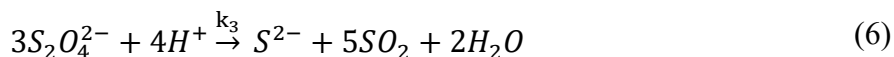
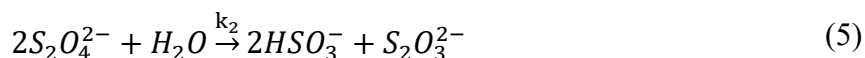
Moreover, stage (2) is not elementary and refers to the stoichiometric mechanism of the reaction. In particular, as indicated in study [9], the formation of nickel occurs through sequential reactions:



However, since lower valence ions exhibit high reactivity, reaction (4) proceeds rapidly than reaction (3); formally, the interaction between nickel ions and dithionite can be described by equation (2).



The significant decrease in dithionite concentration (curve 1, Fig. 1) is primarily due to its decomposition; in an acidic medium it occurs via two parallel pathways [10, 16, 17]:



It is assumed that stage (5) is non-catalytic, while stage (6) is catalytic and accelerated by so-called "active sulfur" [10], formed during the decomposition of thiosulfate anions $S_2O_3^{2-}$. The source of nickel sulfide (curve 5, Fig. 1) is the reaction:



preceded by stage (6), and it is highly probable that stage (7) proceeds instantaneously. Thus, the rate of nickel sulfide accumulation is limited by the rate of reaction (6).

Therefore, to solve the inverse kinetic problem (determining the rate constants of individual stages of the studied reduction process of nickel chloride by sodium dithionite using experimentally obtained kinetic dependencies) the stoichiometric model consisted of stages (2), (5), and (6).

The mathematical model was represented by a system of differential equations:

$$-\frac{dC_{Ni^{2+}}}{d\tau} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} \quad (8)$$

$$-\frac{dC_{S_2O_4^{2-}}}{d\tau} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} + 2k_2 C_{S_2O_4^{2-}}^2 + 3k_3 C_{S_2O_4^{2-}}^3 \quad (9)$$

$$\frac{dC_{Ni}}{d\tau} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{SO_2}}{d\tau} = k_1 C_{Ni^{2+}} \cdot C_{S_2O_4^{2-}} + k_2 C_{S_2O_4^{2-}}^2 + k_3 C_{S_2O_4^{2-}}^3 \quad (11)$$

$$\frac{dC_{S_2O_3^{2-}}}{d\tau} = k_2 C_{S_2O_4^{2-}}^2 \quad (12)$$

$$\frac{dC_{NiS}}{d\tau} = k_3 C_{S_2O_4^{2-}}^3 \quad (13)$$

The concentration of SO_2 in equation (11) included the total concentration of sulfite sulfur for the reactions (2), (6), and (5); in the latter, in the form of HSO_3^- anions.

Mathematical modelling of studied reaction kinetics was performed using the KINET software for numerical simulation of complex chemical reaction kinetics (Abramenkov A.V., Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Russia). To find the optimal values of the rate constants, experimental dependencies of the concentrations of dithionite, nickel ions, and nickel sulfide on time were used, along with the following initial reagent concentrations: $C_{S_2O_4^{2-}}^0 = 0.5$ mol/L; $C_{Ni^{2+}}^0 = 0.01$ mol/l. The initial concentrations of sulfide, sulfite, thiosulfate, and nickel metal were set to zero.



However, the search for rate constants with arbitrarily chosen initial approximations was unsuccessful. Therefore, the inverse kinetic problem was addressed in two stages. At the first stage, reaction (6) was excluded from the system; the concentration arrays for nickel ions and dithionite were adjusted accordingly. Equation (13) was removed from the system of rate equations; the last terms in equations (9) and (11) were omitted. Initial approximations for constants k_1 and k_2 were estimated from the initial segments of the adjusted kinetic curves for nickel ions and dithionite. The search for optimal values of the constants yielded the following results: $k_1 = 0.308 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$; $k_2 = 0.608 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$.

At the second stage, the initial approximation for the rate constant of stage (6) was estimated. Therefore, the dependence of dithionite concentration on time was obtained by subtracting, for each time point; the concentration of dithionite consumed in stages (2) and (5). This dependence was processed assuming a third-order reaction, as follows from equation (6), considering that the hydrogen ion concentration was constant. The initial approximation was $kk_3 = 3.36 \cdot 10^{-2} \text{ } \pi^2/(\text{mol}^2\cdot\text{min})$.

The search for optimal values of the rate constants after solving the entire system of equations (8) – (13) using the obtained initial approximations led to the following results: $k_1 = 1.00 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$; $k_2 = 0.61 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{min})$; $k_3 = 0.05 \text{ L}^2/(\text{mol}^2\cdot\text{min})$.

Figure 1 shows the calculated kinetic dependencies (curves 2, 4, 6) for the found optimal values of the rate constants of stages (2), (5), and (6) in comparison with experimental data. Figure 2 shows the calculated dependencies for dithionite decomposition products: sulfite (curve 1) and thiosulfate (curve 2). Additionally, Figure 2 shows kinetic dependencies for nickel, calculated from the modelling results (curve 3) based on experimental material balance data (curve 4).

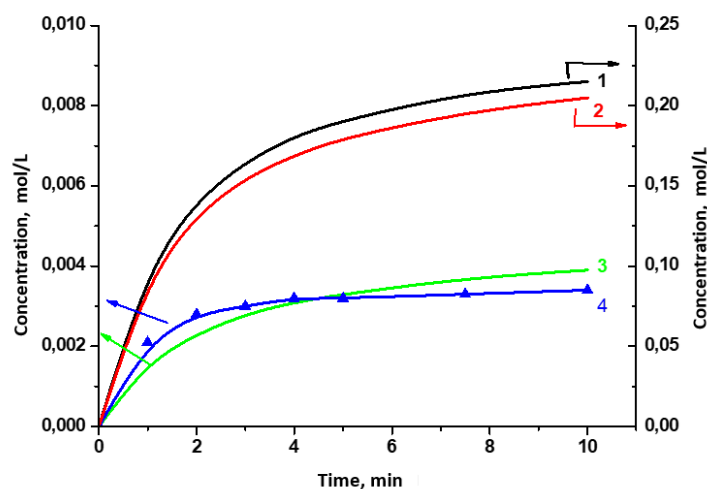


Fig. 2. Changes in the concentrations of sulfite (1), thiosulfate (2), and nickel (3,4). Dependencies 1, 2, 3 are calculated from the mathematical model (8)-(13); 4 is calculated from experimental data.

In general, the proposed stoichiometric mechanism of the studied complex reaction and the kinetic model describe the experimental data. The slight discrepancy between the calculated kinetic curve for NiS and the experimental data can be explained by the earlier assumption on stage (6) is autocatalytic and should be preceded by stage (5). Moreover, the induction period should be observed on the curve of nickel sulfide concentration versus time. However, as it can



be estimated from the slope of kinetic curve 5 (Fig. 1), it had not been observed due to the sufficiently high initial rates of both stages. The initial rate of NiS formation is lower than that of the calculated curve 6 (Fig. 1), possibly due to autocatalysis.

According to data in Fig. 2, the majority of the reducing agent - sodium dithionite - decomposes in the reaction to form sulfite and thiosulfate. The formation of metallic nickel consumed only a small reducing agent portion. For example, by the 10th minute, only 0.7% of the dithionite was used for nickel formation relative to its total consumption.

Table 1 shows the values of the degree of nickel chloride conversion to metallic nickel at different time points during the reaction. They were calculated from experimental α_{exp} and simulated α_{calc} data. These values were computed as the ratio of metallic nickel to initial nickel chloride formed by that time point.

Table 1. Degrees of nickel chloride conversion to metallic nickel at different time points. α_{exp} is calculated from experimental data; α_{calc} is calculated from the simulated kinetic curves.

	Time, min						
	1	2	3	4	5	7.5	10
α_{exp}	0.50	0.48	0.45	0.42	0.42	0.43	0.43
$\alpha_{\text{calcul.}}$	0.41	0.43	0.43	0.44	0.44	0.45	0.45

According to Table 1, on average 44% of nickel chloride is consumed for the formation of metallic nickel; 56% is used for the formation of nickel sulfide. Generally, the calculated and experimental data are in approximate agreement, except for the initial period of the reaction. It is associated with the previously noted discrepancy in the kinetic curves for nickel sulfide.

Conclusions

As a result of studying the reaction of nickel chloride with sodium dithionite, its stoichiometric mechanism has been established. Those includes the stages of metallic nickel and nickel sulfide formation, the decomposition of dithionite anions yielding sulfite, sulfide, and thiosulfate. Experimental kinetic dependencies for the initial reagents and one of the reaction products - nickel sulfide – allow us to perform mathematical modelling of the reaction kinetics and calculate the rate constants of its individual stages. The obtained results can be applied in the practical use of sodium dithionite in other reactions occurring in aqueous solutions.

References

1. **Makarov S.V., Horvath A.K., Silaghi-Dumitrescu R., Gao Q.** Sodium dithionite, rongalite and thiourea oxides: chemistry and application. Publisher: World Scientific Publishing Europe Ltd. 2016. 244 pp. DOI: 10.1142/q0028.
2. **Chou Y.H., Yu J.H., Liang Y.M., Wang P.J., Li C.W., Chen S.S.** Recovery of Cu(II) by chemical reduction using sodium dithionite. *Chemosphere*, 2015, 141, 183–188. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.016.
3. **Dong Z., Jiang T., Xu B., Wu J., Li Q., Yang Y.** A comparative study of electrodeposition and sodium dithionite reduction for recovering gold in gold-rich solution from the adsorption of thiosulfate solution by ion exchange resin. *Sep. Purif. Technol.*, 2024, 328, 125053. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125053.



4. Botelho A.B., Jiménez Correa M.M., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.C. Study of the reduction process of iron in leachate from nickel mining waste. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2018, 35(4), 1241–1248. DOI: 10.1590/0104-6632.20180354s20170323.
5. 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, 5(4), 96–104. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-96-104.
6. Neyt N.C., Riley D.L. Mild and selective reduction of aldehydes utilising sodium dithionite under flow conditions. *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018, 14(1), 1529–1536. DOI: 10.3762/bjoc.14.129.
7. Polenov Yu.V., Egorova E.V. 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 [ChemChemTech]*, 2024, 67(6), 80–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.7056. (in Russian).
8. Srikanth D., Shejul G.D., Joshi S.V., Kalam A., Jahnavi A.S., Dikundwar A.G., Chopra S., Yaddanapudi M.V., Nanduri S. Transition metal-free one-pot tandem chemoselective reduction and cyclization of 3/5-(2-nitrophenyl)-1H-pyrazoles using sodium dithionite. *Org. Biomol. Chem.*, 2025, 23(24), 5812–5820. DOI: 10.1039/D5OB00610D.
9. Egorova E.V., Makarov S.V., Budanov V.V., Akbarov D.N. Kinetics of Ni²⁺ reduction by sodium dithionite. *ZhOKh. (Russian Journal of General Chemistry)*, 1991, 61(3), 542–546 (in Russian).
10. Čermak V., Smutek M. Mechanism of decomposition of dithionite in aqueous solutions. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1975, 40(11), 3241–3264.
11. Dobosh D. Electrochemical Constants. Moscow: Mir, 1980, 368 p. (In Russian).
12. Alekseev V.N. Quantitative Analysis. Moscow: Khimiya, 1972, 504 p. (In Russian).
13. Akhmetov T.G., Lisina N.V. Analytical Methods for Monitoring the Production of Barium and Sulfite Salts. Moscow: Khimiya, 1974, 199 p. (In Russian).
14. Burlamacchi L., Casini G., Fagioli O., Tiezzi E. The air oxidation of free radicals to form superoxide and regenerate bisulfite. *Ricerca scient.*, 1967, 37, 97–101.
15. Balahura R.J., Jonson M.D. Outer-sphere dithionite reductions of metal complexes. *Inorg. Chem.*, 1987, 26(23), 3860–3863. DOI: 10.1021/ic00270a010.
16. Lem W.J., Wayman M. Decomposition of aqueous dithionite. Part I. Kinetics of decomposition of aqueous sodium dithionite. *Can. J. Chem.*, 1970, 48(5), 776–781. DOI: 10.1139/v70-126.
17. Holman D.A., Bennett D.W. A multicomponent kinetics study of the anaerobic decomposition of aqueous sodium dithionite. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(50), 13300–13307. DOI: 10.1021/j100101a032.

Received 27.08.2025

Approved 11.09.2025

Accepted 18.09.2025



IMPACT OF THERMO-OXIDATIVE TREATMENT AND HEATING ON CARBONISATION YIELD IN ELECTRODE-GRADE COAL PITCHES

R. Yu. Kovalev, A. P. Nikitin

Rodion Yuryevich Kovalev, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher; **Andrey Pavlovich Nikitin**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher

The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 650991, Kemerovo, Russia, Sovetsky prospect, 18, Kovaleviuhm@yandex.ru

Keywords:

electrode pitch, high-melting pitch, thermo-oxidation, volatile matter yield, carbonisation yield

Abstract. The paper presents the results of the impact of thermal treatment of electrode pitch category B (JSC Evraz ZSMK, Russia) on the carbonisation yield. The effect of additives from thermo-oxidation products of electrode pitch category C (JSC Altai-Koks, Russia) on the carbonisation yield of electrode pitch category B has been established. The dependencies of the carbonisation yield on the heating temperature of electrode pitch category B were determined. The introduction of additives in the form of high-temperature and high-melting pitch into electrode pitch category B reduces the volatile matter yield and increases the carbonisation yield.

For citation:

Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Impact of thermo-oxidative treatment and heating on carbonisation yield in electrode-grade coal pitches // From Chemistry Towards Technology Step-by-Step. 2025 Vol. 6, Iss. 3. P. 134-141. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6423/view>

Introduction

Coal tar pitch (CP) is a residue of coal tar separation into fractions: light fraction ($T < 170\text{ }^{\circ}\text{C}$); phenolic fraction ($T = 170\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$); naphthalene fraction ($T = 210\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$); absorption fraction ($T = 230\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$); anthracene fraction ($270\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$); coal tar pitch ($T < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$).

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]. According to studies [2-4], the composition of these fractions has been determined:

- the γ -fraction consists of chrysene, pyrene, anthracene, naphthalene, carbazole, phenanthrene, and methylnaphthalene;
- the β -fraction comprises the following polyaromatic compounds: benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, cyclopenta[ghi]perylene, dibenzo[b,d]thiophene, etc.;
- The α -fraction contains diphenyl oxide, acenaphthene, benzofluoranthene [4], as well as high-molecular-weight compounds: $\text{C}_{62}\text{H}_{34}$; $\text{C}_{60}\text{H}_{28}$; $\text{C}_{64}\text{H}_{24}$; $\text{C}_{62}\text{H}_{20}$ [2].



The coal tar pitches are binders for the production of electrodes and anode mass [5]. To obtain binders for cathode production in the aluminium industry, according to [6-8], pitches undergo thermal treatment to increase the softening point (T_s), carbonisation yield, and pitch coke yield. Thermal treatment of pitch with $T_s = 110^\circ\text{C}$ at 260°C for 4-5 days led to an increase in T_s to 157°C . It is associated with a growth in the α -fraction from 26.4% to 68.6% and an increase in the α_1 -fraction from 4.7% to 5.6% [6]. Raising the thermal treatment temperature from 220°C to 420°C increased the coke yield from 47.21% to 69.64% [7]. Increasing the pitch thermal treatment temperature to 400°C enhanced the semi-coke and carbonisation yields, and the α_1 -fraction content in the final product [8].

Studies [9,10] investigated the effect of thermal treatment on pitch properties in details. Pitches were thermally treated at various temperatures for several hours. The increase in pitch softening point T_s is linked to the growth of the α -fraction. It increased from 30% to 60%; the maximum thermal treatment temperature was raised from 360°C to 390°C (duration: 3 hours) [9]. According to the study [10], thermal treatment at 300°C of medium-temperature electrode pitches leads to an increase in pitch carbonisation yield and a decrease in volatile matter yield for both the carbonizate and the pitch.

In the study [11] medium-temperature electrode pitches were thermally treated at 350°C for several hours. As a result, an increase in the softening point (T_s) and a decrease in the volatile matter yield (X) were observed. For pitch category B, the increase in T_s occurred faster and reached up to 180°C compared to pitch category B1 [11]. When mixtures of electrode pitches were thermally treated using both IR and microwave irradiation, products with a softening point $T_s > 100^\circ\text{C}$ were obtained [12].

The thermal treatment of pitches in an air stream (thermo-oxidation) has the greatest fundamental and applied significance for research. Thermo-oxidation (TO) is divided into low-temperature (up to 300°C) and high-temperature (above 300°C) processes [13-15]. During low-temperature TO, reactions occur in the gas phase: $\gamma \rightarrow \alpha_2$ [13-15], as experimentally demonstrated in studies [13-17]. During high-temperature TO, in addition to gas-phase reactions, liquid-phase reactions of the following type occur: $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ [13-16].

We consider the results of studies on the impact of thermo-oxidation on changes in pitch characteristics and the yield of pitch carbonizates. In study [18] a high-temperature pitch ($T_s = 150^\circ\text{C}$) was obtained by TO at $T = 260\text{--}380^\circ\text{C}$ for 35 minutes (air flow rate 100 L/h ($400\text{ L/kg}\cdot\text{h}$)) using electrode pitch category C ($T_s = 91^\circ\text{C}$). According to the study [19], TO of medium-temperature electrode pitch at $T > 400^\circ\text{C}$ increased the carbonisation yield and reduced the volatile matter yield for both the pitch and the carbonizate. A similar effect was observed during TO of coal tar in study [20]. In [20], coal tar was thermo-oxidized from 260 to 360°C , resulting in a pitch with $T_s = 128^\circ\text{C}$, and it was found that TO reduces the volatile matter yield in the pitch carbonizate compared to the volatile matter yield in the carbonizate from pitch obtained by distillation of coal tar.

Of particular interest is the study of the combination of TO and thermal treatment of pitch. In study [21], a pitch with $T_s = 114^\circ\text{C}$ was obtained by TO at $T = 260\text{--}320^\circ\text{C}$ of pitch category C (the same initial pitch as in study [18]), followed by heating in a self-gas atmosphere to $T = 410^\circ\text{C}$ for 28 minutes. A high-melting pitch with $T_s = 202^\circ\text{C}$ was produced by TO at $T = 260\text{--}320^\circ\text{C}$ (using pitch C, as in study [18]) for 32 minutes with an air flow rate of 100 L/h ,



followed by heating from 320 to 400 °C for 43 minutes, holding at $T = 400$ °C for 40 minutes, and TO (air flow rate 40 L/h) from 400 to 430 °C for 50 minutes [21].

It is necessary to consider the prospects of introducing additives in the form of high-temperature and high-melting pitches into electrode pitch to enhance the carbonisation yield and determine their impact on improving the coking properties of binder pitches. To improve the characteristics of electrode pitches, the effect of heating at various temperatures on the carbonisation yield should be examined. Establishing the impact of pitch heating on the carbonisation yield offers the potential for applying this method to enhance the coking properties of binder pitches.

The purpose of the study is to determine the impact of additives in the form of electrode pitch category C and its thermo-oxidation products on the carbonisation yield of electrode pitch category B, and assess the effect of heating electrode pitches category B and C on the carbonisation yield.

Experimental part

As initial samples, electrode pitch category B with a softening point $T_s = 71.5$ °C (obtained on OOO Evraz ZSMK, Russia) and electrode pitch category C with $T_s = 91$ °C (obtained from OOO Altai-Koks, Russia) were used. Data on T_s and fractional composition are shown in Table 1.

Table 1. Characteristics of the fractional composition of electrode pitches categories B and C.

Name	Pitch B	Pitch C
T_s , °C	71	91
γ , %	28.0	29.0
β , %	39.8	34.5
α , %	32.2	36.5
α_1 , %	10.3	7.5

Additionally, thermo-oxidation (TO) products of electrode pitch C were used: high-temperature pitch (HTP) with $T_s = 150$ °C, obtained in study [18]; high-melting pitch (HMP) with $T_s = 202$ °C [21]. The described pitches were carbonized by heating to 800 °C and holding at this temperature for 1 hour.

Thermal treatment of electrode pitches was conducted in a muffle furnace; the pitches were placed in lidded crucibles following the methodology described in studies [10, 11]. The pitches were heated to $T = 290$ °C, 330 °C, and 400 °C. The yield of pitch W after heating was determined as the percentage ratio of the pitch mass after heating to the mass of the pitch sample before heating. For pitches after heating, the volatile matter yield X was measured (GOST 9951-2023).

Composite formulations based on pitch category B with additives of pitch category C and their TO products (HTP and HMP) were also prepared. The pitches were mechanically crushed and sieved through a sieve with pore size ≤ 200 μm . To the crushed sample of pitch category B, an additive of crushed TO product (40% by mass) in the form of HTP or HMP was added. The mixture was thoroughly stirred with a spatula and placed in a ceramic crucible with a ground-in lid. The mixture was then heated in a muffle furnace to 220 °C and held at this temperature for



10 minutes. Heating ensured the production of a homogeneous product without separation of light pitch components, as evidenced by their absence on the ceramic lid of the crucible.

For thermally treated pitches and composite formulations, carbonisation was performed by heating in a muffle furnace to 800 °C and holding at this temperature for 1 hour. The carbonisation yield K was determined as the percentage ratio of the mass of the resulting carbonizate to the mass of the pitch sample.

Main body

The pitches obtained after thermal treatment in studies [18, 21] and the composite formulations were carbonised in lidded crucibles in a muffle furnace by heating to 800 °C and holding for 1 hour. Table 2 shows data on the volatile matter yield for pitch category C and the products obtained by thermo-oxidation (TO).

Table 2. Characteristics of electrode pitch category C and the resulting thermo-oxidation (TO) products

№	Name	X, %	K, %
1	B	53	50.7
2	HMP	33	78.7
3	HTP	36	62.1

Table 2 shows a decrease in the volatile matter yield from 53% to 33% for HMP (high melting pitch) as a result of thermo-oxidation (TO) combined with thermal treatment of electrode pitch C [21]. The value of K (carbonisation yield) after thermal treatment increased to 78.7%. It can be explained from the following perspectives: TO of electrode pitch category C at $T = 260-320$ °C, as reported in [21], led to an increase in the α and α_1 -fractions. Thermal treatment and TO in the low-temperature carbonisation region (at $T \geq 400$ °C) result in a significant growth of the α_1 -fraction, as it shown in [22]. This could lead to a noticeable increase in K. In the case of HTP (high-temperature pitch), TO of pitch C in the range of 260-360 °C, according to [16-19], promotes an increase in the α and α_1 -fractions. It could contribute to the rise in K.

Table 3 shows the characteristics of electrode pitch B and composite formulations based on it.

Table 3. Characteristics of electrode pitch B and composite formulations based on it.

№	Name	X, %	K, %
1	B	54.4	54.3
2	B+C-40%	48.3	55.7
3	B+HTP-40%	46.8	64.5
4	B+HMP-40%	41.7	68.4

According to the Table 3, the introduction of additives in the form of pitches C, HTP, and HMP into category B pitch led to a noticeable increase in the value of K. The addition of electrode pitch category C to category B pitch increased K to 55.7%. Table 3 also shows a decrease in the volatile matter yield X for all types of additives as a result of the incorporation of additives into category B pitch. It can be assumed that the addition of thermo-oxidation (TO)



products with reduced volatile matter yield X to category B pitch also reduces the percentage content of X in the final product. The decrease in X may also be a consequence of preliminary thermal treatment during the preparation of the mixture. Furthermore, it can be hypothesised that the addition of TO products to category B pitch increases the content of α and α_1 -fractions in the final product. It leads to a quantitative increase in K.

Table 4 shows the dependence of the volatile matter yield on the heating temperature for category B and C pitches.

Table 4. Data on the volatile matter yield of electrode pitches category B and C depending on the heating temperature

№	For category B pitch				For category C pitch			
	T, °C	W, %	X, %	K, %	T, °C	W, %	X, %	K, %
1	290	98.8	53.8	54.4	290	99.4	52.2	53.3
2	330	95.8	50.0	54.7	330	96.7	48.6	53.8
3	400	89.8	45.5	65.0	400	90.3	43.0	60.0

According to the Table 4, after heating pitches B and C, the volatile matter yield X decreases. After heating to 330 °C, the value of X decreased from 54.3% to 50% for pitch B and from 53% to 48.6% for pitch C. Heating to 400 °C led to a decrease in the volatile matter yield to 45.5% for pitch B and to 43% for pitch C. Moreover, heating to 290 °C does not increase K compared to the original pitch in the case of category B pitch. However, there was a slight increase of 3% for category C pitch (see Tables 2 and 3). Increasing the heating temperature to 330 °C also did not lead to a significant increase in K for both pitch categories. Increasing the temperature to 400 °C resulted in an increase in the carbonisation yield by approximately 10% for both pitch categories.

Based on the data presented in Table 4, the dependence of K on X was obtained. Figure 1 shows the relationship between the carbonisation yield K and the volatile matter yield X.

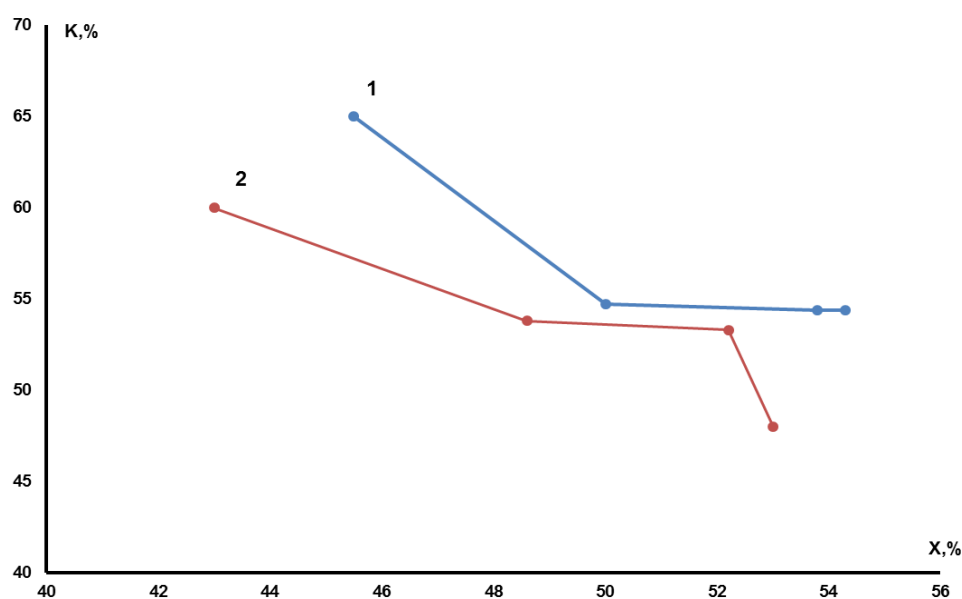


Fig. 1. Dependence of the carbonisation yield K on the volatile matter yield X for category B pitch after thermal treatment: 1 – for pitch B; 2 – for pitch C.



As shown in Fig. 1, the carbonisation yield K increases with a decrease in the volatile matter yield for pitches B and C.

According to the results of studies [9, 16, 17], during thermo-oxidation (TO) the increase in softening point T_s [9] and the growth of the α -fraction [9, 17] in pitch occur faster than during conventional thermal treatment in a self-gas atmosphere. Literature data [23-24] confirm increasing the α_1 -fraction in pitches at temperatures above 300 °C. At temperatures of 400-500 °C, mesophase transformations occur [22, 25, 26, 27]. It is accompanied by a significant increase in the α_1 -fraction, as reported in [22]. At temperatures above 500 °C, semi-coking and coking processes of pitches occur [7, 8, 26-29]. It can be assumed that the α_1 -fraction may influence the carbonisation process and quantitatively increase the final product yield, as experimentally confirmed in [10, 20]. Hence, the increase in the α_1 -fraction may play a significant role in enhancing the K value for high-temperature pitch (HTP) and vacuum-distilled pitch (HMP) compared to the original category C pitch (Table 2). It also explains higher carbonisation yield for pitch B than that of pitch C; pitch B has a higher α_1 -fraction content (10.3%) compared to α_1 -fraction of pitch C (7.5%) (Tables 3 and 4).

Heating to 290 °C led to the separation of light components of the pitches, as evidenced by the decrease in X (Table 3). Heating to 290 °C increased K only for pitch C, from 50.7% to 53.3%. For pitch B, heating to 290 and 330 °C did not affect the carbonisation yield. Increasing the temperature to 400 °C significantly reduced the yield of pitches W after heating, decreased the volatile matter yield X , and increased the carbonisation yield K . It may also be a consequence of the growth of the α and α_1 -fractions, as reported in [6, 10, 22].

Conclusions

1. Thermo-oxidation of electrode pitch B increases the carbonisation yield.
2. The introduction of a 40% additive to category B pitch in the form of high-melting pitch increases the pitch carbonisation yield from 54.3% to 68.3%.
3. Increasing the heating temperature of electrode pitch B from 290 to 400 °C raises the carbonisation yield to 65%; for category C electrode pitch it reaches 60%.

The study was performed using equipment from the Laboratory of Thermal Transformations of Coal, Federal State Budgetary Scientific Institution "Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences" (Russia).

References

1. **Privalov V.E., Stepanenko M.A.** Coal pitch. Moscow: Metallurgiya, 1981. 208 p. (in Russian).
2. **Maltseva L.D., Gaisarov M.G., Mochalov V.V.** Study of the properties of pitches and their group components. *Koks i Khimiya [Coke and Chemistry]*, 1980, 8, 33-36 (in Russian).
3. **Yurkevich Ya., Rosinskii S.** Coal Chemistry. Moscow: Metallurgiya, 1973, 360 p. (in Russian).
4. **Kekin N.A., Stepan A.A.** On the data of chromatographic analysis and the composition of coal tar pitches. *Koks i Khimiya [Coke and Chemistry]*, 1986, 1, 30-34 (in Russian).
5. **Utkin Y.A., Yanko E.A., Soloveichik E.Y., Strakhov V.M.** Assessing coal pitch as a binder in anode production. *Coke and Chemistry*, 2012, 55(9), 342-346.



6. Galiguzov A.A., Malakho A.P., Avdeev V.V., Rogozin A.D. Comparative characteristics of coal tar pitches: qualitative analysis, stability of properties during storage, and thermal stability. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology]*, 2015, 5(12), 55-57 (in Russian).
7. Xiaojun L., Jian X., Yanqing L., Jie L., Zhao F., Yan S., Yexiang L. Effects of pitches modification on properties of TiB₂-C composite cathodes. *TMS Light Metals*, 2009, 1, 1-5.
8. Lü X.J., Xu J., Li J., Lai Y.Q., Liu Y.X. Thermal-treated pitches as binders for TiB₂/C composite cathodes. *Metall. Mater. Trans. A*, 2012, 43(1), 219-227.
9. Chistyakov A.N. Kinetics of thermal and thermo-oxidative transformation of coal tar pitch. *Koks i Khimiya [Coke and Chemistry]*, 1978, 11, 38-40 (in Russian).
10. Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Investigation of the influence of thermal treatment of electrode pitches on carbonization product yields. *Chemistry for Sustainable Development*, 2024, 32(6), 839-844. DOI: 10.15372/KhUR2024616. (in Russian).
11. Kovalev R.Yu., Naimushina T.M., Nikitin A.P. Thermal treatment of medium-temperature electrode coal tar pitches. Materials in External Fields: Proceedings of the XII International Online Symposium. Novokuznetsk: Publishing Center of SibSIU, 2024, pp. 88-90 (in Russian).
12. Tolmacheva T.V., Berveno V.P., Grigoriev V.M. Relationship between the softening temperature of the mixture and components of coal tar binder pitch. *Polzunov. Vestn. (Polzunov Bulletin)*, 2011, 4, 206-208 (in Russian).
13. Sidorov O.F. Process of thermal oxidation of coal tar pitches. *Coke and Chemistry*, 2002, 9, 35-43.
14. Sidorov O.F. Modern ideas about the process of thermal oxidation of coal pitch. Part 3. Impact of oxidation conditions on the character of thermochemical transformations and structure of pitch. *Koks i Khimiya [Coke and Chemistry]*, 2004, 6, 24-30 (in Russian).
15. Mochalov V.V. Structural features of coal tar electrode pitches. *Raw Materials for Electrode Production: Collection of Scientific Papers*. Moscow: NIIGrafit, 1986, pp. 5-19 (in Russian).
16. Sidorov O.F., Seleznev A.N. Prospects for production and improvement of consumer properties of coal tar electrode pitches. *Ross. Khim. Zh. (Russian Chemical Journal)*, 2006, 1(1), 16-24 (in Russian).
17. Kovalev R.Yu., Gavriljuk O.M., Nikitin A.P., Ismagilov Z.R. Thermal Oxidation of Electrode Coal Pitch. *Coke Chem.*, 2023, 66(7), 351-354. DOI: 10.3103/S1068364X23700941.
18. Kovalev R.Yu., Gavriljuk O.M. Optimizatsiya tekhnologii polucheniya vysokotemperaturnogo peka. *Innovatsionnyi konvent "Kuzbass: obrazovanie, nauka, innovatsii": Materialy XII Innovatsionnogo konventa*. Kemerovo: Kemerovskii gosudarstvennyi universitet, 2024, 356-357 (in Russian).
19. 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, 5(4), 113-120. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-35-42.
20. Kovalev R.Yu. Comparative analysis of fractional composition of pitches obtained from coal tar depending on production technology. *Bulletin of TvSU. Series: Chemistry*, 2024, 4(58), 147-158. DOI: 10.26456/vtchem2024.4.15 (in Russian).
21. Kovalev R.Yu., Naimushina T.M. Thermal treatment of electrode pitch. *Materials in External Fields: Proceedings of the XII International Online Symposium*. Novokuznetsk: Publishing Center of SibSIU, 2024, pp. 92-94 (in Russian).
22. 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, 5(34), 21948-21960. DOI: 10.1021/acsomega.0c03226.
23. Gaisarov M.G., Maltsev L.D., Mochalov V.V. 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).
24. Twigg A.N. Relationship between chemical structure and secondary quinoline insoluble for-mation in electrode binder pitches. *Fuel*, 1987, 66(11), 1540-1543. DOI: 10.1016/0016-2361(87)90015-9.
25. Kumari K., Rani S., Kumar P., Prakash S., Dhakate S.R., Kumari S. Study of mesophase pitch based carbon fibers: Structural changes as a function of anisotropic content. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2023, 171, 105961. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.105961.



26. Li L., Lin X., Zhang Y., Dai J., Xu D., Wang Y. Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2020, 150, 104889. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104889.
27. Cheng X., Zha Q., Zhong J., Yang X. Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. *Fuel*, 2009, 88(11), 2188-2192. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.05.006.
28. Svitilova J., Machovic V., Kolar F. 9,10-bis(chlormethyl)anthracene-curing agent of coal tar pitch. *Acta Geodyn. Geomater.*, 2006, 3(2), 57-62.
29. Montes-Morán M.A., Crespo J.L., Young R.J., Garcia R., Moinelo S.R. Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study. *Fuel Process. Technol.*, 2002, 77, 207-212. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00079-6.

Received 23.10.2024

Approved 21.08.2025

Accepted 12.09.2025



SYNTHESIS AND STUDY OF THE BIOLOGICAL ACTIVITY OF SPIROCARBON AND ITS COMPLEXES WITH CATIONS OF TRANSITION ELEMENTS

A. A. Shubina, T. N. Orlova, V. Yu. Orlov

Anna Aleksandrovna Shubina, Student; Tatiana Nikolaevna Orlova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; Vladimir Yurievich Orlov, Doctor of Chemical Sciences, Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya St., 14, Yaroslavl, Russia, 150003; annashubina100@gmail.com, orl@bio.uniyar.ac.ru, eagle0802@mail.ru

Keywords:
spirocarbon,
IR spectroscopy,
electronic spectroscopy,
transition metals,
complexation,
PASS online,
molecular docking.

Abstract. The synthesis of the ligand – spirocarbon (4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione) – and its coordination compounds with transition metal cations (Co^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) has been conducted. The formation of the coordination compounds was confirmed by IR and UV spectroscopy. The electronic spectra of the complexes recorded a bathochromic shift of the band corresponding to the ligand along and the appearance of new absorption maxima in the long-wavelength region. According to molecular docking results, the identified biological target - α -synuclein - binds to the ligand (spirocarbon) via hydrogen bonds between the oxygen and hydrogen atoms of the amide group of 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione and the hydrogen and oxygen atoms of the amino acid residues of the protein. The dependence of the spirocarbon complexes lipophilicity on the pH of the medium was investigated.

For citation:

Shubina A.A., Orlova T.N., Orlov V.Yu. Synthesis and study of the biological activity of spirocarbon and its complexes with cations of transition elements // *From Chemistry towards Technology Step-by-Step*. 2025. Vol. 6, Iss. 3. P. 142-154. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6423/view>

Introduction

Spirocarbon or 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione is the condensed bicyclic bis-urea of the spiro series (see Fig. 1).

Spirocarbon (Sk; **1**) was first synthesised in 1901 via the condensation of acetone and urea [1]. Later, Zigeuner et al. confirmed its spirobisprimidine structure [2]. Spirocarbon exhibits a range of unique biological properties: low toxicity ($\text{LD}_{50} = 3000 \text{ mg/kg}$) [3], membranotropic activity [4], cytotoxicity against leukemia cell lines L1210 (mice) and CEM-T4 (human) [5]. Additionally, it affects on the physicochemical and functional properties of hemoglobin and the state of the antioxidant system

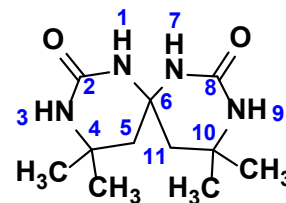


Fig. 1. Structural formula of 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione



regulating intracellular processes through $\text{NO}\cdot$ and its derivatives [6]. Moreover, the use of spirocarbon as a growth regulator increases protein content [7] and reduces starchiness in oat grains [8].

Indeed, Alzheimer's disease aggregates its α -synuclein form interacting with β -amyloid and enhancing its neurotoxicity [9]. α -Synuclein exacerbates oxidative stress and inflammation, disrupting synaptic transmission [10]. Acetylcholinesterase also accelerates β -amyloid aggregation, promoting the formation of toxic complexes on neuronal surfaces [11]. Therefore, acetylcholinesterase inhibitors increase acetylcholine levels, which improves signal transmission in the brain [12], and donor-acceptor groups in active pharmaceutical substances can exert antioxidant effects [13].

In study [14], spiroheterocyclic compounds, including spirocarbon, were investigated as cholinesterase inhibitors (Sk's inhibitory activity was tested using a microtiter ELISA method). Screening results demonstrated significant acetylcholinesterase inhibition potential. Thus, derivatives based on spirocarbon can be synthesised as active pharmaceutical ingredients against Alzheimer's disease. Furthermore, prospects for the application of rare-earth element complexes with spirocarbon as drug delivery agents have been proposed [15].

Therefore, spirocarbon low binding energy with α -synuclein propounds a hypothesis on spirocarbon alleviates symptoms and slows neurodegenerative processes. The synthesis of spirocarbon complexes is justified from the perspective of enhancing bioavailability compared to the unbound ligand form.

The purpose of the study is the synthesis and investigation of the spectral and biological properties of La^{3+} and *d*-element complexes with spirocarbon as an organic ligand

Experimental part

The following reagents were used for the synthesis: urea of analytical grade (AO LenReaktiv, Russia), acetone of chemical purity (AO EKOS-1, Russia), sulfuric acid of chemical purity (AO LenReaktiv, Russia), lanthanum(III) nitrate hexahydrate of chemical purity (AO LenReaktiv, Russia), and other chemically pure soluble salts of *d*-elements: copper(II) nitrate trihydrate, anhydrous zinc(II) chloride, anhydrous manganese(II) chloride, cobalt(II) nitrate hexahydrate, cadmium(II) nitrate tetrahydrate.

The absorption spectra of the synthesised products were recorded on a PE-5400 UV spectrophotometer OOO Ekroschim, St. Peterburg, Russia using ethyl alcohol as the solvent. Functional group analysis was performed by ATR-FTIR spectroscopy on a Spectrum 65 Fourier-transform IR spectrometer Perkin Elmer. We performed elemental analysis using a FLASH EA 1112 C,H,N,S analyser. The melting point of the ligand was measured on a Stuart SMO10.

Spirocarbon (4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione) was synthesised according to the method [17]. The obtained compound was isolated and purified from residual impurities by recrystallisation from an aqueous solution. The melting point of spirocarbon was 241-243 °C.

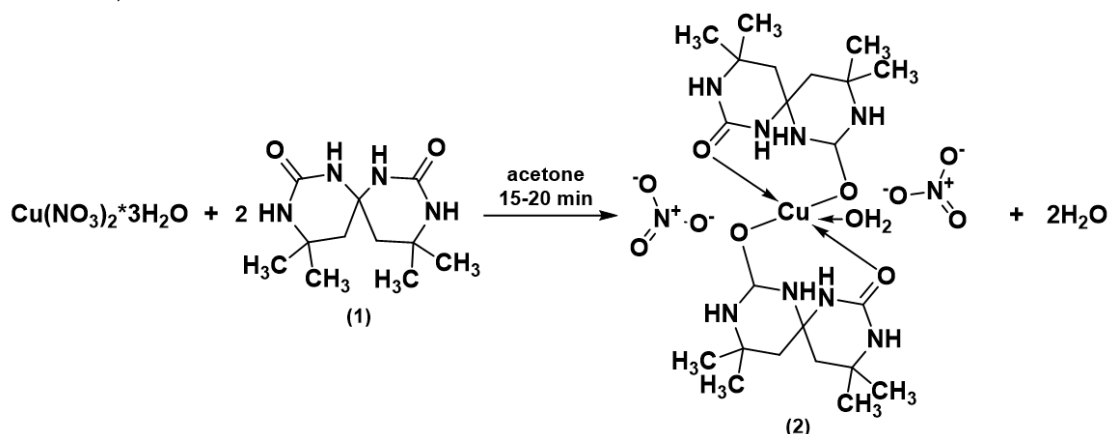


Synthesis procedure for complex compounds of spirocarbon (Sk) with soluble salts of *d*-elements and lanthanum (III) nitrate. The masses of the components are given in Table 1. A weighed sample of the corresponding salt hydrate (or anhydrous chloride) was dissolved in 20 ml of acetone and added to a solution of the ligand (Sk) in acetone. Schemes 1-6 are shown in Table 1.

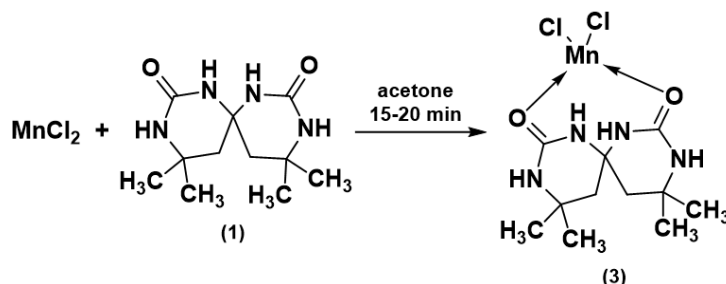
Table 1. Weighed samples of substances for the synthesis of complexes

Complexing agent	Formula of the starting salt	Mass of the weighed sample of the salt, g	Mass of the weighed sample of spirocarbon, g
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	0.1330	0.2649
Zn ²⁺	ZnCl ₂	0.1020	0.1806
Mn ²⁺	MnCl ₂	0.1110	0.2119
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.1460	0.2408
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.1450	0.1132
La ³⁺	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0.1390	0.1541

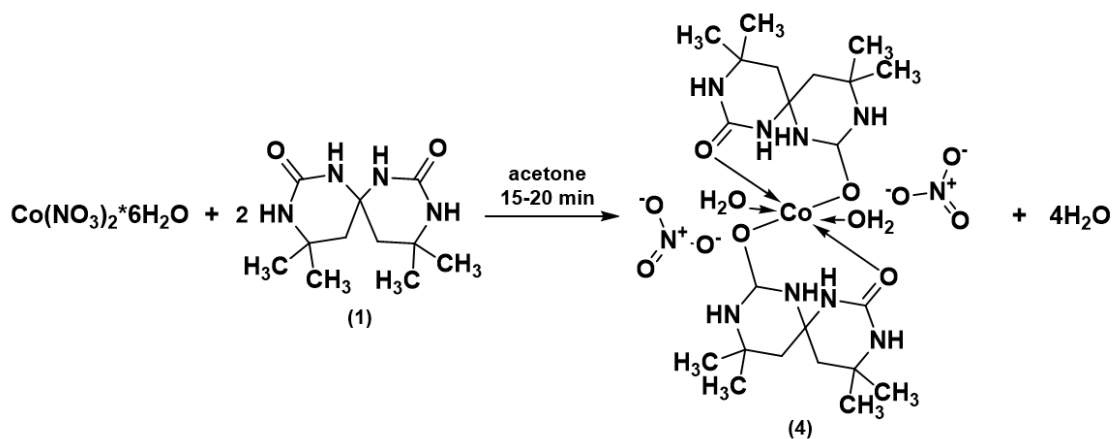
The optimal molar ratio of substances was 1:1 for Sk complexes with Zn²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺ and 1:2 for Cu²⁺, Co²⁺, La³⁺ (the completeness of ligand binding was verified by electronic spectroscopy). The solution was stirred for 5-15 minutes on a magnetic stirrer until a viscous solution formed. The viscous solution was filtered; the filtrate was stored in a tightly sealed vessel. After 2-3 weeks, transparent prismatic crystals are formed, filtered off, washed with acetone, and air-dried. The obtained complex compounds exhibit the best solubility in aprotic bipolar solvents. They are very soluble in DMF and DMSO, readily soluble in alcohols and acetonitrile, sparingly soluble in water, and practically insoluble in nonpolar organic solvents (hexane, etc.).



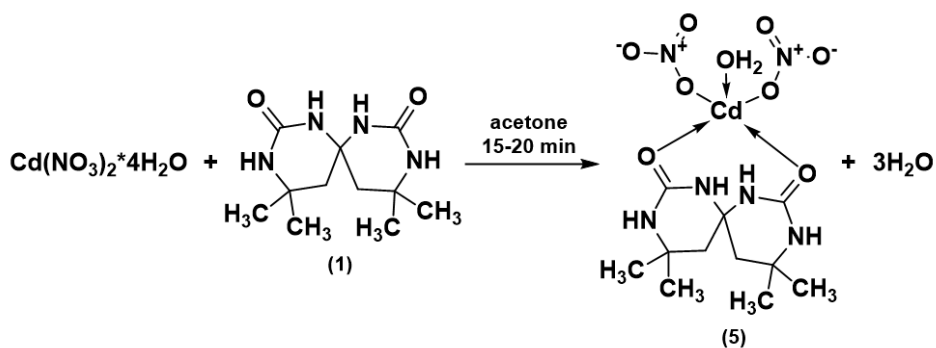
Scheme 1. Synthesis of complex 2



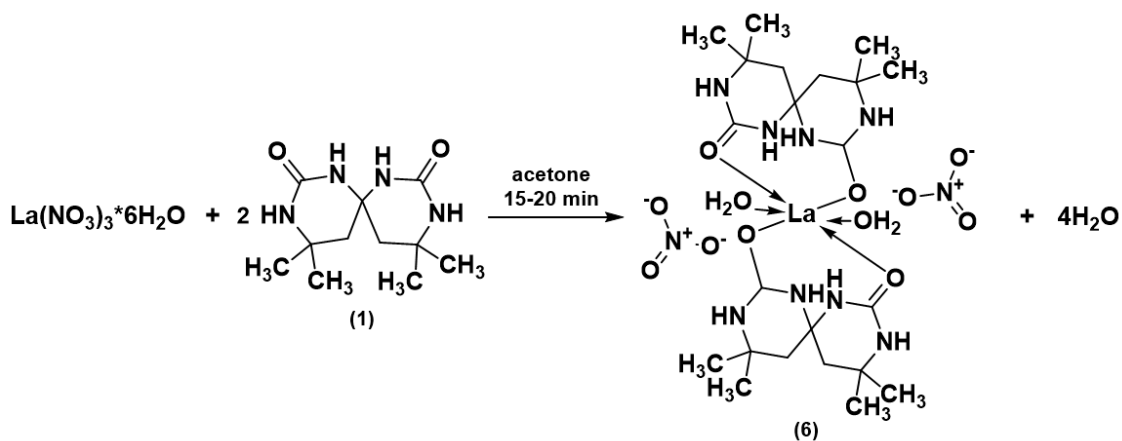
Scheme 2. Synthesis of complex 3



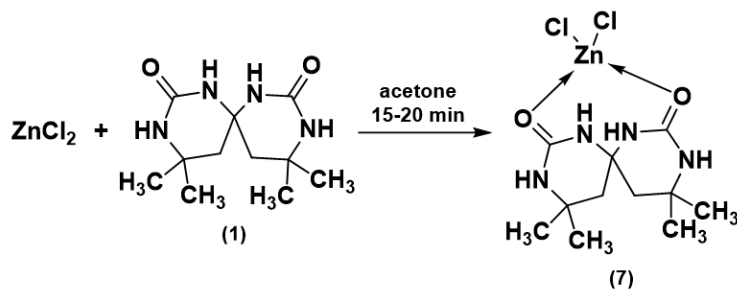
Scheme 3. Synthesis of complex 4



Scheme 4. Synthesis of complex 5



Scheme 5. Synthesis of complex 6



Scheme 6. Synthesis of complex 7



Sk (**1**; ligand; gross formula $C_{11}H_{20}N_4O_2$). Yield is 96% (1.12 g). White fine-crystalline powder. Found, %: C 54.81; H 8.34; N 23.33. Calculated, %: C 54.98; H 8.39; N 23.32. IR, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3310, 3295, 3203 (N-H), 3075 (CH_2), 2970, 2925 (CH_3), 1650 (C=O), 1420 (C-N). $\lambda_{\max} = 206$ nm.

$[CuSk_2(H_2O)](NO_3)_2$ (**2**). Yield is 82% (0.3099 g). Pale blue crystals. Found, %: C 38.76; H 6.23; N 19.66. Calculated, %: C 38.51; H 6.17; N 19.71. IR, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3630 (H_2O); 3285 (N-H); 3087, 2956, 2896 (CH_2 , CH_3); 1621, 1642 (C=O, amide I); 1446 (C-N); 825 (NO_3^-). $\lambda_{\max} = 243$ nm.

$[MnCl_2 \cdot Sk]$ (**3**). Yield is 87% (0.2807 g). Beige crystals. Found, %: C 37.08; H 6.51; N 20.30. Calculated, %: C 37.99; H 6.38; N 20.14. IR, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3354, 3302, 3263, 3235 (N-H); 2940, 2891 (CH_3); 1645 (C=O, amide I); 1478 (C-N). $\lambda_{\max} = 269$ nm.

$[CoSk_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ (**4**). Yield is 75% (0.2560 g). Lilac crystals. Found, %: C 38.64; H 6.99; N 20.66. Calculated, %: C 38.26; H 6.28; N 20.28. IR, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3650 (H_2O), 3296 (N-H), 2975, 2922, 2880 (CH_3 , CH_2), 1622 (C=O, amide I), 1034, 1369, 753, 827 (NO_3^-), 1447 (C-N). $\lambda_{\max} = 515$ nm.

$[Cd(NO_3)_2 \cdot Sk(H_2O)]$ (**5**). Yield is 90% (0.2095 g). White crystals. Found, %: C 26.68; H 4.21; N 16.89. Calculated, %: C 26.71; H 4.48; N 16.99. IR, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3570, 1501 (H_2O); 3303 (N-H); 3080 2975, 2900 (CH_2 , CH_3); 1617 (C=O, amide I); 832 (NO_3^-). $\lambda_{\max} = 269$ nm.

$[LaSk_2(H_2O)_2(NO_3)_3]$ (**6**). Yield is 92% (0.2530 g). Transparent prismatic crystals. Found, %: C 21.96; H 4.07; N 16.32. Calculated, %: C 21.97; H 4.02; N 16.30. IR, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3660 (H_2O); 3240 (N-H); 3076, 2955, 2901, 2870 (CH_2 , CH_3); 1636 (C=O, amide I); 1478 (C-N), 1390 (N=O), 1500 (H_2O), 1270, 1050, 803, 776 (NO_3^-). $\lambda_{\max} = 263$ nm.

$[ZnCl_2 \cdot Sk]$ (**7**). Yield is 89% (0.2517 g). Brown crystals. Found, %: C 35.16; H 5.11; N 14.77. Calculated, %: C 35.08; H 5.35; N 14.88. IR, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3375, 3331, 3329, 3260 (N-H); 3079, 2974, 2890 (CH_2 , CH_3); 1635 (C=O, amide I); 1505 (amide II), 1446 (C-N). $\lambda_{\max} = 235$ nm.

Main body

The organic ligand spirocarbon has been synthesised. Its composition and structure have been confirmed by spectral methods. The UV spectrum is characterised by an absorption maximum at $\lambda_{\max} = 206$ nm (see Fig. 2).

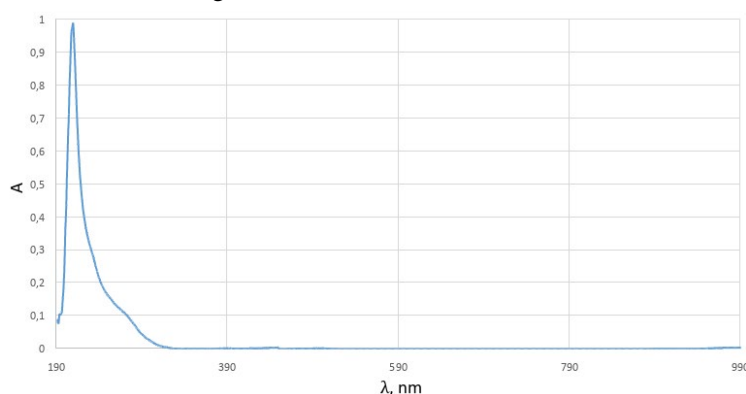


Fig. 2. UV spectrum of spirocarbon

The IR spectrum of compound **1** (see Fig. 3) shows characteristic absorption bands of stretching vibrations corresponding to the functional groups of spirocarbon: carbonyl (1650 cm^{-1}), amino group ($3310, 3295, 3203\text{ cm}^{-1}$), and confirmation of the C-N bond presence (1420 cm^{-1}). The spectral characteristics are consistent with literature data [16].

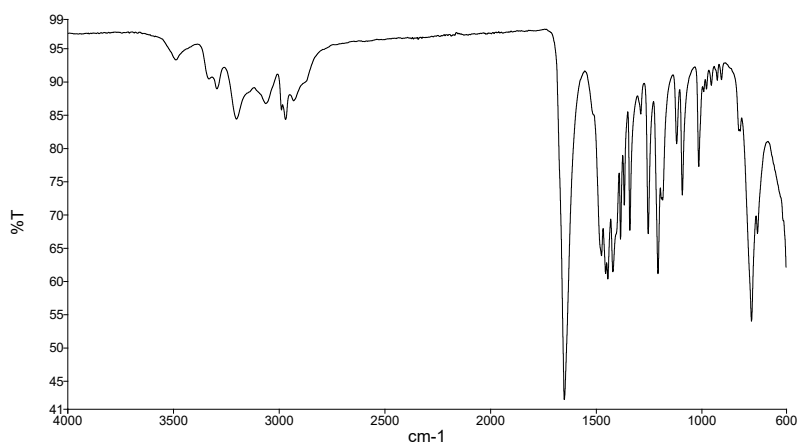


Fig. 3. IR spectrum of spirocarbon

Analysis of spirocarbon complexes IR spectra, the metal is coordinated to the ligand via the oxygen atom of the amide group -CO-NH- . It is evidenced by the shift of the C=O band to the long-wavelength region of the spectrum. This is supported by electronic spectroscopy data: a series of bathochromic shifts corresponding to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions are observed (see Figs. 4 and 5).

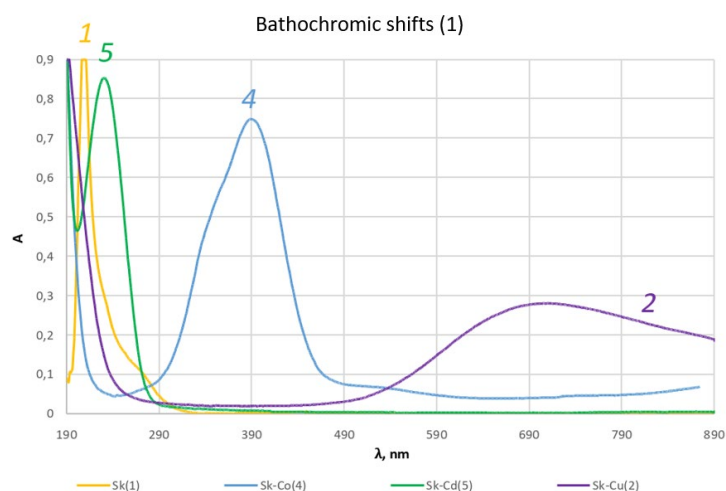


Fig. 4. Electronic spectra of the compounds 1, 4, 5, 2

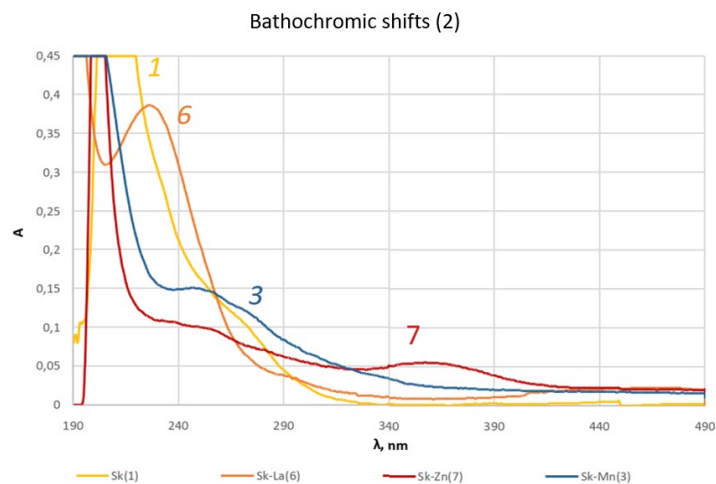


Fig. 5. Electronic spectra of the compounds 1, 6, 7, 3



Identification of biological targets for spirocarbon was conducted using the PASS Online web service [17]. It forecasts the probability of its interaction with various molecular targets based on the analysis of the compound's molecular structure. Table 2 shows the proteins forecasted as potential direct targets for interaction with the ligand.

Table 2. Forecasting the interaction with molecular targets

Name	Probability of interaction with biological targets
α -Synuclein	0.8237
Serine/threonine-protein kinase PLK3	0.3635
Protein kinase C iota	0.3443
Neuronal acetylcholine receptor subunit alpha-7	0.3227
ADAMTS-4	0.3266

As a result, the program provided a table containing probable molecular targets, sorted in descending order of the Confidence value (the probability of ligand-target interaction). Proteins with Confidence values exceeding the established threshold of 0.7 were considered priority targets. The Alpha-synuclein protein satisfies this condition [18].

To prepare the ligand structure for subsequent docking, geometry optimisation was performed using the Firefly program [19] via the PM3 method. The result of the geometry optimisation (see Fig. 6) of the molecule in *.out format was visualised using the Chemcraft program [20].

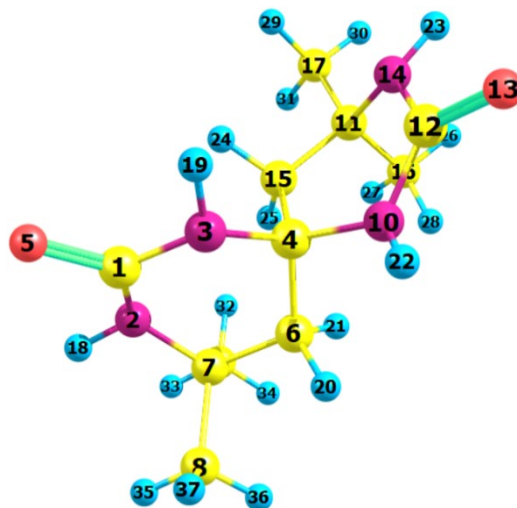


Fig. 6. Optimised geometry of the spirocarbon molecule

Molecular docking was performed to evaluate the mechanism of action of spirocarbon due to the absence or limited number of direct structural analogues among known biologically active compounds. As a result of docking using the SwissDock software [21], several possible conformations were identified, i.e., variants of the spatial arrangement of the ligand in the complex with the protein, differing in binding energy. The most geometrically similar conformations are grouped into clusters; their averaged characteristics are ranked by binding energy (cluster rank). It is shown in Table 3.

**Table 3.** Energetic characteristics of ligand conformations.

Conformation	Cluster	Rank of cluster	Energy (kcal/mol)
1	0	0	-6.34
2	4	3	-6.27
3	23	0	-6.25
4	12	0	-6.22
5	6	3	-5.91

Conformations with the lowest (most negative) energy values, reflecting the most stable ligand-protein interaction, were selected for further analysis.

Conformation 1

Cluster: 0

ClusterRank: 0

Energy is -6.34 kcal/mol

The following bonds were formed (see Fig. 7):

- The oxygen atom of the amide group of 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione.
- The hydrogen atom (HN) of the ASP115/HN, MET116/HN, GLU114/HN groups.
- The hydrogen atom (NH) and MET116/O, GLU' 114/HN formed a hydrogen bond.

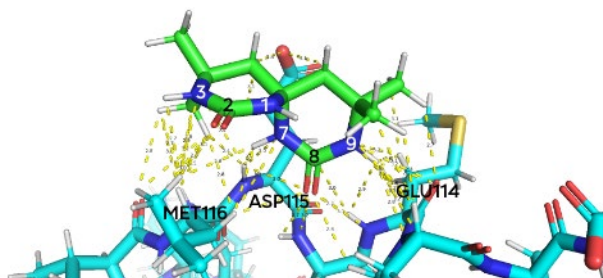


Fig. 7. Formation of a bond between 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione and the enzyme's active site (conformation 1)

Conformation 2

Cluster: 4

ClusterRank: 3

Energy is 6.27 kcal/mol

The following bonds were formed (see Fig. 8):

- Dipole-dipole interactions: LYS' 21/C=O with C=O of the ligand.
- Dipole-induced dipole: the carbonyl group (C=O) is polar. It can induce a dipole in an adjacent C-H bond. It will lead to weak attractive interactions: THR22/H with C=O of the ligand, LYS21/H with C=O of the ligand.
- A multitude of van der Waals forces (dispersion forces) between C-H...H-C; C-H...N.

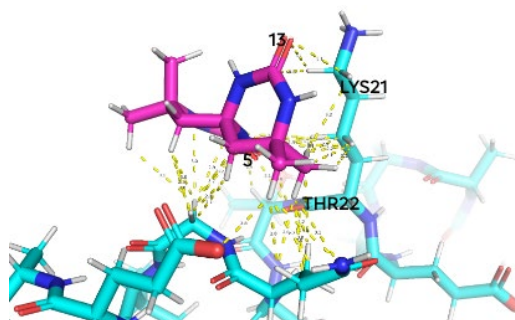


Fig. 8. Formation of a bond between 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione and the enzyme's active site (conformation 2)

Conformation 3

Cluster: 23

ClusterRank: 0

Energy is -6.25 kcal/mol

The following bonds were formed (see Fig. 9):

- Hydrogen bonds: LYS96/N-H with C=O of the ligand, LEU100/O with N-H.
- Dipole-induced dipole: the carbonyl group (C=O) is polar. It can induce a dipole in an adjacent C-H bond. This will result in weak attractive interactions: LYS96/H with C=O of the ligand, LYS97/H with C=O of the ligand, LEU' 100/H with C=O of the ligand.
- A multitude of van der Waals forces (dispersion forces) between C-H...H-C; C-H...N.

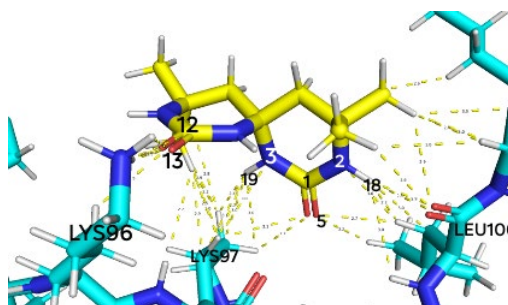


Fig. 9. Formation of a bond between 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione and the enzyme's active site (conformation 3)

Conformation 4

Cluster: 12

ClusterRank: 0

Energy is -6.22 kcal/mol

The following bonds were formed (see Fig. 10):

- Hydrogen bonds: LYS' 43/O with NH of the ligand.
- A multitude of van der Waals forces (dispersion forces) between C-H...H-C; C-H...N; C-H ... O.
- Dipole-induced dipole: the carbonyl group (C=O) is polar. It can induce a dipole in an adjacent C-H bond. This will result in weak attractive interactions: LYS43/C=O with C-H of the ligand, GLY36/C=O with C-H of the ligand, VAL' 40/C=O with C-H of the ligand.

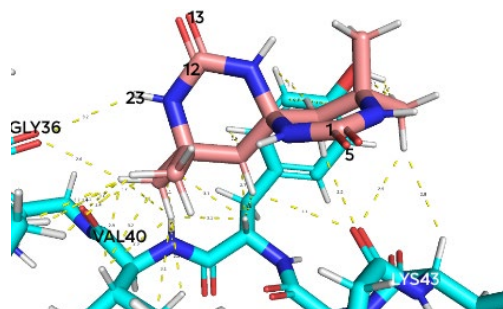


Fig. 10. Formation of a bond between 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione and the enzyme's active site (conformation 4)

Conformation 5

Cluster: 6

ClusterRank: 3

Energy is -5.91 kcal/mol

The following bonds were formed (see Fig. 11):

- Hydrogen bonds: LYS58/N-H with C=O of the ligand, GLN62/N-H with N of the ligand.
- A multitude of van der Waals forces (dispersion forces) between C-H...H-C; C-H...N; C-H ... O.

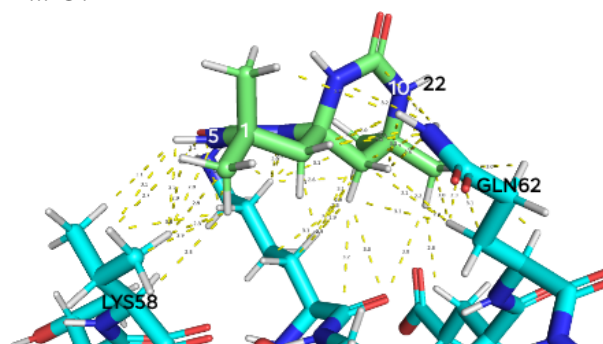


Fig. 11. Formation of a bond between 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione and the enzyme's active site (conformation 5)

According to data obtained data on the modes of ligand-target binding, conformation 1 is the most preferred due to being of the zero cluster and possessing the lowest negative binding energy. Similarity in energies is also observed for conformations 1-4 ($\Delta E_{\text{max}} = 0.12$ kcal/mol). It may indicate the possible existence of alternative pathways for ligand binding to the target's active site.

To evaluate the drug potential of spirocarbon and its derivatives, lipophilicity was studied using the software package [22] at various pH values to forecast membrane permeability, bioavailability, and pharmacokinetics (see Figs. 12 and 13).

The lipophilicity of spirocarbon (**1**) (Fig. 12, curve 1) shows little dependence on pH. However, in alkaline medium, log D (the compound's distribution coefficient between lipid and aqueous phases; a measure of lipophilicity) decreases sharply due to the presence of a basic -NH group. A lipophilicity value <1 indicates a moderate ability of the free spirocarbon molecule to penetrate cell membranes. The amide group is almost non-ionisable in the pH range of 2-12 and has little effect on log D changes in this range.



In the Cu^{2+} complex (2), log D (Fig. 12, curve 2) increases at low pH values up to 7. It occurs due to the gradual deprotonation of a weak basic group, thereby increasing the molecule's lipophilicity. Protonation arises from the presence of a basic $-\text{NH}$ group or protonation of water molecules coordinated to the metal. In the pH range from 7 to 12, the basic group is fully deprotonated, and there are no other ionisable groups (the amide group does not ionise in this range and forms hydrogen bonds). Lipophilicity >2 indicates good absorption and bioavailability [23].

The Mn^{2+} complex (3) (Fig. 12, curve 3) features a weakly and gradually deprotonating basic $-\text{NH}$ group. It increases the molecule's lipophilicity. The value remains constant in the pH range of 6-11. A value of 1.9 shows good absorption and bioavailability, likely due to the absence of coordinated water. This water is hydrophilic (the more water molecules and the stronger the "metal- H_2O " bond, the lower the log D).

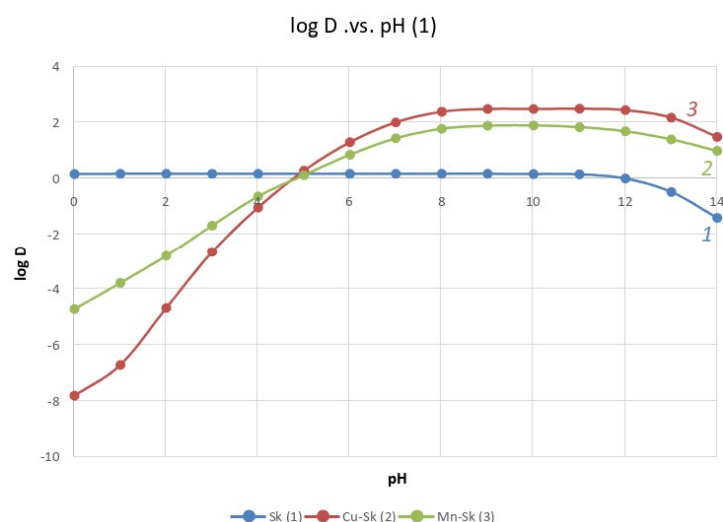


Fig. 12. Plot of log D vs. pH for Sk (1), $[\text{CuSk}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, $[\text{ZnCl}_2\cdot\text{Sk}]$

The Co^{2+} complex (4) (Fig. 13, curve 4) shows a low increase in log D at low pH values. It is associated with the gradual deprotonation of a weak basic group ($-\text{NH}$ or coordinated water). In the pH range of 6-11, lipophilicity increases slightly. At higher pH, lipophilicity <2 indicates moderate absorption and bioavailability (reason: two hydrophilic coordinated water molecules).

The Cd^{2+} complex (5) (Fig. 13, curve 5) is characterised by an increase in lipophilicity across the entire pH range of 0-12. It is attributed to the hydrophilicity imparted by coordinated nitrate anions and steric effects that hinder the complex's penetration into lipid environments.

The La^{3+} complex with spirocarbon (6) (Fig. 13, curve 6) shows the lowest log D values overall across the pH range of 0-12. It is due to hydrophilicity and steric effects (properties arising from the presence of nitrate anions). A log D <0 indicates poor permeability through cell membranes.

The Zn^{2+} complex with spirocarbon (7) (Fig. 13, curve 7) shows a gradual increase in log D from low pH values up to pH 7 due to the presence of a weak basic NH group deprotonating gradually. Consequently, lipophilicity increases. In the pH range of 6-11, lipophilicity remains constant. A lipophilicity value >2 shows good absorption and bioavailability. Such log D values may be associated with the absence of coordinated water, which is hydrophilic.

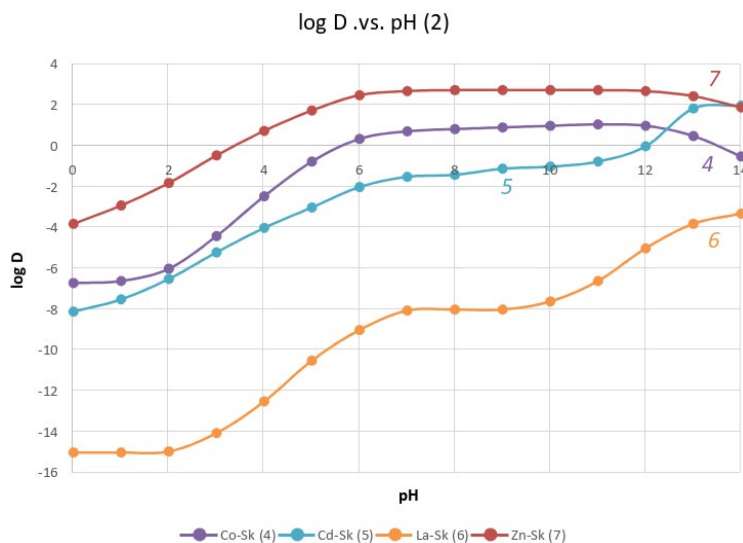


Fig. 13. Plot of log D vs. pH for $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{LaSk}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{CoSk}(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{Sk}(\text{H}_2\text{O})]$

Conclusions

Complex compounds of spirocarbon with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , La^{3+} cations have been synthesised. Analysis of the IR spectra confirmed metal coordination to the ligand via the oxygen atom of the amide group as evidenced by the shift of the $\text{C}=\text{O}$ band to longer wavelengths. The magnitudes of the shifts were 29 cm^{-1} (Cu^{2+}), 15 cm^{-1} (Zn^{2+}), 5 cm^{-1} (Mn^{2+}), 28 cm^{-1} (Co^{2+}), 32 cm^{-1} (Cd^{2+}), and 14 cm^{-1} (La^{3+}). Absorption maxima are as follows: $\lambda_{\text{max}1} = 243\text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}2} = 235\text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}3} = 269\text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}4} = 515\text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}5} = 269\text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}6} = 263\text{ nm}$. Based on docking analysis results, the identified biological target - α -synuclein - binds to the ligand (spirocarbon) via hydrogen bonds between the oxygen and hydrogen atoms of the amide group of 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione and the hydrogen and oxygen atoms of the amino acid residues of the protein. The lipophilicity study shows good absorption and bioavailability for Zn^{2+} and Mn^{2+} complexes in the pH range of 6-11 (the ligand showed moderate values). The obtained data provide broad prospects for the future biomedical application of spirocarbon and its metal complexes.

Conflict of interest

The authors declare they have no financial or other interests.

References

1. Weinschenk A.U. Condensation von Aceton mit Harnstoff. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1901, 34(2), 2185-2187.
2. Zigeuner G., Fuchs E., Brunetti H. Über Heterocyclus, 8. Mitt.: Über 6,6'-Spirobis-(2-oxo-bzw. 2-thionohexahydropyrimidine). *Monatsh. Chem.*, 1966, 97, 36-42. DOI: 10.1007/BF00905481.
3. Alam M., Ahmad M., Rasheed A., Ahmad A. Biopharmaceutical studies of spirobis-hexahydropyrimidine. *Indian J. Exp. Biol.*, 1992, 30(12), 1181-1183.
4. Dudok K.P., Fedorovych A.M., Dudok T.G., Rechytskyi O.N., Yeresko V.A., Shkavoliak A.V., Sibirna N.O. Influence of spirocarbon and pyrrolopyrimidinedione derivatives on physicochemical characteristics of ligand forms of hemoglobin in vitro. *Studia biologica*, 2009, 3(2), 23-34.
5. Starykovych L.S., Starykovych M.A., Rechytskyi A.N., Yeresko V.A., Kosiak T.Yu., Sibirna N.A. Study of the influence of spirocarbon and pyrrolopyrimidinedione derivatives on leukemia cells. *Studia biologica*, 2009, 3(2), 93-98.



6. Dudok K.P., Starykovych M.A., Rechytskyi A.N., Shkavoliak A.V., Sibirna N.A. Role of pyrrolopyrimidinedione derivatives in regulation of physicochemical characteristics of hemoglobin and activity of individual enzymes of antioxidant defense of human blood in vitro. *Visnyk of the Lviv University. Series Biology*, 2012, 60, 126-136.
7. Musatov A.G., Semyashkina A.A., Dashevskiy R.F. Factors for optimizing the formation of plant productivity and grain quality of spring barley and oats. *Khranenie i pererabotka zerna [Storage and Processing of Grain]*, 2007, 7, 38-41 (in Russian).
8. Zlobin A.I. Morphophysiological and biochemical changes in barley plants under treatment with growth regulators, Cand. Sci. (Biol.) dissertation. Moscow, 1994, 18 p. (In Russian).
9. Wagner W.J., Gross M.L. Using mass spectrometry-based methods to understand amyloid formation and inhibition of alpha-synuclein and amyloid beta. *Mass spectrom. rev.*, 2024, 43(4), 782-825. DOI: 10.1002/mas.21814.
10. Li S., Liu, Y., Lu S., Xu J., Liu X., Yang D. A crazy trio in Parkinson's disease: metabolism alteration, α -synuclein aggregation, and oxidative stress. *Mol. Cell. Biochem.*, 2025, 480(1), 139-157. DOI: 10.1007/s11010-024-04985-3.
11. Zueva I.V., Vasilieva E.A., Gaynanova G.A., Moiseenko A.V., Burtseva A.D. Can activation of acetylcholinesterase by β -amyloid peptide decrease the effectiveness of cholinesterase inhibitors? *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, 24(22), 16395. DOI: 10.3390/ijms242216395.
12. Gajendra K., Pratap G.K., Poornima D.V., Shantaram M., Ranjita G. Natural acetylcholinesterase inhibitors: a multi-targeted therapeutic potential in Alzheimer's disease *Eur. J. Med. Chem. Rep.*, 2024, 11, 100154. DOI: 10.1016/j.ejmcr.2024.100154.
13. Mortada S., Karrouchi K., Hamza E.H., Oulmidi A., Bhat M.A., Mamad H. Synthesis, structural characterizations, in vitro biological evaluation and computational investigations of pyrazole derivatives as potential antidiabetic and antioxidant agents. *Sci. Rep.*, 2024, 14(1), 1312. DOI: 10.1038/s41598-024-51290-6.
14. Hadda T.B., Deniz F.S., Orhan I.E., Zgou H., Rauf A., Mabkhot Y.N., Maalik A. Spiro heterocyclic compounds as potential anti-alzheimer agents (Part 2): Their metal chelation capacity, POM analyses and DFT studies. *Med. Chem.*, 2021, 17(8), 834-843. DOI: 10.2174/1573406416666200610185654.
15. Shubina A.A., Orlova T.N. Synthesis and structural features of La(III) complex compounds with organic ligands. *Cifra. Khimiya*. 2024, 1(1), 1-13. Available at: <https://chemistry.cifra.science/archive/1-1-2024-april/10.18454/CHEM.2024.1.5> (accessed 20.07.2025). (In Russian).
16. Netreba E.E., Fedorenko A.M., Pavlov A.A. Synthesis and study of the molecular-crystal structure of 4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione. *Nauk. visnyk Uzh. univ. Ser.: Khimiya [Scientific Bulletin of Uzhhorod University. Series: Chemistry]*, 2011, 1, 107-116.
17. Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the PASS online web resource. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2014, 50(3), 444-457. DOI: 10.1007/s10593-014-1496-1.
18. Ulmer T.S., Bax A., Cole N.B., Nussbaum R.L. Structure and dynamics of micelle-bound human alpha-synuclein. *J. Biol. Chem.*, 2005, 280(10), 9595-9603. DOI: 10.1074/jbc.M411805200.
19. Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G, Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (accessed 20.07.2025).
20. Zhurko G., Zhurko D. Chemcraft: graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8 (build 682). Chemcraft website. 2025. Available at: <https://www.chemcraftprog.com> (accessed: 20.07.2025).
21. Grosdidier A., Zoete V., Michielin O. SwissDock, a protein-small molecule docking web service based on EADock DSS. *Nucleic Acids Res.*, 2011, 39 (Web Server issue), 270-277. DOI: 10.1093/nar/gkr366.
22. ChemAxon Log D vs. pH Predictor. ChemAxon. Available at: <https://chemaxon.com/products/logd-predictor> (accessed: 20.07.2025).
23. Wu K., Kwon S., Zhou X., Fuller C., Wang X., Vadgama J., Wu Y. Overcoming Challenges in Small-Molecule Drug Bioavailability: A Review of Key Factors and Approaches. *Int. J. Mol. Sci.*, 6, 25(23), 13121. DOI: 10.3390/ijms252313121.

Received 23.07.2025

Approved 27.08.2025

Accepted 09.09.2025



Scientific article

UDC 544.478-03+547.564.31

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-155-162

SILVER-CONTAINING NANOCOMPOSITE BASED ON GUAR GUM AS A CATALYST FOR THE REDUCTION OF 4-NITROPHENOL

V.A. Varfolomeeva, A.S. Shestakov, I.Yu. Samotina, V.R. Bunina, V.V. Remkho

Valeria Alexandrovna Varfolomeeva, Student; Alexander Stanislavovich Shestakov, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department; Irina Yurievna Samotina, Assistant; Victoria Romanovna Bunina, Student; Victoria Vladimirovna Remkho, Student

Voronezh State University, 394018, Russia, Voronezh, Universitetskaya pl., 1; shestakov@chem.vsu.ru

Keywords:

Guar gum, silver nanoparticles, catalysis, reduction, 4-nitrophenol

Abstract. A silver nanocomposite on a matrix of the natural polysaccharide guar gum cross-linked with borate bridges was obtained. Metallic nanoparticles were synthesised by the reduction of silver ions under the action of the polysaccharide. The formation of the nanocomposites was confirmed by UV and IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The resulting polymeric nanocomposite shows catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol with sodium borohydride under mild conditions.

For citation:

Varfolomeeva V.A., Shestakov A.S., Samotina I.Yu., Bunina V.R., Remkho V.V. Silver-containing nanocomposite based on guar gum as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 3. P. 155-162. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6423/view>

Introduction

Nitroaromatic compounds in wastewater from chemical industry plants is a threat to aquatic flora, fauna, and humans, even at low concentrations. 4-Nitrophenol is a hazard class 2 substance with a maximum permissible concentration (MPC) of 0.02 mg/l in water for domestic, drinking, and municipal and amenity water use. Removing this and other nitroaromatic compounds from wastewater is an urgent task. In turn, the reduction of 4-nitrophenol yields 4-aminophenol. It is used as a component in fur dyes and as an intermediate in the production of various reducing agents and sulfur dyes.

Nowadays, the use of metal nanoparticles as catalysts for reduction has been developed. Their high specific surface area approximates catalysis closer to the homogeneous type. Moreover, the significantly higher proportion of metal atoms on the nanoparticle surface compared to conventional heterogeneous catalysts. Therefore, the term "nanocatalysis" has been introduced, regarded as a unique "bridge" between heterogeneous and homogeneous catalysis [1].

Nanoparticles of Rh, Pt, and Au have been used as reduction catalysts [2, 3]. However, the use of Ag nanoparticles is preferred [4] due to their relative affordability, catalytic activity, selectivity, stability, and potential for reuse. Initially, there were attempts to catalyse reactions



using colloidal solutions of silver nanoparticles [5]. However, those were unstable and degraded within 20–30 days. To stabilise the nanoparticles, inorganic matrices of Cu [6], iron metallogel [7], TiO₂ [8], and CeO₂ [9] have been applied.

The use of polymer nanoparticles as matrices for stabilising colloidal silver is more promising. Copolymers of *N*-isopropylacrylamide [10–12], styrene [12, 13], and pyrrole [14] obtained via emulsion polymerisation have been applied as such matrices. The reduction reaction of 4-nitrophenol occurs in an aqueous medium. Indeed, it is logical to utilise hydrophilic natural polysaccharides as carriers for silver nanoparticles. Reported examples include agar, pectin, and carboxymethylcellulose [15], extract from leaves of the tropical plant *Cucumis maderaspatanus* [16], polyaminocyclodextrin [17], and a graft copolymer of chitosan with *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid [18]. An advantage of using this class of polymers is the reduction of Ag⁺ ions to Ag⁰ without the reducing agent (typically NaBH₄), by the functional groups of the polysaccharide itself only [15, 16, 19]. One of the most common polysaccharides is guar gum (GG). It refers to the group of galactomannans and consists of (1-4)-β-D-mannopyranose units linked at every second cycle to α-D-galactose units [20]. Guar gum is widely used in oil extraction, medical chemistry, water treatment systems, paper, textile, cosmetic, food, agricultural industries, etc. [21].

The purpose of this work is to study the feasibility of using silver nanoparticles on a guar gum matrix as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol.

Experimental part

UV spectra were recorded on a W&J UV1600PC spectrophotometer using LEKI ScanPro software. Measurements were performed in the wavelength range of 200 to 500 nm.

IR spectra were recorded on a Bruker Vertex 70 Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer equipped with a Platinum ATR accessory and a diamond prism (4000–400 cm⁻¹, resolution 2 cm⁻¹).

Diffraction patterns were obtained using a Thermo ARL X'TRA diffractometer with Cu-K_α radiation (K_α=1.54443 Å). A current of 35 mA and a voltage of 45 kV were applied. Diffraction intensity was measured at a scanning rate of 2°/min; the measured 2θ values ranged from 10 to 80°.

Synthesis of the guar gum/silver nanocomposite (GG/Ag)

196 ml of distilled water was equilibrated at room temperature under constant mechanical stirring (500 rpm); then 4 g of a commercial guar gum sample (India) was added to the water. After 30 minutes of stirring, 1.36 g of AgNO₃ was added to the polysaccharide solution to achieve a final concentration of 40 mmol/l, followed by stirring for 30 minutes at 500 rpm.

After 24 hours of storage in the darkness, a colour change from colourless to dark brown was observed. 50 ml of this solution was thieved and diluted with 50 ml of water to achieve a homogeneous consistency.

Using a syringe, 5 ml of the homogenized mixture was dropwise added to a beaker containing 100 ml of acetone, resulting in the formation of spherical granules with a diameter of 2–4 mm. The granules were placed in acetone for 2 hours.



The granules were then filtered from acetone, air-dried for 1 hour, and transferred to 100 ml of a 1% aqueous sodium tetraborate solution. They were stored for 4 hours to achieve sufficient cross-linking between the gum and borate ions.

The granules were filtered, washed with distilled water and acetone until a neutral pH (as indicated by pH test), and dried at room temperature. The dried granules shrank to half their original size.

Catalytic reduction of 4-nitrophenol

In a spectrophotometer cuvette with a 1 cm optical path length containing 3 mL of an aqueous 4-nitrophenol solution (concentration 10 mg/L), 10 mg of catalyst particles and a weighed sample of NaBH_4 were added to achieve a final reducing agent concentration of 20 mmol/L. The mixture was immediately stirred and placed in the spectrophotometer cuvette compartment. The progress of the reaction was monitored by periodically scanning the reaction mixture in the 200-500 nm range.

Main body

The construction of silver nanocomposites based on guar gum was conducted according to the "bottom-up" nanotechnology principle, involving the reduction of silver ions to particles with a size of about 10 nm using primary hydroxyl and aldehyde groups of the polysaccharide.

The formation of silver nanoparticles (prior to the cross-linking stage with borate ions) is confirmed by objective data, specifically surface plasmon resonance. It leads to the appearance of an absorption maximum in the UV spectrum. Silver nanoparticles typically exhibit a distinct absorption peak between 390 and 420 nm. According to Fig. 1, a broad absorption maximum at 428 nm indicates variations in particle size, shape, or composition. Most likely, the shift to the longer-wavelength region is due to deviations from the sphericity of the formed particles rather than an increase in their size [22].

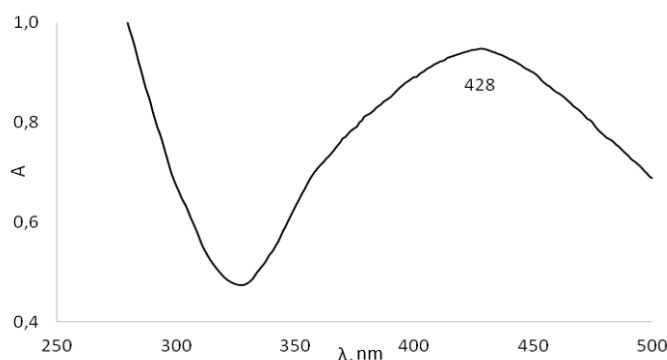


Fig. 1. UV spectrum of the guar gum solution with silver nanoparticles

For the powdered sample obtained after drying, an X-ray diffraction spectrum was recorded. The spectrum of the initial guar gum sample (Fig. 2) exhibits a bimodal amorphous halo with a distinct reflex at $2\theta = 20.5^\circ$. A similar spectrum is provided in the literature [23].

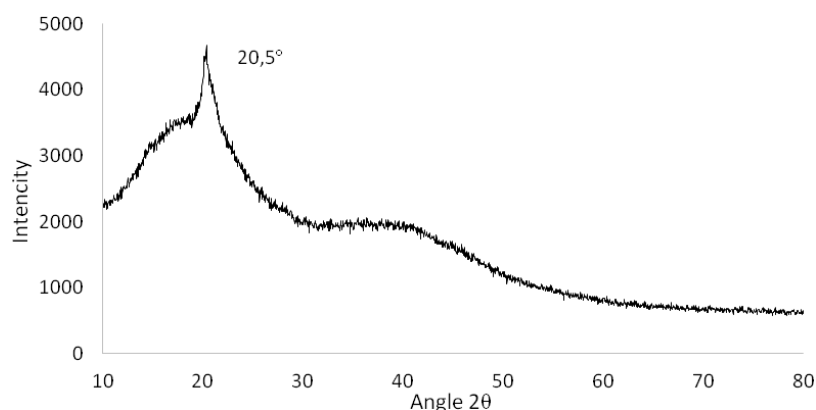


Fig. 2. Diffractogram of the initial guar gum

The spectrum of the polysaccharide (Fig. 3) containing silver nanoparticles confirms their presence in the sample. Thus, the distinct reflex at $2\theta = 39.3^\circ$ corresponds to the (111) plane of the face-centered cubic lattice. The reflex at $2\theta = 46.4^\circ$ corresponds to the (200) plane. The values are overestimated compared to the classical values (38.1° and 44.3° , respectively). However, as for the UV spectra, it can be explained by distortions of the crystal lattice caused by its incomplete formation and deviations from the ideal shape. The reflexes at $2\theta = 21.5^\circ$ and 23.8° are attributed to the crystalline structures of guar gum.

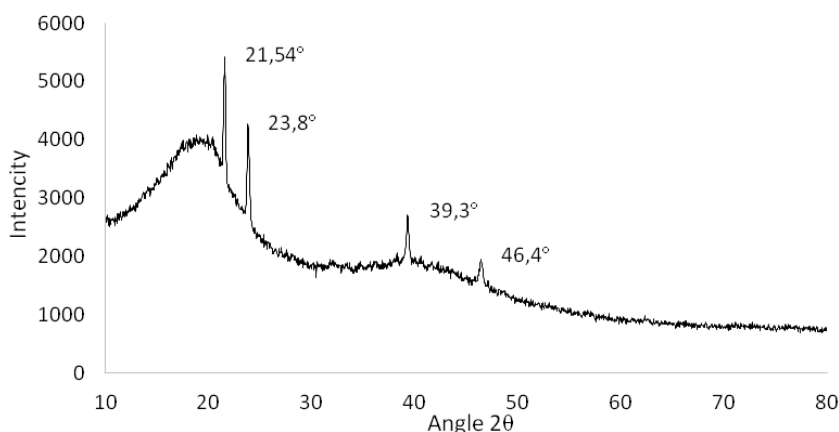


Fig. 3. Diffractogram of guar gum with silver nanoparticles

The IR spectrum of the gum with silver nanoparticles shows no significant differences from the spectrum of the initial guar gum. However, differences appear after treating the granules with a sodium tetraborate solution. In the IR spectra of polysaccharides, the most informative and sensitive to structural changes is the range from 1200 to 1000 cm^{-1} . It exhibits absorption bands at 1148 cm^{-1} (C–O stretching vibrations in the CH_2OH fragment), 1059 cm^{-1} (asymmetric $\text{C}_6\text{--O--C}_1$ stretching vibrations), and 1015 cm^{-1} ($\text{--CH}_2\text{--}$ twisting vibrations). When comparing the spectra of the gum before and after treatment with $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Fig. 4), a noticeable change in the intensity of the absorption bands in this range is observed. A shift to the longer-wavelength region occurs for the absorption bands at 1015 cm^{-1} (to 1030 cm^{-1}) and 1059 cm^{-1} (to 1070 cm^{-1}).

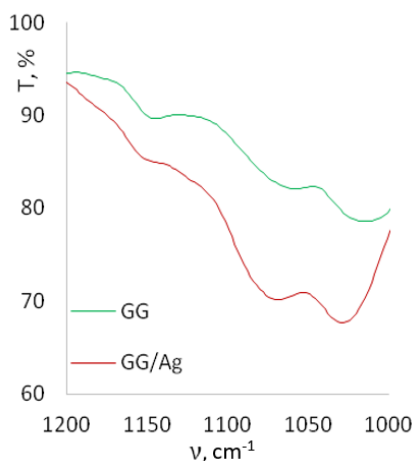


Fig. 4. IR spectra of the initial and modified gum

To catalyze, it was necessary to form special catalyst particles for their conveniently introduction into the reaction mixture, recovery, and reuse. Guar gum, while being a water-soluble polymer, is insoluble in a number of water-miscible solvents (ethanol, methanol, acetone). We utilised this property to obtain the subsequently convenient polymer granules to use them in catalytic reduction reactions. A solution of the polymer loaded with silver nanoparticles at various concentrations was introduced using a medical syringe into a beaker containing acetone; the spherical granules with a diameter of 2-4 mm rapidly were formed in the solution. A 1% gum solution proved to be the most convenient for the formation of isolated granules. In this case, individual granules resistant to agglomeration were formed. When using a 2% solution, the flow through the nozzle of the medical syringe was very slow, resulting in the formation of elongated particles. The structure of the formed granules was fixed by strong covalent intermolecular bonds formed by borate ions.

The obtained catalyst granules were used for the reduction of 4-nitrophenol. The reduction reaction of 4-nitrophenol is thermodynamically favorable. However, it proceeds very slowly in the absence of a catalyst. Without the addition of the catalyst, the optical density in the cuvette remains almost unchanged (Fig. 5).

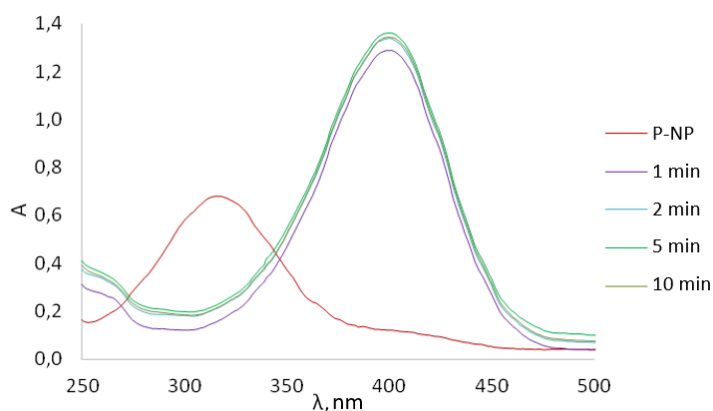


Fig. 5. UV spectra of 4-nitrophenol in the absence and presence of sodium borohydride

The initial spectrum of 4-nitrophenol is characterized by an absorption maximum at 316 nm. However, in the presence of sodium borohydride, a bathochromic shift occurs; the absorption maximum shifts to the 400 nm range. After the addition of sodium borohydride, a



gradual decrease in absorption at 400 nm and a corresponding increase in optical density at 300 nm are observed (Fig. 6). It is associated with an increase in the concentration of 4-aminophenol. During this process, hydrogen generated from NaBH_4 promotes solution mixing and removes air, preventing the oxidation of 4-aminophenol in air. However, the bubbles affect the accuracy of optical density measurements; in some cases, it makes them almost impossible.

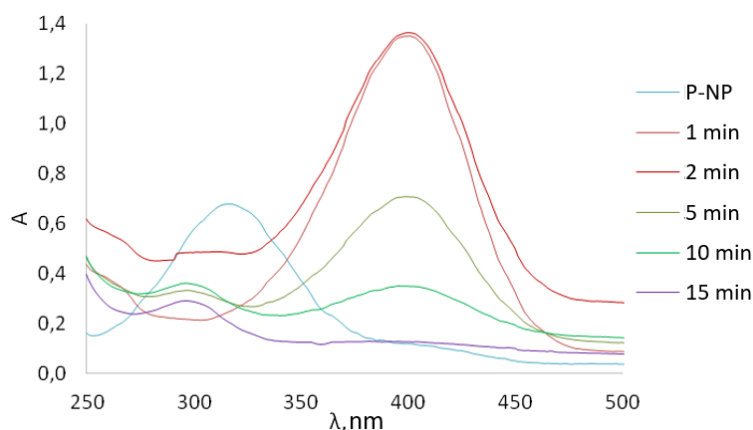


Fig. 6. UV spectra of 4-nitrophenol and its reduction products

Figs. 7 and 8 show the dependence of the optical density of 4-nitrophenol and 4-aminophenol for the borate-crosslinked catalyst at 400 and 300 nm. As a result, the reaction is completed within 15 minutes; it indicates the high efficiency of the catalyst used.

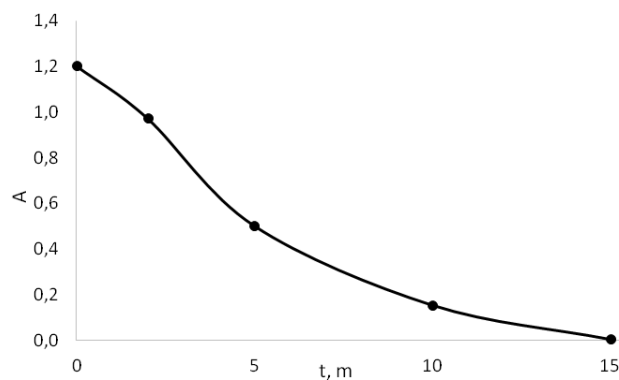


Fig. 7. Dependence of the optical density of 4-nitrophenol at 400 nm on the reduction time

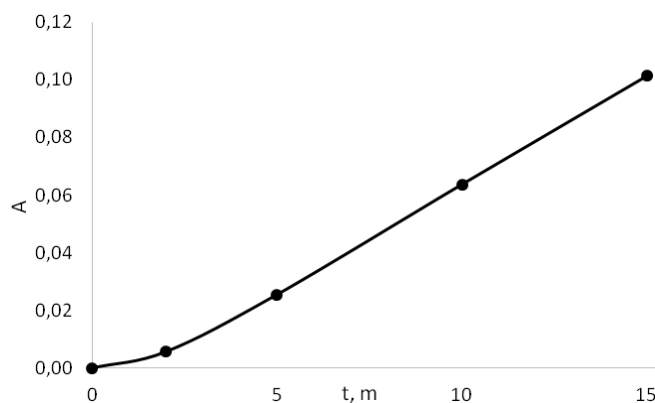


Fig. 8. Dependence of the optical density of 4-aminophenol at 300 nm on the reduction time



Conclusions

A silver nanocomposite on a matrix of the natural polysaccharide guar gum cross-linked with borate bridges was obtained. The silver nanoparticles were obtained through reduction of silver ions mediated by the functional groups of the polysaccharide. The formation of the nanocomposites was confirmed by UV and IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The synthesized polymer nanocomposite demonstrates catalytic activity in the sodium borohydride reduction of 4-nitrophenol at room temperature, with the reaction proceeding on a minute timescale.

Acknowledgements

The part of the research was conducted using the equipment of the Shared Research and Education Center of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

References

1. **Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N., Budko I.I.** Nanodispersed particles in catalysis: preparation and using in hydrogenation and reduction reactions (a review). *Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st.*, 2014, 7(134), 5-44. Available at: <https://www.vstu.ru/uploadiblok/files/izvestiya/archive/11/2014-07.pdf> (accessed 17.07.2025). (in Russian).
2. **Zhang K., Suh J.M., Choi J.-W., Jang H.W. Shokouhimehr M., Varma R.S.** Recent advances in the nanocatalyst-assisted NaBH₄ reduction of nitroaromatics in water. *ACS Omega*, 2019, 4(1), 483-495. DOI: 10.1021/acsomega.8b03051.
3. **Begum R., Rehan R., Farooqi Z.H., Butt Z., Ashraf S.** Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: past, present, and future. *J. Nanopart. Res.*, 2016, 18(8), 231. DOI: 10.1007/s11051-016-3536-5.
4. **Dong X.-Y., Gao Z.-W., Yang K.-F., Zhang W.-Q., Xu L.-W.** Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 2554-2574. DOI: 10.1039/C5CY00285K.
5. **Pradhan N., Pal A., Pal T.** Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2002, 196(2-3), 247-257. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)01040-8.
6. **Zhang W., Tan F., Wang W., Qiu X., Qiao X., Chen J.** Facile, template-free synthesis of silver nanodendrites with high catalytic activity for the reduction of p-nitrophenol. *J. Hazard. Mater.*, 2012, 217-218, 36-42. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.056.
7. **Sharma M., Sarma P.J., Goswami M.J., Bania K.K.** Metallogel templated synthesis and stabilization of silver-particles and its application in catalytic reduction of nitro-arene. *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, 490, 529-541. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.065.
8. **Shanmugaraj K., Campos C.H., Singh D.P., Gracia-Pinilla M.A., Díaz de Leon V., Aepuru R., Mangalaraja R.V.** Edge-site selective decoration of silver nanoparticles on TiO₂ nanosheets for the rapid catalytic reduction of nitroarenes. *J. Environm. Chem. Eng.*, 2024, 12(3), 112588. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112588.
9. **Chernikh M.V., Mikheeva N.N., Zaikovskii V.I., Mamontova G.V.** Influence of the Ag content on the activity of Ag/CeO₂ catalysts in the reduction of 4-nitrophenol at room temperature and atmospheric pressure. *Kinet. Catal.*, 2020, 61(5), 794-800. DOI: 10.1134/S002315842005002X.
10. **Begum R., Naseem Kh., Ahmed E., Sharif A., Farooqi Z.H.** Simultaneous catalytic reduction of nitroarenes using silver nanoparticles fabricated in poly(N-isopropylacrylamide-acrylic acid-acrylamide) microgels. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, 2016, 511, 17-26. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.09.076.
11. **Begum R., Farooqi Z.H., Abou A.H., Ahmed E., Sharif A., Xiao J.** Reduction of nitroarenes catalyzed by microgel-stabilized silver nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 2019, 377, 399-408. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.05.080.



12. **Naseem Kh., Begum R., Farooqi Z.H., Wu W., Irfan A.** Core-shell microgel stabilized silver nanoparticles for catalytic reduction of aryl nitro compounds. *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, e5742. DOI: 10.1002/aoc.5742.
13. **Liao G., Chen J., Zeng W., Yu Ch., Yi Ch., Xu Z.** Facile preparation of uniform nanocomposite spheres with loading silver nanoparticles on polystyrene-methyl acrylic acid spheres for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, 120(45), 25935–25944. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09356.
14. **Giri S., Das R., van der Westhuyzen Ch., Maity A.** An efficient selective reduction of nitroarenes catalyzed by reusable silver-adsorbed waste nanocomposite. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2017, 209, 669-678. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.03.033.
15. **Baran T.** Bio-synthesis and structural characterization of highly stable silver nanoparticles decorated on a sustainable bio-composite for catalytic reduction of nitroarenes. *J. Mol. Struct.*, 2019, 1182, 213-218. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.01.057.
16. **Sivagami M., Asharani I.V.** Catalytic reduction of nitroarenes by *Cucumis maderaspatanus* L. leaves extract mediated silver nanoparticles. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2023, 104981. DOI: 10.1016/j.jtice.2023.104981.
17. **Russo M., Armetta F., Riela S., Martino D.Ch., Lo Meo P., Noto R.** Silver nanoparticles stabilized by a polyaminocyclodextrin as catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds. *J. Molecular Cat. A.: Chem.*, 2015, 408, 250-261. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.07.031.
18. **Ahmad A., Roy Pr.Jh., Zhou Sh., Irfan A., Kanwal F., Begum R., Farooqi Z.H.** Fabrication of silver nanoparticles within chitosan based microgels for catalysis. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, 240, 124401. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124401.
19. **Zheng Y., Zhu Y., Tian G., Wang A.** *In situ* generation of silver nanoparticles within crosslinked 3D guar gum networks for catalytic reduction. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2015, 73, 39-44. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.11.007.
20. **Sundharaiya K., Kabilan M., Karuthamani M., Sathish G., Santha S., Muthuramalingam S., Jayakumar M.** Guar gum: A comprehensive review of its potential applications in pharmaceuticals, biomedicine, and the food industry. *Ann. Phytomed.*, 2025, 14(1), 187-198. DOI: 10.54085/ap.2025.14.1.18.
21. **Sharma G., Sharma Sh., Kumar A., Al-Muhtaseb A.H., Naushad M., Ghfar A.A., Mola G.T., Stadler F.J.** Guar gum and its composites as potential materials for diverse applications: A review. *Carbohydr. Polym.*, 2018, 199, 534-545. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.07.053.
22. **Petryayeva E., Krull U.J.** Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing. A review. *Anal. Chim. Acta.* 2011, 706(1), 8-24. DOI: 10.1016/j.aca.2011.08.020.
23. **Khan N., Kumar D., Kumar P.** Silver nanoparticles embedded guar gum/gelatin nanocomposite: Green synthesis, characterization and antibacterial activity. *Coll. Interface Sci. Commun.*, 2020, 35, 100242. DOI: 10.1016/j.colcom.2020.100242.

Received 22.07.2025

Approved 07.08.2025

Accepted 20.08.2025



SYNTHESIS OF SIMPLE ETHERS BASED ON β -DIHYDROXY FERROCENE DERIVATIVES

N.V. Andrievskaya¹, B.V. Poliakov¹, E.S. Alekseeva¹, V.V. Vlasov²

Natalia Vladimirovna Andrievskaya, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Boris Vladimirovich Polyakov**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Elizaveta Sergeevna Alekseeva**, Student; **Valery Vladimirovich Vlasov**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor

¹Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 660037, Russia, Krasnoyarsk region, Krasnoyarsk, 31, Prosp. im. gazety "Krasnoyarskii rabochii"; andrievskayanv@sibsau.ru

²Yaroslavl State Technical University, 150023, Russia, Yaroslavl, 88 Moskovsky pr.; vlasovvv@ystu.ru

Keywords:
ferrocene derivatives,
1-ferrocenyl-1,3-
butanediol, aliphatic
alcohols, sulfuric acid

Abstract. This paper demonstrates the feasibility of synthesizing simple ethers based on β -dihydroxy ferrocene derivatives. 1-Ferrocenyl-1,3-butanediol was used as the starting compound. The structures of the obtained compounds were confirmed by IR and ¹H NMR spectroscopy, as well as elemental analysis. The properties of the synthesized ferrocene derivatives were investigated.

For citation:

Andrievskaya N. V., Poliakov B. V., Alekseeva E. S., Vlasov V. V. Synthesis of simple ethers based on β -dihydroxy ferrocene derivatives // From Chemistry towards Technology Step-by-Step. 2025. Vol. 6, Iss. 3. P. 163-166. URL: <https://chemintech.ru/en/nauka/issue/6423/view>

Introduction

Ferrocene and its derivatives have found widespread application as modifiers and stabilizers for polymers, initiators, and activators for the vulcanization of rubber compounds, absorbers of various types of radiation including cosmic radiation. They are also implemented as regulators of combustion processes, polymer composites, and highly effective non-toxic pharmaceutical substances. Ferrocene compounds are used to control the combustion of solid rocket propellants; liquid ferrocene derivatives also act as plasticizers.

The broad range of applications for ferrocene derivatives determines the development of compounds with multiple active functional groups. Therefore, the introduction of substituents containing ether groups into the side chain of ferrocenyl derivatives is of particular interest. It gives a lot of opportunities for exploring practical uses of these compounds in various fields [1-9]. The most promising and debated areas of application for ferrocene derivatives with ether, alkyl, and complex substituents are polymer composites and solid propellant systems exhibiting good compatibility with each other [7, 9].



Main body

1-Ferrocenyl-1,3-butanediol was used as the starting compound. This compound can replace a hydrogen atom with metal atoms; its hydroxyl groups can be replaced with a wide range of alkyl and aryl substituents. Furthermore, it can form both simple and complex esters. It provides the opportunities for obtaining a multitude of new compounds and expands the scope of application for ferrocene derivatives. The synthesis of the new substances was conducted according to a methodology similar to presented in the literature [11]. Since ferrocene derivatives are tended to degradation of the organometallic core in the presence of weak acids and strong oxidizing agents, concentrated sulfuric acid was used as an agent to form a stable acidic environment and prevent a metallocene core from oxidizing.

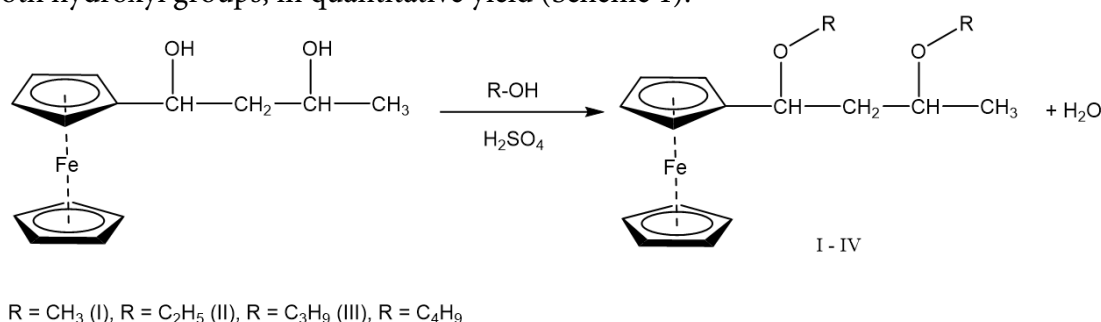
The presence of two hydroxyl groups in the side chain allows obtaining of ferrocene simple ethers via the reaction of 1-ferrocenyl-1,3-butanediol with aliphatic alcohols. The esters have a modifying effect on various oxidation-reduction processes and systems. The reaction between these compounds can proceed at both hydroxyl groups with the formation a mono- α - and γ -substituted product, and a di- α - and γ -substituted product.

To catalyze the process of simple ethers preparation, an acidic medium is required. Concentrated sulfuric acid was chosen as the catalyst.

Since the reaction can proceed at both hydroxyl groups, the formation of compounds at either the α - or γ -positions is possible. However, the hydroxyl group at the α -position of the ferrocenyl substituent is more sterically hindered compared to the γ -hydroxyl group. Therefore, the formation of 1-ferrocenyl-1-hydroxy-3-alkoxybutane becomes more probable. Furthermore, the γ -hydroxyl group exhibits greater reactivity due to the lesser inductive influence of the methyl substituent compared to the inductive effect exerted by the ferrocenyl moiety on the α -hydroxyl group.

Trace amounts of monosubstituted ferrocenyl alcohols, both α - and γ -substituted, were detected as byproducts of exhaustive substitution. Increasing the reaction time and temperature decreases the yield of the target product due to the cleavage of ether groups.

The reaction of 1-ferrocenyl-1,3-butanediol with aliphatic alcohols in the presence of sulfuric acid for 3 hours yields aliphatic ethers (I–IV), which are the products of the substitution of both hydroxyl groups, in quantitative yield (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of 1-ferrocenyl-1,3-butanediol esters

The reaction progress and purity of the obtained compounds were monitored by TLC on Silufol plates (Czechoslovakia) using toluene:ethyl acetate (1:1) as the eluent, with detection by exposure to metallic iodine vapors. For column chromatography, Silicagel L 100/200 (Chemapol)



was used. IR spectra were recorded on a SPECORD 75IR spectrophotometer in the range of 4000–400 cm^{-1} as a film on KBr lenses. ^1H NMR spectra were acquired on a Bruker Avance III spectrometer (600 MHz) using TMS as an internal standard and CDCl_3 as the solvent. Elemental analysis was performed on a Vario EL III CHN analyzer. We determined melting temperatures in open capillaries on a PTP instrument (TU25-11-1144-76).

Conclusions

Aliphatic ethers of 1-ferrocenyl-1,3-alkoxybutanes have been synthesized. A series of simple ethers of 1-ferrocenyl-1,3-butanediol with linear aliphatic alcohols was obtained. The reaction with the aliphatic alcohol proceeds at both hydroxyl groups of 1-ferrocenyl-1,3-butanediol. The conditions for the reaction between 1-ferrocenyl-1,3-butanediol and aliphatic alcohols were determined. Increasing the size of the alkyl substituent in the aliphatic alcohol decreases its reactivity and the product yield.

Experimental part

1-Ferrocenyl-1,3-dimethoxybutane (I)

3.33 g (0.012 mol) of 1-ferrocenyl-1,3-butanediol was dissolved in 83.24 ml (2.6 mol) of methanol. With stirring, 21.44 ml (0.12 mol) of concentrated (96%) sulfuric acid was added. The reaction was conducted at 75 °C for 2 h. After the hold time, the mixture was poured into ice and neutralized with aqueous ammonia. The residue was extracted with toluene. The product was purified by column chromatography on silica gel using ethyl acetate as the eluent. Yield is 3 g (81.74 %). $T_{\text{melt}} = 180$ °C; black crystalline solid. IR-spectrum, cm^{-1} 2970, 1170, 1240, 1040, 1360, 1280, 1010, 870. Found, % C 62.9, H 6.9. Calculated, % C 63.6, H 7.3. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 4.10-4.30 m (9H, Fs), 3.30-3.48 m (8H, 2OCH, OCH₃), 2.50-3.86 m (8H, OCH₂), 1.80-1.86 m (2H, CHCH₂CH), 1.18-1.24 m (3H, CH₃).

1-Ferrocenyl-1,3-diethoxybutane (II)

5 g (0.018 mol) of 1-ferrocenyl-1,3-butanediol was dissolved in 62.5 ml (1.36 mol) of ethanol. With stirring, 16.1 ml (0.089 mol) of concentrated (96%) sulfuric acid was added. The reaction was conducted at 85 °C for 3 h. After the hold time, the mixture was poured into ice and neutralized with aqueous ammonia. The residue was extracted with toluene. The product was purified by column chromatography on silica gel using ethyl acetate as the eluent. Yield is 4.1 g (68.3%). $T_{\text{melt}} = 147$ °C; black-brown crystalline solid. IR-spectrum, cm^{-1} 2900, 1080, 1140, 1290, 1330, 1285, 1100, 1020, 800. Found, % C 65.1, H 7.2. Calculated, % C 65.5, H 7.9. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 4.07-4.31 m (9H, Fc), 3.30-4.48 m (6H, 2OCH, OCH₂), 1.86 m (2H, CHCH₂CH), 1.18-1.24 m (9H, CH₃).

1-ferrocenyl-1,3-dipropoxybutane (III)

5 g (0.018 mol) of 1-ferrocenyl-1,3-butanediol was dissolved in 62.5 ml (1.04 mol) of propyl alcohol. With stirring, 16.1 ml (0.089 mol) of concentrated (96%) sulfuric acid was added. The reaction was conducted at 85 °C for 3 h.

After the hold time, the mixture was poured into ice and neutralized with aqueous ammonia. The residue was extracted with toluene. The product was purified by column chromatography on silica gel using ethyl acetate as the eluent. Yield is 5.2 g (80%). $T_{\text{melt}} = 154$ °C;



black crystalline solid. IR-spectrum, cm^{-1} 2880, 1080, 1210, 1180, 1390, 1280, 1030, 1090, 780. Found, % C 66.4, H 8.1. Calculated, % C 67.04 H 8.38. NMR spectrum ^1H , δ , ppm: 4.10-4.30 m (9H, Fs), 3.30-4.48 m (6H, 2OCH, OCH₂), 1.86 m (2H, CHCH₂CH), 0.99-1.50 m (13H, CH₂-CH₃, CH₃).

1-Ferrocenyl-1,3-dibutoxybutane (IV)

1.6 g (0.006 mol) of 1-ferrocenyl-1,3-butanediol was dissolved in 30 ml (0.4 mol) of *n*-butyl alcohol. With stirring and cooling, 7.2 ml (0.039 mol) of concentrated (96%) sulfuric acid was added. The reaction was conducted at 85 °C for 3 h. After the hold time, the mixture was poured into ice and neutralized with aqueous ammonia. The residue was extracted with *m*-xylene. The product was purified by column chromatography on silica gel using ethyl acetate as the eluent. Yield is 1.7 g (73.9%). $T_{\text{melt}} = 125$ °C; black crystalline solid. IR-spectrum, cm^{-1} 2940, 1070, 1150, 1290, 1390, 1200, 1100, 1000, 900. Found, % C 67.9, H 8.3. Calculated, % C 68.4 H 8.8. NMR spectrum ^1H , δ , ppm.: 4.05-4.31 m (9H, Fc), 3.30-3.48 m (6H, 2OCH, OCH₂), 0.96-1.44 m (17H, 2CH₂CH₂CH₃, CH₃).

References

1. Nesmeyanov A.N., Perevalova E.G., Tsiskaridze T.T. *Izd. AN SSSR, Ser. khim.* 1966, 2209. (In Russian).
2. Timker A.J., George M.H., Barrie J.A. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 2005.
3. Zhang H-y., Lei J., Chen Y-y., Lin L., Wu Q-a., Zang H-q. Syntheses and characterization of the N,N'-bis(ferroceneylmethylene)ethylenediamine Schiff base and its transition metal complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-org. chem.* 2001, 31(6), 1053-1061. DOI: 10.1081/SIM-100105261.
4. Denisov M.S., Pavlogradskaya L.V., Glushkov V.A. Synthesis of biologically active substances with ferrocene and vanillin fragments (literature review). *Vestnik PGNIU. Khimiya*, 2017, 7(4), 429-457. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-429-457 (In Russian).
5. Potkin V.I., Dikuser E.A., Kletskov A.V., Petkevich S.K., Semenova E.A., Levkovskaya G.G., Zolotar R.M. Synthesis of esters of metallocene alcohols and 4,5-dichloroisothiazole-3-carboxylic and 5-arylisoxazole-3-carboxylic acids. *ZhOKh*, 2016, 86(2), 310-316 (In Russian).
6. Gurova D.A., Sorin E.S., Novikov G.F. Photoinduced processes in the ferrocene+cyanate-ether system. *VMS. Seriya B*, 2022, 64(4), 304-310. DOI: 10.31857/S2308113922700115 (In Russian).
7. Sinditsky V.P., Cherny A.N., Marchenkov D.A. The mechanism of burnig catalysis by ferrocene derivatives. 2. Burning of fuels based on ammonium perchlorate with ferrocene derivatives. *FGV*, 2014, 50(2), 40-50 (In Russian).
8. Zakharova O.V., Golounin A.V. Iron-containing additives for automobile fuel. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii*, 2010, (7), 172-174 (In Russian).
9. Ushakov V.A., Nevzorov D.I., Kopytin A.V., Lalaian V.M. Flammability and smoke-forming ability of polymer materials containing ferrocene derivatives. *Pozharovzryvoopasnost' veshchestv i materialov*, 2014, 23(7), 27-35 (In Russian).
10. Minnahmetov T.Sh., Andrievskaya N.V., Polyakov B.V. Production of glycidyl esters based on β -dihydroxyl derivatives of ferrocene. *ZhOKh*, 2015, 85(3), 525-526 (In Russian).
11. Weigand K., Hilgetag G. Experimental methods of organic chemistry. M.: Khimiya. 1968. 944 (In Russian).

Received 18.07.2025

Approved 21.08.2025

Accepted 16.09.2025



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 6, ВЫПУСК 3, 2025