

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2023. Т. 59, № 2

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2023. Т. 59, № 2

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 390 от 18.05.2009 г.

*Журнал входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь
для опубликования результатов диссертационных исследований,
включен в международную базу данных Scopus и базу данных
Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

Главный редактор

Сергей Александрович Усанов – Институт биоорганической химии Национальной академии наук
Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия

- А. В. Бильдюкевич** (*заместитель главного редактора*) – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- Н. П. Крутько** (*заместитель главного редактора*) – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- Я. В. Рощина** (*ведущий редактор журнала*) – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь
- В. Е. Агабеков** – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- М. А. Богдасаров** – Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь

И. В. Войтов – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. И. Иванец – Министерство образования Республики Беларусь, Минск, Беларусь
Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. И. Кузьменков – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Ф. А. Лахвич – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. В. Янцевич – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционный совет

В. Балтрунас – Центр исследований природы Литвы Института геологии и географии, Вильнюс, Литва
П. Драшар – Пражский университет химии и технологии, Прага, Чехия
Л. Маркс – Варшавский университет, Варшава, Польша
В. Н. Пармон – Сибирское отделение Российской академии наук, Россия
В. Я. Прушак – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь
А. В. Рогачев – Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Беларусь
Чжао Лян – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

Адрес редакции:

ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: + 375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Сайт: vestichem.belnauka.by

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.

Серия химических наук. 2023. Том 59, № 2.

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Роцина*

Компьютерная вёрстка *Н. И. Кацуба*

Подписано в печать 10.05.2023. Выход в свет 29.05.2023. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 52 экз. Заказ 89.

Цена: индивидуальная подписка – 12,66 руб., ведомственная подписка – 29,74 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220084, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2023

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2023, vol. 59, no. 2

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information
of the Republic of Belarus in the State Registry of Mass Media, reg. no. 390

*The Journal is included in the List of Journals for Publication of the Results
of Dissertation Research in the Republic of Belarus, of the international Scopus Database
and in the Database of Russian Scientific Citation Index (RSCI)*

Editor-in-Chief

Sergey A. Usanov – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus

Editorial board

- Alexandr V. Bilydukevich** (*Associate Editor-in-Chief*) – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
- Nikolay P. Krutko** (*Associate Editor-in-Chief*) – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
- Yanina V. Roshchina** (*Lead Editor*) – Publishing House “Belaruskaya Navuka”, Minsk, Belarus
- Vladimir E. Agabekov** – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
- Maksim A. Bogdasarov** – Brest State A. S. Pushkin University, Brest, Belarus
- Igor V. Voitov** – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
- Andrei I. Ivanets** – Ministry of Education of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
- Elena N. Kalinichenko** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
- Mikhail I. Kuzmenkov** – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
- Anatoly I. Kulak** – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
- Fyodor A. Lakhvich** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
- Vladimir G. Levashkevich** – Department of Chemistry and Earth Science of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
- Vladimir I. Potkin** – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Dmitry V. Sviridov – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Vladimir A. Khripach – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vadim V. Shmanai – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Aleksey V. Yantsevich – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus

Editorial Council

Baltrunas Valentinas – Lithuanian Nature Research Center of the Institute of Geology and Geography, Vilnius, Lithuania
Pavel Drasar – Prague University of Chemistry and Technology, Prague, Czechia
Leszek Marks – University of Warsaw, Warszawa, Poland
Valentin N. Parmon – Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
Victor Ya. Prushak – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus
Alexander V. Rogachev – Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
Zhao Liang – Henan Academy of Sciences, Henan, China

Address of the Editorial Office:
1, Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: + 375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Website: vestichem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.

Chemical series, 2023, vol. 59, no. 2.

Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *Ya. V. Roshchina*
Computer imposition *N. I. Kashuba*

It is sent of the press 10.05.2023. Appearance 29.05.2023. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher's signatures 11,3. Circulation 52 copies. Order 89.
Price: individual subscription – 12,66 byn., departmental subscription – 29,74 byn.

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya Navuka".
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions
no. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press no. 02330/455 dated December 30, 2013.
Address: F. Scorina Str., 40, 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2023

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

- Усенко А. Е., Харламова И. М., Махнач Л. В., Паньков В. В., Коробко Е. В.** Мобильный кислород в слоистых никелатах перовскитного типа..... 95
- Зульфугарова С. М., Азимова Г. Р., Алескерова З. Ф., Гусейнли Г. М., Тагиев Д. Б.** Каталитическая активность Co, Cu, Mn оксидных катализаторов, полученных золь-гель методом с горением, в реакции низкотемпературного окисления оксида углерода..... 105

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

- Воробьёв А. Д., Буча С. В., Воробьёва Е. В., Крутько Н. П., Липай Ю. В., Астахова М. А.** Получение сополимеров терпенов с метакриловой кислотой и их влияние на устойчивость неорганических дисперсий в присутствии катионных поверхностно-активных веществ 115
- Кузнецова Т. Ф., Копыш Е. А., Кульбицкая Л. В., Жумаева Д. Ж., Иванец А. И.** Текстуальные свойства упорядоченного нанопористого кремнезема, синтезированного на мезогенном темплате..... 125

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

- Полоневич А. Г., Лещев С. М., Булгакова О. А., Бельшева Л. Л.** Экстракция амитраза и его метаболитов органическими растворителями 139

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Хорецкий М. С., Фролова Н. С., Шкуматов В. М.** Липофильность BODIPY флуорофоров и их распределение в системе октанол-1–вода 150

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

- Лукша О. В., Крутько Н. П., Чернецкая В. М.** Реологические свойства и групповой химический состав окисленного битума в присутствии волокнистых материалов различной структуры 162
- Баранцева С. Е., Климош Ю. А., Поспелов А. В., Азаренко И. М., Курилович М. А.** Глауконит-содержащая вскрышная порода – перспективное сырье для синтеза стекол различного назначения..... 169

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

- Usenka A. E., Kharlamova I. M., Makhnach L. V., Pankov V. V., Korobko E. V.** Mobile oxygen in layered nickelates of perovskite type..... 95
- Zulfugarova S. M., Azimova G. R., Aleskerova Z. F., Guseinli G. M., Tagiev D. B.** Catalytic activity of Co, Cu and Mn oxide catalysts synthesized by the sol-gel combustion method in the low-temperature oxidation of carbon oxide..... 105

COLLOID CHEMISTRY

- Vorobiev A. D., Bucha S. V., Vorobieva E. V., Krutko N. P., Lipai Yu. V., Astakhova M. A.** Synthesis of terpene–methacrylic acid copolymers and their effect on the stability of inorganic dispersions in the presence of cationic surfactants..... 115
- Kouznetsova T. F., Kopysh E. A., Kulbitskaya L. V., Jumaeva D. J., Ivanets A. I.** Textural properties of ordered nanoporous silica synthesized on mesogenic template 125

ANALYTICAL CHEMISTRY

- Polonevich A. G., Leschev S. M., Bulhakava V. A., Belyshava L. L.** Extraction of amitraz and its metabolites with organic solvents 139

BIOORGANIC CHEMISTRY

- Horetski M. S., Frolova N. S., Shkumatov V. M.** Lipophilicity of BODIPY fluorophores and their distribution in 1-octanol–water system 150

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

- Luksha O. V., Krut'ko N. P., Chernetskaya V. M.** Rheological properties and group chemical composition of oxidized bitumen in the presence of fibrous materials of various structures..... 162
- Barantseva S. E., Klimosh Yu. A., Pospelov A. V., Azarenko I. M., Kurilovich M. A.** Glauconite-containing overburden is a promising raw material for the synthesis of glasses for various purposes..... 169

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRYУДК 544.22+544.16
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-95-104>Поступила в редакцию 25.01.2023
Received 25.01.2023**А. Е. Усенко¹, И. М. Харламова², Л. В. Махнач¹, В. В. Паньков¹, Е. В. Коробко²**¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь**МОБИЛЬНЫЙ КИСЛОРОД В СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТАХ
ПЕРОВСКИТНОГО ТИПА**

Аннотация. Проведено исследование влияния различных видов мобильного кислорода на структуру и электропроводящие свойства никелатов перовскитного типа. Методом твердофазного синтеза получены никелаты $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$. Фазовый состав определяли методом РФА. Кислородосодержание образцов уточняли йодометрическим методом. Процессы сорбции–десорбции кислорода изучали методом твердотельной кислородной кулонометрии. Электропроводящие свойства исследовали на постоянном токе четырехзондовым методом. При помощи кулонометрического метода найдено три вида междуузельного мобильного кислорода и один узловой в слоистых никелатах перовскитного типа со структурами *P/RS* и *2P/RS*. Эти четыре вида мобильного кислорода различаются энергией связи с кристаллической решеткой и кристаллографическими позициями. Протекающие процессы десорбции–сорбции различных видов мобильного кислорода оказывают разное влияние на термическое расширение параметров кристаллической ячейки. Наибольшие отклонения вызывает узловой мобильный кислород, находящийся в вершинах кислородных октаэдров. Данный кислород существенно меняет вид кривых температурной зависимости удельного сопротивления. Междуузельный мобильный кислород таких аномалий не вызывает.

Ключевые слова: никелаты, твердофазный синтез, междуузельный мобильный кислород, кулонометрия, электросопротивление, термическое расширение, энергия связи

Для цитирования. Мобильный кислород в слоистых никелатах перовскитного типа / А. Е. Усенко [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 95–104. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-95-104>

A. E. Usenka¹, I. M. Kharlamova², L. V. Makhnach¹, V. V. Pankov¹, E. V. Korobko²¹Belarusian State University, Minsk, Belarus²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus**MOBILE OXYGEN IN LAYERED NICKELATES OF PEROVSKITE TYPE**

Abstract. The influence of the different types of oxygen on the structure and electrical conductivity of the perovskite-type nickelates were investigated. The nickelates $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$ were synthesised using the solid-state reaction route. Phase composition was determined by X-ray powder diffraction analysis. The iodometric titration technique was used to specify the oxygen content of the powders. Oxygen desorption and absorption, including oxygen index variation, were investigated by oxygen solid electrolyte coulometry (OSEC). Electroconductive properties of samples were studied by a standard DC four-point method. Utilizing OSEC technique, three mobile and one regular type of oxygen were observed in the perovskite layered nickelates with *P/RS* and *2P/RS* structure. These four types of mobile oxygen differ in the binding energy to the crystal lattice and crystallographic positions. The desorption-sorption processes of various types of mobile oxygen have different effects on the thermal expansion of crystal lattice parameters. The regular oxygen, occupying the apex of octahedron, affects the lattice parameters most prominently. This type of oxygen changes the character of the temperature dependence of specific resistivity sufficiently. Interstitial oxygen does not yield such anomalies.

Keywords: nickelates, solid state reactions, interstitial mobile oxygen, coulometry, electrical resistivity, thermal expansion, binding energy

For citation. Usenka A. E., Kharlamova I. M., Makhnach L. V., Pankov V. V., Korobko E. V. Mobile oxygen in layered nickelates of perovskite-type. *Vestsi Natsyynal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 2, pp. 95–104 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-95-104>

Введение. Никелаты перовскитного типа содержат мобильный кислород, который выделяется в окружающую атмосферу при нагревании образцов и поглощается при их охлаждении. Мобильность данного кислорода обусловлена изменением степени окисления ионов никеля при термообработках никелатов. В работах [1, 2] показано, что в твердых растворах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4\pm\delta}$ имеется мобильный кислород двух видов, отличающийся между собой энергией связи с кристаллической решеткой. Составы с $0 \leq x \leq 0,3$ начинают выделять O_2 с достижением температур приблизительно 300°C , о чем свидетельствует минимум на кулонометрических кривых. На аналогичных кривых составов $1,0 \leq x \leq 1,4$ такой минимум проявляется при более высоких температурах. В недавно синтезированных оксидах $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$ [3] и $\text{Sr}_3\text{GaNiO}_{7-\delta}$ мы зафиксировали третий тип мобильного кислорода, который по энергии связи с кристаллической решеткой находится между первым и вторым. Мобильный кислород оказывает существенное влияние на транспортные свойства оксида. К примеру, по электропроводящим свойствам купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ может меняться от изолятора до сверхпроводника в зависимости от концентрации этого кислорода. Однако роль мобильного кислорода в возникновении сверхпроводимости в оксидных сверхпроводниках до сих пор не раскрыта. Только в некоторых работах рассматриваются процессы температурной сорбции–десорбции кислорода в никелатах [4–6].

Цель данной работы – исследование влияния различных видов мобильного кислорода на структуру и электропроводящие свойства никелатов.

Экспериментальная часть. Образцы для исследований готовили методами твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали азотнокислые соли металлов: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Синтез проводили в 3 стадии с промежуточными перетиранием смесей: 1-я стадия – упаривание водных растворов нитратов, разложение солей с нагреванием до 800°C , 2-я – образование промежуточных соединений ($1100\text{--}1150^\circ\text{C}$), 3-я – образование конечных фаз ($1200\text{--}1300^\circ\text{C}$). Реакции первой стадии протекали на воздухе, второй и третьей – на воздухе либо в токе кислорода.

Фазовый состав оксидов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Дифракционную картину порошкообразных образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре HZG4A (CarlZeiss, Jena) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni фильтр). Экспериментальные данные получены при следующих условиях: приемная щель $0,22$ мм, щель Соллера на первичном пучке, ток и напряжение на трубке 30 мА и 40 кВ соответственно. Регистрация осуществлена в пошаговом режиме в области углов рассеяния $8,5^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ с шагом $0,02$ при времени счета в точке 15 с. Индексирование дифракционных картин полученных образцов выполнено с использованием программы TREOR 90 и уточнением по методу Ритвельда [7, 8].

Кислородосодержание образцов уточняли йодометрическим методом [9]. Процессы сорбции–десорбции кислорода изучали методом твердотельной кислородной кулонометрии. Метод кулонометрии основывается на подсчете количества электронов, прошедших через электрохимическую ячейку в ходе электрохимической реакции, из чего далее определяется масса прореагировавшего вещества. Благодаря количественному соотношению между количеством электричества и перенесенной массой (закон Фарадея) этот метод не требует калибровки в отличие от спектроскопии, рентгенографии и нейтронографии, а также и от гравиметрии, так как позволяет измерять кислородный обмен даже в том случае, если термическая обработка образца сопровождается изменением массы других его компонентов (десорбция газа или воды). Кулонометрические исследования проводили с помощью измерительной системы OXYLYT (Германия).

Электропроводящие свойства изучали на постоянном токе четырехзондовым методом. В измерительном модуле использовали платиновые зонды. Скорость изменения температуры при записи температурной зависимости удельного электросопротивления (ρ) составляла $2,6^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты и их обсуждение. Были синтезированы для исследований никелаты $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$. РФА подтвердил, что данные оксиды закристаллизовались в структуре P/RS (типа K_2NiF_4), где слой перовскита (P) чередуется со слоем каменной соли (RS). В соединениях $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{GaNiO}_{7-\delta}$ установлена тетрагональная структура $2P/RS$ (типа $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), в которой между слоями каменной соли располагаются два слоя перовскита. С помощью йодометрического анализа обнаружен большой дефицит кислорода в этих соединениях (δ составлял $1\text{--}1,05$). Подробное обсуждение свойств $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$ изложено в работе [3]. Кроме названных

в работе были использованы никелаты неодима–стронция $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, а также $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Gd}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4+\delta}$, полученные ранее вышеописанным методом.

На рис. 1 приведены кулонометрические кривые тока титрования, характеризующие процессы десорбции кислорода образцов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (a), $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$ (b) и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$ (c) при нагревании в токе аргона с остаточным парциальным давлением кислорода 49 Па.

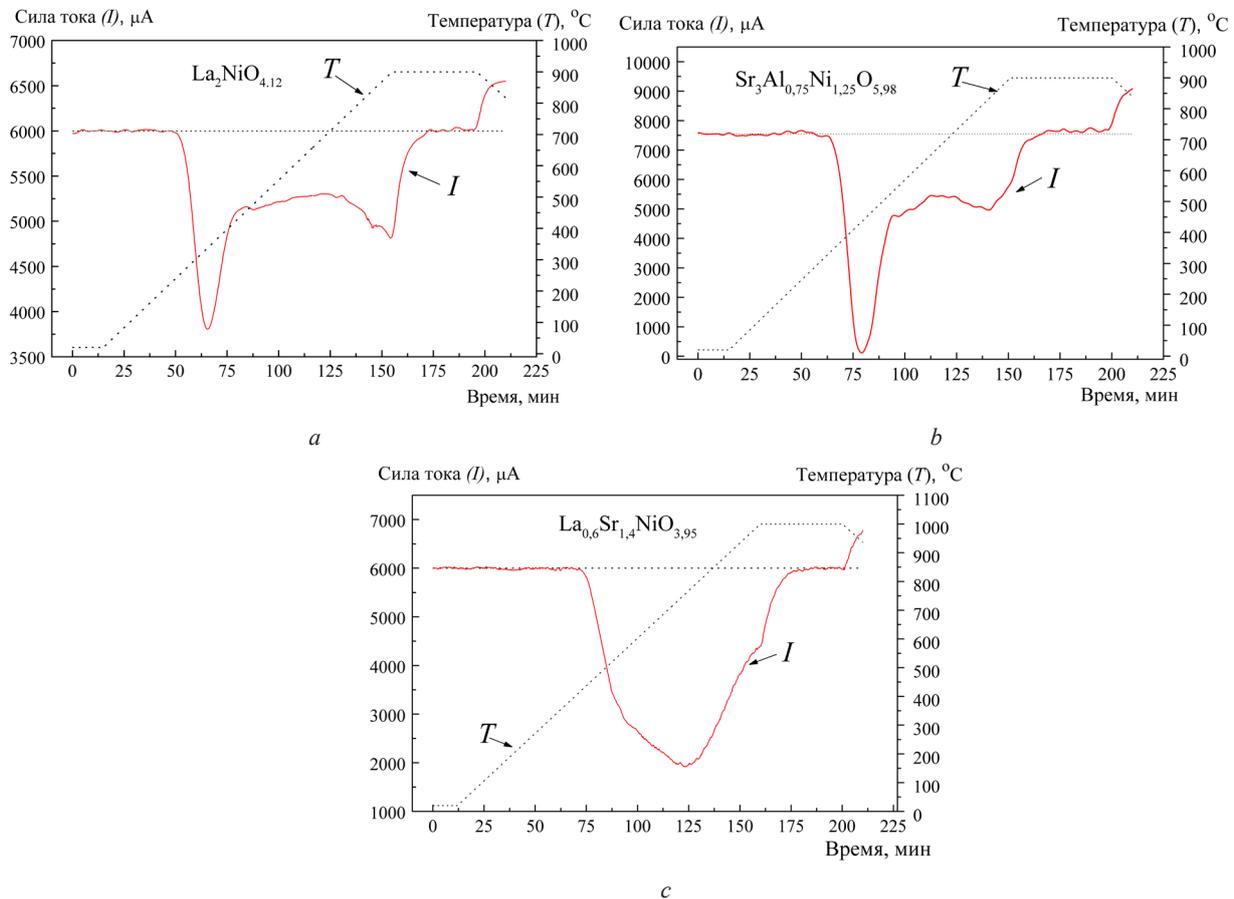


Рис. 1. Кулонометрические кривые тока титрования образцов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (a), $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$ (b) и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$ (c) в цикле нагрев–охлаждение 20–850(1000)–20 °С в токе Ar, $P(\text{O}_2) = 49$ Па

Fig. 1. Coulometric titration curves of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (a), $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$ (b), $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$ (c) in a temperature cycle 20–850(1000)–20 °С in Ar flow $P(\text{O}_2) = 49$ Pa

На рис. 2 записаны кривые изменения параметров a и c тетрагональных ячеек перечисленных выше никелатов при нагревании образцов до температур 800–900 °С на воздухе.

Рис. 3 характеризует температурную зависимость удельного электросопротивления образцов исследуемых составов на воздухе и в токе кислорода. Сравним приведенные данные для различных образцов.

$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (синтезирован на воздухе). Начало десорбции кислорода наблюдается примерно при температуре 240 °С, минимум на кулонометрической кривой титрования зафиксирован в области 340 °С (рис. 1, a). Десорбция кислорода не оказывает существенного влияния на термическое расширение параметров a и c . Прямолинейный ход зависимостей $a(T)$ и $c(T)$ сохраняется во всем температурном интервале исследования (рис. 2, a). Аномальные максимумы (минимумы) на кривых температурной зависимости удельного электросопротивления не наблюдаются (рис. 3, a). Первый цикл нагревание–охлаждение зависимости $\rho(T)$ записан на воздухе, линии нагревания и охлаждения практически совпадают. В интервале температур от комнатной до около 340 °С зависимость $\rho(T)$ носит полупроводниковый характер, выше 340 °С – металлический, что согласуется с данными [10]. Кривые $\rho(T)$ второго цикла получены в кислороде. Линия нагревания второго цикла совпадает с линиями первого до температуры приблизительно 320 °С,

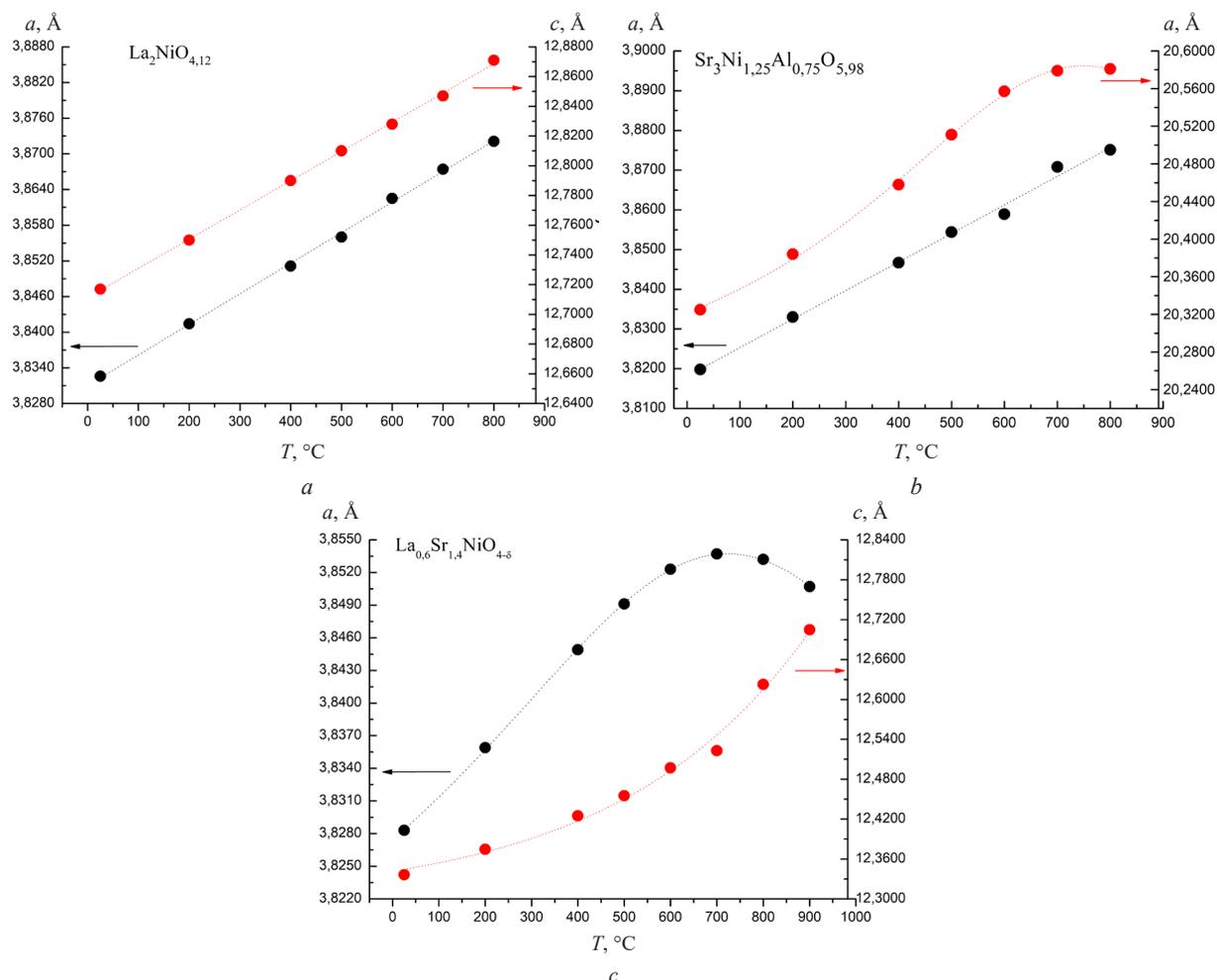


Рис. 2. Зависимость параметров решетки a и c образцов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (a), $\text{Sr}_3\text{Al}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_{7-\delta}$ (b) и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{NiO}_{4-\delta}$ (c) от температуры нагрева

Fig. 2. Temperature dependence of lattice parameters (a and c) of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (a), $\text{Sr}_3\text{Al}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_{7-\delta}$ (b), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{NiO}_{4-\delta}$ (c)

затем она идет несколько ниже. Известным фактом является то, что с увеличением δ проводимость образца возрастает, с уменьшением – растет электросопротивление. Кислородная атмосфера (атмосфера с большим парциальным давлением O_2) «притормаживает» процесс выделения O_2 из образца, поэтому при $T > 320$ °C ρ растет чуть медленнее. Кроме того, как показали эксперименты, образец, полученный на воздухе, может насыщаться кислородом в токе O_2 в области температур 320–450 °C. После обжига образца при этих температурах в токе O_2 значение его δ несколько возрастает. С учетом всех этих обстоятельств кривая охлаждения $\rho(T)$ второго цикла (в O_2) лежит немного ниже аналогичной кривой первого цикла.

$\text{Sr}_3\text{Al}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_{7-\delta}$ (синтезирован в токе O_2). Начало выделения кислорода происходит примерно при температуре 320 °C, минимум на кривой титрования наблюдается при 430 °C (рис. 1, b). В области десорбции O_2 прямолинейный ход термического расширения параметра a почти не меняется, а зависимость $c(T)$ искривляется сначала в сторону увеличения значений в температурном интервале около 400–600 °C, затем – в сторону уменьшения (при $T > 600$ °C) (рис. 2, b). Температурная зависимость удельного электросопротивления внешне подобна на аналогичную зависимость предыдущего образца (рис. 3, b). До температур около 400–420 °C $\rho(T)$ образца проявляет полупроводниковый характер проводимости, выше этих температур – слабо-металлический. В первом цикле, записанном в токе кислорода, кривые нагрева и охлаждения практически совпадают. Во втором – на воздухе кривая нагрева в области десорбции кислорода резко увеличивает угол наклона к оси температур, что свидетельствует о больших потерях

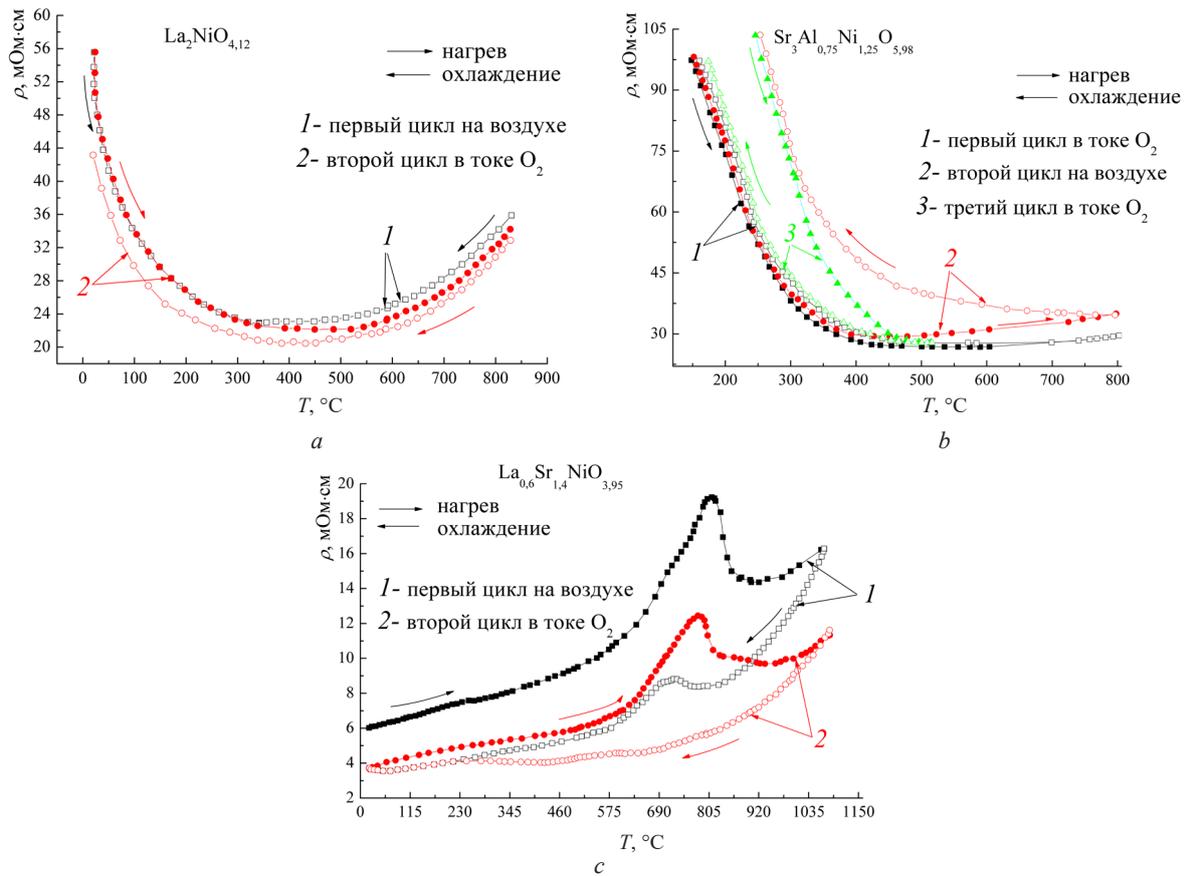


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (a), $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$ (b) и $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$ (c) на воздухе и в токе кислорода

Fig. 3. Temperature dependence of specific electrical resistivity ρ of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (a), $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$ (b), $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$ (c) heated in air and oxygen flow

O_2 образцом на воздухе, чем в кислороде в этой области. С охлаждением на воздухе исходное кислородное содержание образца не восстанавливается, и его кривая $\rho(T)$ идет заметно выше. Восстановление исходного кислородного индекса происходит в третьем цикле (в токе O_2). Линия нагревания $\rho(T)$ резко падает в температурном интервале около $320\text{--}420\text{ }^\circ\text{C}$ до кривой нагревания первого цикла. Следовательно, данный температурный интервал можно рассматривать, как и в предыдущем случае, областью насыщения алюмоникелата кислородом. Кривая охлаждения в третьем цикле (в O_2) совпадает с такой же кривой первого цикла.

$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$ (синтезирован в токе O_2). Некоторые результаты по термоциклированию образцов данного состава изложены в [11]. Из рис. 1, с следует, что кислород начинает выделяться из образцов при температуре $420\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$. Минимум на кривой титрования проявляется в области $750\text{ }^\circ\text{C}$. Десорбция O_2 отклоняет термическое расширение параметров тетрагональной ячейки от прямолинейной зависимости: a – в сторону уменьшения значений, c – в сторону увеличения (рис. 2, с). Кривая $a(T)$ проходит через максимум при $T = 720\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$. В диапазоне этих же температур проявляется максимум и на кривых температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ (рис. 3, с). В области $20\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ сохраняется прямолинейная зависимость $\rho(T)$ металлического типа, свыше $500\text{ }^\circ\text{C}$ кривые $\rho(T)$ имеют сложный вид: в интервале от 500 до $750\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ удельное сопротивление резко растет, затем до температуры $\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ падает, при дальнейшем увеличении температуры постепенно опять выходит на рост. Кривые охлаждения идут заметно ниже кривых нагревания. Первый термоцикл образца проведен на воздухе, второй – в токе кислорода. Удельное сопротивление возвращалось к первоначальному значению через $40\text{--}50\text{ ч}$.

По мере возрастания энергии связи с кристаллической решеткой эти три вида мобильного кислорода целесообразно обозначить $m\text{O}_1$ ($\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$), $m\text{O}_2$ ($\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$) и $m\text{O}_3$ ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4-\delta}$).

Итак, наибольшей энергией связи из них обладает кислород mO_3 . Такие последствия для кристаллической решетки, о которых сказано выше, может вызвать удаление кислорода с узла анионной подрешетки и именно с вершины кислородного октаэдра (рис. 4). Когда выделяется вершинный кислород, силы отталкивания между катионами А (Sr) и Ni по линии c возрастают, что ведет к удлинению параметра c . А вот в оставшейся анионной пирамиде общий отрицательный заряд уменьшается, анионы в экваториальной плоскости занимают новое положение равновесия, несколько сближаясь, и это приводит к уменьшению параметра a . Увеличение кислорододефицита влечет за собой возрастание удельного электросопротивления. Кислород mO_3 вылетает хаотично, образовавшиеся вакансии расположены беспорядочно. При достижении определенной концентрации с температурой происходит процесс упорядочения кислородных вакансий, из-за чего параметр a дополнительно уменьшается, а удельное сопротивление падает. Аналогичные процессы с кислородными октаэдрами наблюдали в работах [12, 13] при восстановлении никелата $LaNiO_3$ в водороде до температуры 900 К. Около половины октаэдров NiO_6 распадается – из них удаляются вершинные атомы кислорода, и в экваториальной плоскости формируются квадраты NiO_4 . Одновременно увеличивается расстояние Ni–O вдоль оси c в оставшихся октаэдрах. При этом структура перовскита сохраняется ($LaNiO_{3-\delta}$), и при $\delta = 0,5$ она существует в соединении $La_2Ni_2O_5$. Последнее характеризуется упорядочением вакансий в кислородной подрешетке в плоскостях (001) в направлениях [110], что приводит к реализации слоев $LaO_{0,5}\square_{0,5}$ и NiO_2 , чередующихся вдоль направления [001].

В идеальной структуре никелата La_2NiO_4 вершинные ионы кислорода, застabilизированные парой ионов $La^{3+}-Ni^{2+}$, крепко сидят в своих позициях. При окислении некоторой части никеля до Ni^{3+} в кристаллическую решетку дополнительно втягивается кислород, который располагается в междоузлиях. При замещении лантана стронцием в $La_{2-x}Sr_xNiO_4$ никель переходит в состояние Ni^{3+} , и в соединении $LaSrNiO_4$ практически все ионы никеля трехзарядны, при этом часть вершинного кислорода стабилизирует пара $Sr^{2+}-Ni^{3+}$. С нагреванием оксида происходит процесс восстановления $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$, суммарный положительный заряд, удерживающий вершинный кислород, уменьшается, что и повышает подвижность этого кислорода.

Из полученных экспериментальных результатов (рис. 1–3) можно сделать заключение, что кислород mO_2 меньше отличается от mO_1 , чем от mO_3 . Действительно, десорбция mO_2 влияет на изменение удельного сопротивления подобно mO_1 , не вызывает отклонения от прямолинейного

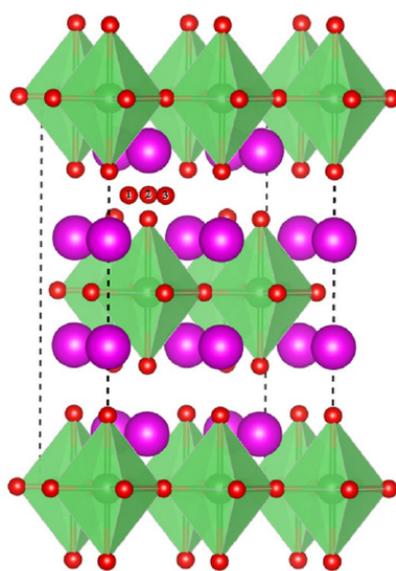


Рис. 4. Положение междоузельного кислорода в ячейке $Pr_2NiO_{4+\delta}$ согласно авторам [14]

Fig. 4. Position of interstitial oxygen in the $Pr_2NiO_{4+\delta}$ cell, according to [14]

хода термического расширения параметра a (как и mO_1). Подобие mO_2 с mO_3 только в том, что mO_2 тоже вызывает отклонение параметра c при термическом расширении, однако формы этих отклонений различаются. Поэтому у нас больше оснований отнести кислород mO_2 к междоузельному. Имеющиеся различия между mO_1 и mO_2 (различная энергия связи с кристаллической решеткой, неодинаковое влияние на термическое расширение параметра c) указывают на то, что это все-таки два разных междоузельных кислорода, т.е. эти два кислорода занимают разные кристаллографические позиции в кристаллических структурах никелатов.

Авторы работы [14] считают, что в нестехиометричном $Pr_2NiO_{4+\delta}$ избыточный кислород располагается в междоузлиях между слоями PrO. Определены три позиции междоузельного кислорода (рис. 4 и 5, а). Кислород в позиции 1 является мостиком между Pr и вершинным кислородом октаэдра. Он находится на расстоянии 1,55 Å от соседних верхнего и нижнего вершинных атомов O. Кислород в положении 2 находится прямо над вершинным кислородом на расстоянии 0,79 Å. Кислород 3 расположен между вершинным O той же плоскости и прямо над экваториальным O на расстоянии 3,15 Å. И если это так, то кислород mO_2 в нашем случае соответствует, по всей видимости, мобильному кислороду 2 на рис. 4 и 5, а. Следовательно,

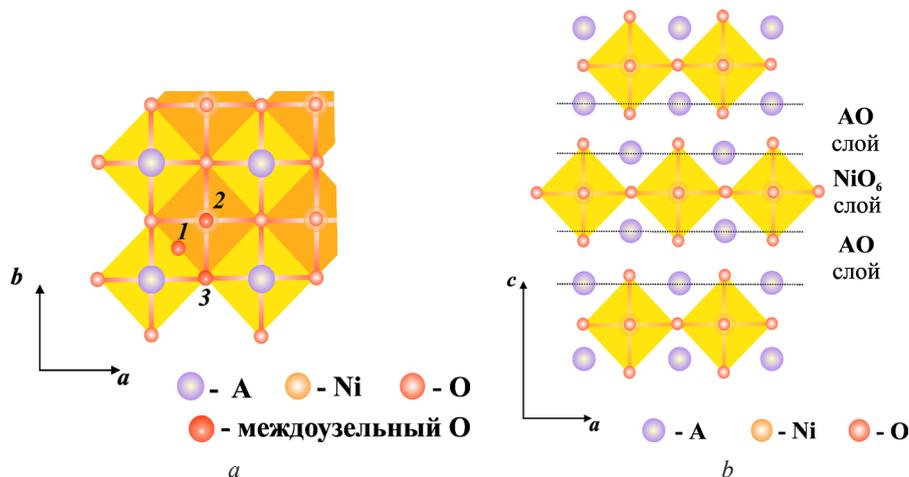


Рис. 5. Положение междоузельного кислорода в ячейке $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в разных проекциях (адаптировано из [14]):
 a – вид сверху; b – вид сбоку

Fig. 5. Position of interstitial oxygen in the $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ cell in different projections (adapted from [14]):
 a – the top view; b – the side view

в оксиде $\text{Sr}_3\text{Al}_{0,75}\text{Ni}_{1,25}\text{O}_{7-\delta}$ $m\text{O}_2$ принимает участие в связи Sr–O–(Ni, Al) по оси c , и удаление его будет изменять длину этой связи, что и скажется на параметре c .

С целью уточнения какую из оставшихся позиций (1 или 3) занимает кислород $m\text{O}_1$, были проведены дополнительные кулометрические исследования с другими никелатами группы лантана. На рис. 6 приведены кривые тока титрования оксидов $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (a), $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (b) и $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (c).

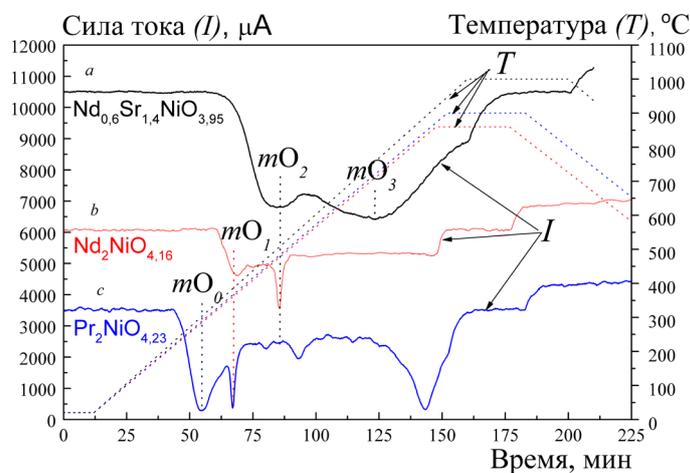
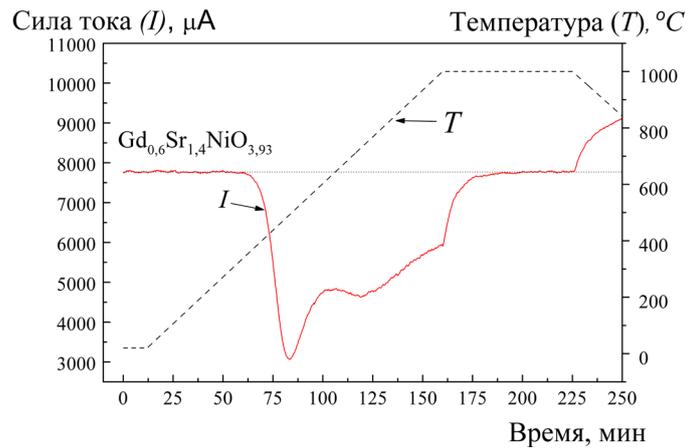
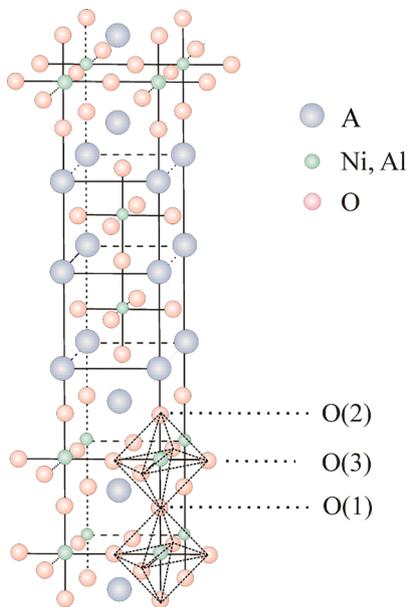


Рис. 6. Кулометрические кривые титрования оксидов $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (a), $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (b) и $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (c)

Fig. 6. Coulometric titration curves of $\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (a), $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (b), $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (c)

Как свидетельствует рис. 6, a, первый из них содержит кислород $m\text{O}_2$ и $m\text{O}_3$. Эти два кислорода находятся недалеко друг от друга, что согласуется с рис. 4 и 5, a. На рис. 6, b зафиксировано наличие $m\text{O}_1$ и $m\text{O}_2$ в оксиде $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, а в $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ найден еще один мобильный кислород, энергия связи с кристаллической решеткой которого меньше, чем у $m\text{O}_1$ (рис. 6, c). Этот кислород образует минимум на кулометрической кривой при температуре приблизительно 290°C (обозначим его $m\text{O}_0$). Следовательно, $m\text{O}_1$ занимает положение между $m\text{O}_2$ и $m\text{O}_0$. На рис. 4 и 5, a это положение соответствует позиции 1, а $m\text{O}_0$ тогда занимает позицию 3. В процессе термообработок никелатов $m\text{O}_3$ может переходить, видимо, на свободное место $m\text{O}_2$, $m\text{O}_2 - m\text{O}_1$, $m\text{O}_1 - m\text{O}_0$ и наоборот. Любопытно, что найденный в $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ кислород $m\text{O}_0$, в других никелатах

Рис. 7. Кулонометрическая кривая титрования никелата $Gd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ Fig. 7. Coulometric titration curves of $Gd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ Рис. 8. Структура $A_3Ni_2O_{7-\delta}$ [3]Fig. 8. Structure of $A_3Ni_2O_{7-\delta}$ [3]

это структурное упорядочение оказывается неустойчивым, с охлаждением оно разрушается, но не сразу. Поглощаемый при охлаждении кислород располагается вначале, скорее всего, на позициях mO_2 , повышая электропроводимость оксида. Затем постепенно переходит в близкорасположенные вершинные вакансии (позиция mO_3). Благодаря такому процессу, линия охлаждения зависимости $\rho(T)$ идет ниже линии нагревания. Кристаллическая структура оксидов $Sr_3Al_{0,75}Ni_{1,25}O_{7-\delta}$ формируется при температурах синтеза с большим дефицитом по кислороду ($\delta \sim 1,0$) с упорядоченными кислородными вакансиями. В данной структуре, как, например, и в структурах оксидов $Sr_3Co_2O_{7-y}$ [15], $Sr_{3-x}Y_x(Fe_{1,25}Ni_{0,75})O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,75$) [16] реализуется квадратно-пирамидальная координация иона B ($B - Ni, Al, Ga$). Ион B окружают 5 ионов кислорода – один вершинный, связанный со слоем SrO , и 4 экваториальных (рис. 8). Второй вершинный кислород, связывающий два слоя NiO_2 , отсутствует. С охлаждением оксидов от температуры синтеза поглощаемый кислород занимает позиции mO_2 , и перейти с этих позиций в свободные анионные узлы он не может, так как между ними (позицией mO_2 и «пустой» вершиной) очень большое расстояние.

Заключение. С помощью кулонометрического метода найдено три вида междуузельного мобильного кислорода и один узловый в слоистых никелатах перовскитного типа со структурами

$Ln_2NiO_{4+\delta}$, $Ln_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ обнаружить не удалось. Усложнение кулонометрической кривой $Pr_2NiO_{4+\delta}$ при температурах выше примерно $500^\circ C$, скорее всего, связано с тем фактом, что степень окисления Pr при высоких температурах начинает меняться. Соотношения различных видов мобильного кислорода в разных никелатах одного типа могут различаться. На рис. 7 показана кулонометрическая кривая никелата $Gd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$, откуда видно, что концентрация mO_2 у данного соединения выше, чем у однотипного оксида с неодимом. При сравнении рис. 1, с, 6, а и 7 заметна тенденция возрастания содержания кислорода mO_2 в ряду $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta} \rightarrow Nd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta} \rightarrow Gd_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$. На кулонометрической кривой $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ характерный минимум mO_2 не проявляется, однако, по всей видимости, данный оксид содержит такой кислород в небольших количествах.

Возвращаясь к рис. 3, с, можно объяснить наличие гистерезиса на кривых температурной зависимости удельного электросопротивления (несовпадение линий нагревания и охлаждения). Как отмечалось выше, при нагревании образца $La_{0,6}Sr_{1,4}NiO_{4-\delta}$ в нем формируется кристаллическая структура с упорядоченными кислородными вакансиями. Правда,

P/RS и $2P/RS$, относящихся к фазам Раддлесдена–Поппера. Мобильный кислород выделяется из оксида при нагревании и поглощается из атмосферы при охлаждении (при этом кристаллическая структура оксида сохраняется). Разные виды мобильного кислорода различаются энергией связи с кристаллической решеткой и занимают свои кристаллографические позиции. Полученные нами экспериментальные результаты находятся в согласии с рассчитанными в работе [14].

Процессы десорбции–сорбции различных видов мобильного кислорода по-разному влияют на термическое расширение параметров кристаллических ячеек. Находящийся в вершинах кислородных октаэдров, связанных со слоем каменной соли (RS), узловый мобильный кислород вызывает наибольшие отклонения. Этот кислород существенно меняет вид кривых температурной зависимости удельного электросопротивления ($\rho(T)$) – в температурной области десорбции возникают максимумы, кривая охлаждения не совпадает с кривой нагревания. Междоузельный мобильный кислород таких аномалий не вызывает. Увеличение концентрации мобильного кислорода увеличивает электропроводимость никелата.

Список использованных источников

1. Oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of the solid solutions $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_y$ ($0.103 \leq x \leq 0.5$) / V. V. Vashook [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1998. – Vol. 110, iss. 3–4. – P. 245–253. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00134-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00134-9)
2. Composition and conductivity of some nickelates / V. V. Vashook [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 119, iss. 1–4. – P. 23–30. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00478-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00478-0)
3. Ruddlesden–Popper phases $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ and some doped derivatives: Synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties / I. M. Kharlamova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2018. – Vol. 324. – P. 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.016>
4. Temperature programmed oxygen desorption and sorption processes on $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ nickelates / A. E. Usenka [et al.] // *ECS Transactions*. – 2019. – Vol. 91, № 1. – P. 1341–1353. <https://doi.org/10.1149/09101.1341ecst>
5. Recent advances in layered $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+d}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cell / A. P. Tarutin [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2021. – Vol. 9. – P. 154–195. <https://doi.org/10.1039/d0ta08132a>
6. Mixed ionic–electronic conductivity, phase stability and electrochemical activity of Gd-substituted $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as oxygen electrode material for solid oxide fuel/electrolysis cells / E. Pikalova [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46, iss. 32. – P. 16932–16946. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.007>
7. Rodríguez–Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodríguez–Carvajal // *Physica B: Condensed Matter*. – 1993. – Vol. 192, iss. 1–2. – P. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
8. Dollase, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model / W. A. Dollase // *J. Appl. Crystallogr.* – 1986. – Vol. 19, iss. 4. – P. 267–272. <https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>
9. Кислородная нестехиометрия и неравноценность состояний $[\text{Ni–O}]^+$ в твердых растворах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0–1.4$) / С. П. Толочко [и др.] // *Журн. неорганической химии*. – 1994. – Т. 39, № 7. – С. 1092–1095.
10. Vashook, V. V. Oxygen solid electrolyte coulometry (OSEC) / V. V. Vashook, J. Zosel, U. Guth // *J. Solid State Electrochem.* – 2012. – Vol. 16, iss. 11. – P. 3401–3421. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1876-3>
11. Makhnach, L. V. High-temperature oxygen non-stoichiometry, conductivity and structure in strontium-rich nickelates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x = 1$ and 1.4) / L. V. Makhnach, V. V. Pankov, P. Strobel // *Mater. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 111, iss. 1. – P. 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.022>
12. A structural and magnetic study of the defect perovskite from high-resolution neutron diffraction data / J. A. Alonso [et al.] // *J. Phys.: Condensed Matter*. – 1997. – Vol. 9, N 30. – P. 6417–6426. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/30/010>
13. Oxygen vacancy ordering in superlattices of the two novel oxides, $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ and $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, prepared by low temperature reduction of the parent perovskites / K. Vidyasagar [et al.] // *J. Chem. Soc., Chem. Communicat.* – 1985. – Iss. 1. – P. 7–8. <https://doi.org/10.1039/c39850000007>
14. Analysis of structural and electronic properties of Pr_2NiO_4 through first-principles calculations / S. M. Aspera [et al.] // *J. Phys.: Condensed Matter*. – 2012. – Vol. 24, N 40. – P. 405504. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/40/405504>
15. Dann, S. E. Structure and oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-y}$ ($0.94 \leq y \leq 1.22$) / S. E. Dann, M. T. Weller // *J. Solid State Chem.* – 1995. – Vol. 115, iss. 2. – P. 499–507. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1165>
16. Crystal structure and high-temperature properties of the Ruddlesden–Popper phases $\text{Sr}_{3-x}\text{Y}_x(\text{Fe}_{1.25}\text{Ni}_{0.75})\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.75$) / L. Samain [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2015. – Vol. 227. – P. 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.018>

References

1. Vashook V. V., Tolochko S. P., Yushkevich I. I., Makhnach L. V., Kononyuk I. F., Altenburg H., Hauck J, Ullmann H. Oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of the solid solutions $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Solid State Ionics*, 1998, vol. 110, iss. 3–4, pp. 245–253. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00134-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00134-9)
2. Vashook V. V., Yushkevich I. I., Kokhanovsky L. V., Makhnach L. V., Tolochko S. P., Kononyuk I. F., Ullmann H., Altenburg H. Composition and conductivity of some nickelates. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 119, iss. 1–4, pp. 23–30. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00478-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00478-0)

3. Kharlamova I. M., Makhnach L. V., Usenka A. E., Lyakhov A. S., Ivashkevich L. S., Pankov V. V. Ruddlesden-Popper phases $\text{Sr}_3\text{Ni}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-\delta}$ and some doped derivatives: Synthesis, oxygen nonstoichiometry and electrical properties. *Solid State Ionics*, 2018, vol. 324, pp. 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.016>
4. Usenka A. E., Pankov V. V., Vibhu V., Flura A., Grenier J. C., Bassat J. M. Temperature programmed oxygen desorption and sorption processes on $\text{Pr}_{2-x}\text{La}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ nickelates. *ECS Transactions*, 2019, vol. 91, no. 1, pp. 1341–1353. <https://doi.org/10.1149/09101.1341ecst>
5. Tarutin A. P., Lyagaeva J. G., Medvedev D. A., Bi L., Yaremchenko A. A. Recent advances in layered $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+d}$ nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cell. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, vol. 9, pp. 154–195. <https://doi.org/10.1039/d0ta08132a>
6. Pikalova E., Kolchugin A., Zakharchuk K., Boiba D., Tsvinkinberg V., Filonova E., Khustov A., Yaremchenko A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, iss 32, pp. 16932–16946. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.007>
7. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Journal Physica B: Condensed Matter*, 1993, vol. 192, iss. 1–2, pp. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
8. Dollase, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*, 1986. vol. 19, iss. 4, pp. 267–272. <https://doi.org/10.1107/S0021889886089458>
9. Tolochko S. P., Makhnach L. V., Kononyuk I. F., Vashook V. V. Oxygen nonstoichiometry and nonequivalence of $[\text{Ni}-\text{O}]^+$ conditions in solid solution $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0 - 1.4$). *Zhurnal neorganicheskoi khimii = Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1994, vol. 39, no. 7, pp. 1092–1095 (in Russian).
10. Vashook V. V., Zosel J., Guth U. Oxygen solid electrolyte coulometry (OSEC). *Journal Solid State Electrochemistry*, 2012, vol. 16, iss. 11, pp. 3401–3421. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1876-3>
11. Makhnach L. V., Pankov V. V., Strobel P. High-temperature oxygen non-stoichiometry, conductivity and structure in strontium-rich nickelates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x = 1$ and 1.4) *Materials Chemistry and Physics*, 2008, vol. 111, iss. 1, pp. 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.022>
12. Alonso J. A., Martínez-Lope M. J., García-Muñoz J. L., Fernández-Díaz M. T. A structural and magnetic study of the defect perovskite from high-resolution neutron diffraction data. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, vol. 9, no. 30, pp. 6417–6426. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/30/010>
13. Vidyasagar K., Reller A., Gopalakrishnan J., Rao C. R. Oxygen vacancy ordering in superlattices of the two novel oxides, $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ and $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, prepared by low temperature reduction of the parent perovskites. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1985, iss. 1, pp. 7–8. <https://doi.org/10.1039/c39850000007>
14. Aspera S. M., Sakaue M., Wungu T. D. K., Alaydrus M., Linh T. P. T., Kasai H., Nakanishi M., Ishihara T. Analysis of structural and electronic properties of Pr_2NiO_4 through first-principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, vol. 24, no. 40, pp. 405504. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/40/405504>
15. Dann S. E., Weller M. T. Structure and oxygen stoichiometry in $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-y}$ ($0.94 \leq y \leq 1.22$). *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, vol. 115, iss. 2, pp. 499–507. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1165>
16. Samain L., Amshoff P., Biendicho J. J., Tietz F., Mahmoud A., Hermann R. P., Istomin, S. Ya., Grins, J., Svensson, G. Crystal structure and high-temperature properties of the Ruddlesden–Popper phases $\text{Sr}_{3-x}\text{Y}_x(\text{Fe}_{1.25}\text{Ni}_{0.75})\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.75$). *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, vol. 227, pp. 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.018>

Информация об авторах

Усенко Александра Евгеньевна – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexandrausenka@mail.ru

Харламова Инга Михайловна – аспирант, науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gri-inga@yandex.ru

Махнач Леонид Викторович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь)

Паньков Владимир Васильевич – д-р. хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pankov@bsu.by

Коробко Евгения Викторовна – д-р техн. наук, профессор, зав. лаб. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evkorobko@gmail.com

Information about the authors

Usenka Alexandra E. – Ph. D (Chemistry), Associate Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexandrausenka@mail.ru

Kharlamova Inga M. – Ph. D. student, Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gri-inga@yandex.ru

Makhnach Leonid V. – Ph. D (Chemistry), Senior Researcher. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus).

Pankov Vladimir V. – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pankov@bsu.by

Korobko Evguenia V. – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evkorobko@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.478
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-105-114>

Поступила в редакцию 19.10.2022
Received 19.10.2022

С. М. Зульфугарова, Г. Р. Азимова, З. Ф. Алескерова, Г. М. Гусейнли, Д. Б. Тагиев

*Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана,
Баку, Азербайджан
Институт природных ресурсов Национальной академии наук Азербайджана,
Нахчыван, Азербайджан*

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Co, Cu, Mn ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ГОРЕНИЕМ, В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Аннотация. Осуществлен синтез катализаторов на основе оксидов кобальта, меди и марганца золь-гель методом с горением и изучена их каталитическая активность в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода в диоксид. Синтезированы оксиды кобальта, меди и марганца, а также их двойные оксиды Co–Mn, Cu–Mn и Co–Cu. Рентгенофазовым анализом показано образование в системах Co–Mn и Cu–Mn манганитов и оксидов соответствующих металлов. В системе Co–Cu выявлено образование только оксидов этих металлов. Установлено, что кобальт- и медь-марганцевые оксидные системы, синтезированные золь-гель методом с горением, проявляют высокую каталитическую активность в низкотемпературном (110–140 °С) превращении монооксида углерода в диоксид. Осуществлен одностадийный синтез каталитической системы Cu–Mn/Al₂O₃ золь-гель методом со сжиганием прекурсоров с гидрогелем связующего (Al₂O₃) и установлена ее высокая активность в низкотемпературной конверсии монооксида углерода. Каталитические системы исследовали РФ-, ИК-спектральными методами, БЭТ, СЭМ. Полученные результаты показывают возможность получения активных в низкотемпературном окислении монооксида углерода многокомпонентных оксидных катализаторов технологически простым золь-гель методом с горением.

Ключевые слова: монооксид углерода, низкотемпературное окисление, золь-гель метод с горением, оксидные катализаторы

Для цитирования. Каталитическая активность Co, Cu, Mn оксидных катализаторов, полученных золь-гель методом с горением, в реакции низкотемпературного окисления оксида углерода / С. М. Зульфугарова [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 105–114. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-105-114>

S. M. Zulfugarova, G. R. Azimova, Z. F. Aleskerova, G. M. Guseinli, D. B. Tagiev

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
Institute of Natural Resources of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Nakhchivan, Azerbaijan*

CATALYTIC ACTIVITY OF Co, Cu AND Mn OXIDE CATALYSTS SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL COMBUSTION METHOD IN THE LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF CARBON OXIDE

Abstract. The synthesis of catalysts based on cobalt, copper and manganese oxides by sol-gel method with combustion was carried out, and their catalytic activity was studied in the reaction of low-temperature oxidation of carbon monoxide to dioxide. Oxides of cobalt, copper and manganese, as well as their double oxides (Co–Mn, Cu–Mn and Co–Cu) were synthesized. X-ray phase analysis showed the formation of manganites and oxides of corresponding metals in the Co–Mn and Cu–Mn systems. It was revealed that in the Co–Cu system only oxides of separate metals are formed. It was found that cobalt-manganese and copper-manganese oxide systems synthesized by sol-gel combustion method exhibit high catalytic activity in the low-temperature (110–140 °C) conversion of carbon monoxide into dioxide. One-step synthesis of Cu–Mn/Al₂O₃ catalytic system was also carried out by sol-gel method with burning precursors with binder hydrogel (Al₂O₃), and its high activity in low-temperature conversion of carbon monoxide was revealed. The catalytic systems were investigated by X-ray diffraction, IR spectral methods, BET, SEM. The results obtained show the possibility of obtaining active multicomponent oxide catalysts in low-temperature oxidation of carbon monoxide by technologically simple sol-gel combustion method.

Keywords: carbon monoxide, low-temperature oxidation, combustion sol-gel method, oxide catalysts

For citation. Zulfugarova S. M., Azimova G. R., Aleskerova Z. F., Guseinli G. M., Tagiev D. B. Catalytic activity of Co, Cu and Mn oxide catalysts synthesized by the sol-gel combustion method in the low-temperature oxidation of carbon oxide. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 2, pp. 105–114 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-105-114>

Введение. Разработка катализаторов окисления монооксида углерода в диоксид имеет большое практическое значение для решения проблемы техногенного загрязнения окружающей среды. Применяемые в настоящее время на транспорте и в промышленности катализаторы нейтрализации выбросов монооксида углерода на основе благородных металлов обладают высокой каталитической активностью при относительно невысоких температурах и в то же время дорогостоящие, что стимулирует поиск новых каталитических систем без использования благородных металлов [1–3]. Поэтому разработка различных методов синтеза активных катализаторов окисления монооксида углерода, состоящих из простых и сложных оксидов для замены благородных металлов, не теряет своей актуальности и остается в центре внимания специалистов, работающих в области гетерогенного катализа [4–7]. Активность катализаторов зависит от химического состава и различных параметров структуры, таких как природа активных центров, дисперсность, структура поверхности катализатора, наличие в структуре дефектов. Они в свою очередь также определяются условиями синтеза катализаторов. В последние годы в традиционных способах получения гетерогенных катализаторов – соосаждение, разложение солей, золь-гель метод, керамический, сжигание растворов в высокотемпературном потоке – применяют различные виды воздействия: механическое (механохимия) [8, 9], микроволновое (СВЧ-химия) [10–15].

Один из перспективных методов синтеза катализаторов – золь-гель метод с горением, в котором используется энергия экзотермической реакции взаимодействия компонентов на основе систем, содержащих окислитель (нитрат металла) и восстановитель (растворимые в воде органические амины, кислоты и аминокислоты) в качестве комплексобразователя и «топлива» [16, 17]. Основные преимущества этого метода – низкие энергетические затраты, короткое время синтеза, отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования, одностадийное превращение исходных материалов в конечные продукты с применением химической энергии реакции. Появилось немало работ, посвященных синтезу многокомпонентных оксидных систем, в том числе со структурой шпинелей, золь-гель методом с горением, которые используют в различных реакциях, в том числе и окислении монооксида углерода в диоксид [17–21]. К наиболее изучаемым катализаторам реакции окисления монооксида углерода в диоксид относятся катализаторы на основе оксидов кобальта, марганца, меди [1, 17, 22–25].

Цель данного исследования – синтез катализаторов на основе оксидов кобальта, меди и марганца золь-гель методом с горением и изучение их активности в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода в диоксид.

Экспериментальная часть. Прекурсоры: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (лимонная кислота).

Синтез индивидуальных оксидов проводили следующим образом. 1 моль нитрата металла и 1 моль лимонной кислоты растворяли в дистиллированной воде и перемешивали на магнитной мешалке до образования геля. Полученный гель помещали в нагретый до 175–190 °С сушильный шкаф, в котором происходило его полное высыхание и затем возгорание. Двойные Co–Mn, Cu–Mn и Co–Cu оксидные системы синтезированы по вышеуказанной методике. Соотношение органического реагента к соответствующим металлам – 2 : 1. Также синтезированы образцы катализаторов горением раствора солей металлов с лимонной кислотой.

Рентгенофазовый анализ продуктов проведен на автоматическом дифрактометре «D 2Phazer» фирмы Bruker с источником $\text{CuK}\alpha$ -излучения. ИК-спектры сняты на спектрометре FTIR Alfa фирмы Bruker. Измерение удельной поверхности образцов определяли низкотемпературной адсорбцией азота по многоточечному методу БЭТ на приборе SORBI-MS (Россия). Микрофотографии образцов сделаны на электронном микроскопе Hitachi. Полученные порошки оксидных систем в количестве 1 г смешивали со связующим алюмогелем, формовали в гранулы, сушили на воздухе, дальнейшую термическую обработку проводили в сушильном шкафу и муфельной печи при температуре 135 и 500 °С соответственно. Окисление CO проводили проточным методом при соотношении CO : воздух = 1 : (3–5), объемной скорости 6000–12000 ч⁻¹. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ в двух колонках с сорбентами СаА и поропак Q. На рис. 1 представлены фотографии некоторых образцов, полученных в результате сжигания.



Рис. 1. Образцы катализаторов, полученные в результате горения геля:
 1 – Co–Mn = 1 : 1; 2 – Co–Cu = 1 : 1; 3 – Cu–Mn = 2 : 1

Fig. 1. Samples of catalysts obtained by gel combustion: 1 – Co–Mn = 1 : 1; 2 – Co–Cu = 1 : 1; 3 – Cu–Mn = 2 : 1

Результаты и их обсуждение. Каталитическая активность индивидуальных оксидов. Согласно рентгенофазовому анализу синтезированные золь-гель методом с горением оксид кобальта и марганца представляют собой Co_3O_4 и Mn_3O_4 . На рис. 2 представлена температурная зависимость конверсии оксида углерода и кривые повышения температуры от времени в ходе реакции окисления CO на оксидах кобальта, марганца и меди.

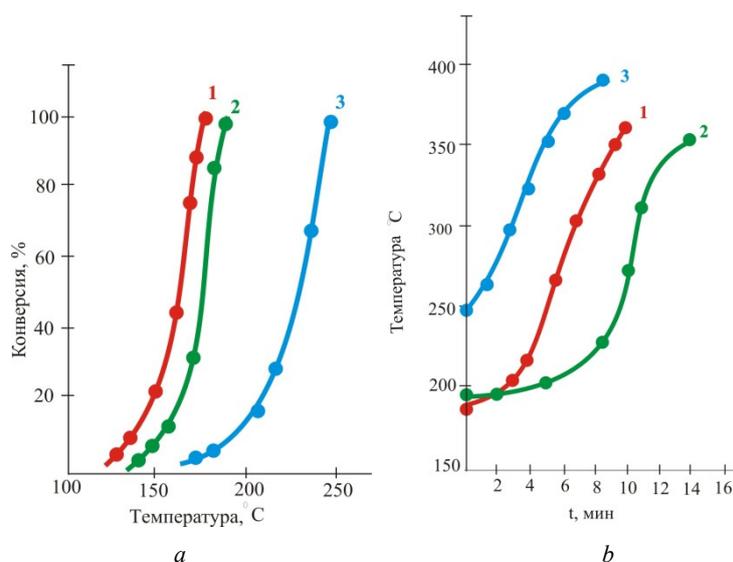


Рис. 2. Зависимость конверсии монооксида углерода от температуры (a) и кривые повышения температуры в ходе реакции окисления CO (b) на оксидах кобальта (1), марганца (2) и меди (3)

Fig. 2. Carbon monoxide conversion dependence on temperature (a) and temperature rise curves during the CO oxidation reaction (b) on cobalt (1), manganese (2) and copper (3) oxides

Из рис. 2 видно, что 100 %-ная конверсия монооксида углерода в присутствии синтезированного катализатора Co_3O_4 достигается при температуре 180 °C, на оксиде марганца – при 190 °C и на оксиде меди – при 250 °C. Поскольку превращение монооксида углерода в диоксид углерода является экзотермической реакцией, в ходе реакции наблюдается повышение температуры. Динамика повышения температуры (150–200 °C) дает информацию об активности катализатора, поэтому на рис. 2, b показана зависимость повышения температуры от времени для всех образцов исследуемых оксидов. Откуда следует, что 100 %-ная конверсия оксида углерода на этих катализаторах достигается в начальные минуты реакции (рис. 2, b).

Каталитическая активность двойных оксидов. Синтезированные двойные оксидные системы металлов Co, Cu и Mn исследованы рентгенофазовым (рис. 3) и ИК-спектральными методами. Фазовый состав полученных катализаторов представлен в табл. 1.

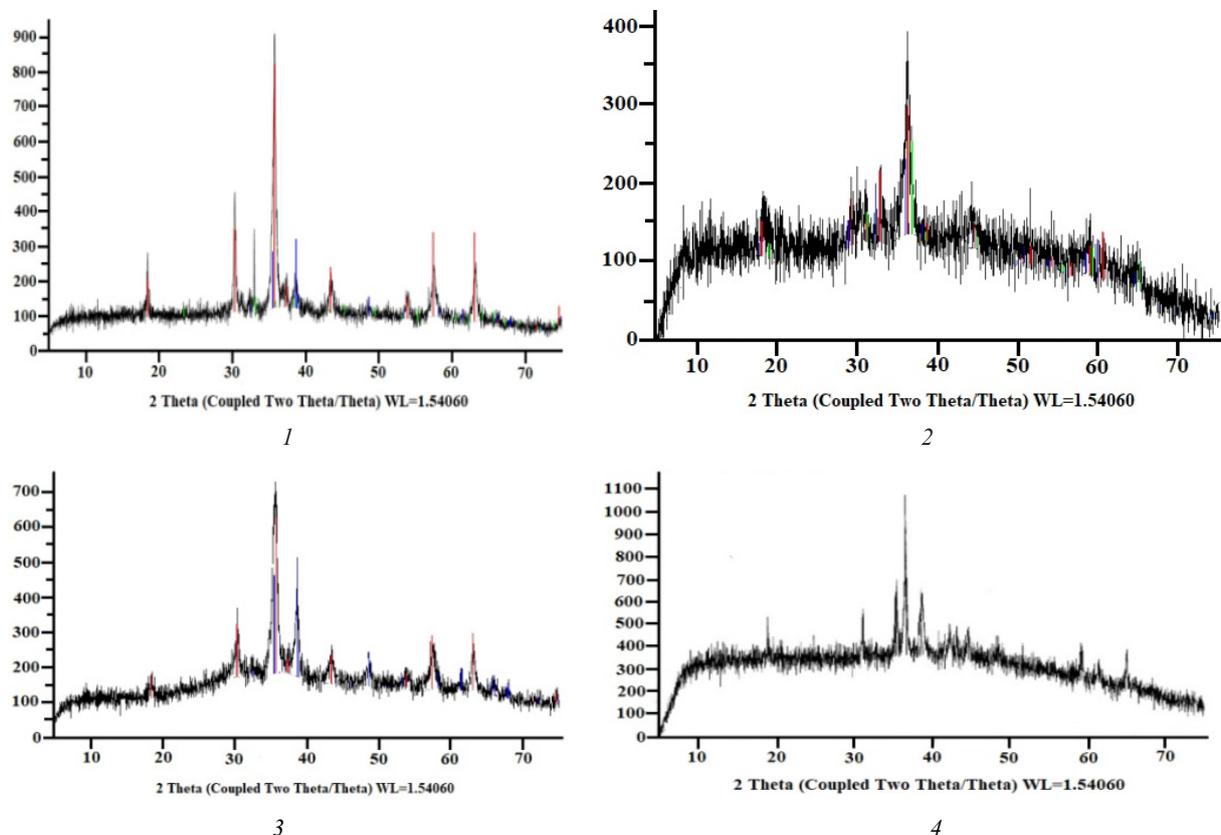


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных бинарных оксидных систем: 1 – Co–Mn = 1 : 1; 2 – Cu–Mn = 1 : 1; 3 – Cu–Mn = 2 : 1; 4 – Co–Cu = 1 : 1

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the synthesized binary oxide systems: 1 – Co–Mn = 1 : 1; 2 – Cu–Mn = 1 : 1; 3 – Cu–Mn = 2 : 1; 4 – Co–Cu = 1 : 1

Т а б л и ц а 1. Фазовый состав двойных оксидных систем
T a b l e 1. Phase composition of double oxide systems

Катализатор	Фазовый состав, %
Co–Mn = 1 : 1	CoMn ₂ O ₄ 48,0
	Mn ₃ O ₄ 29,5
	Co ₃ O ₄ 22,5
Cu–Mn = 1 : 1	CuMn ₂ O ₄ 69,3
	CuO 25,5
	Mn ₂ O ₃ 5,1
Cu–Mn = 2 : 1	CuMn ₂ O ₄ 50,1
	CuO 49,9
	Co ₃ O ₄ 50,6
Co–Cu = 1 : 1	CuO 46,7
	Cu ₂ O 2,7

Как видно из табл. 1, в полученных системах наряду с бинарными оксидами шпинелевого типа (CoMn₂O₄, CuMn₂O₄) образуются также оксиды кобальта, марганца и меди. В системах Co–Mn и Cu–Mn при соотношении металлов 1 : 1 наблюдаются оксиды обоих металлов. На дифрактограмме системы Cu–Mn = 2 : 1 видны только рефлексы оксида меди. Количество манганита, образующегося во всех системах, больше, чем оксидов и составляет 48–69 %. В системе

Co–Cu обнаружены только оксиды Co_3O_4 , CuO и Cu_2O . В ИК-спектрах систем Co–Mn, Cu–Mn наблюдаются полосы поглощения при 665 см^{-1} . Полосы поглощения от 400 до 800 см^{-1} в ИК-спектре характеризуют связи Me–O тетраэдрически координированных ионов в шпинелях [21–23]. Полосы поглощения в диапазоне 900 – 1400 см^{-1} ($1168,97$, $1376,97$, $1462,90$) относятся к деформационным колебаниям MeOH.

Эксперименты показали, что двойные системы проявляют высокую каталитическую активность при более низких температурах, чем индивидуальные оксиды (рис. 4, *a*). Так, на катализаторе Co–Mn = 1 : 1 монооксид углерода полностью превращается в диоксид при 140 – 150 °C .

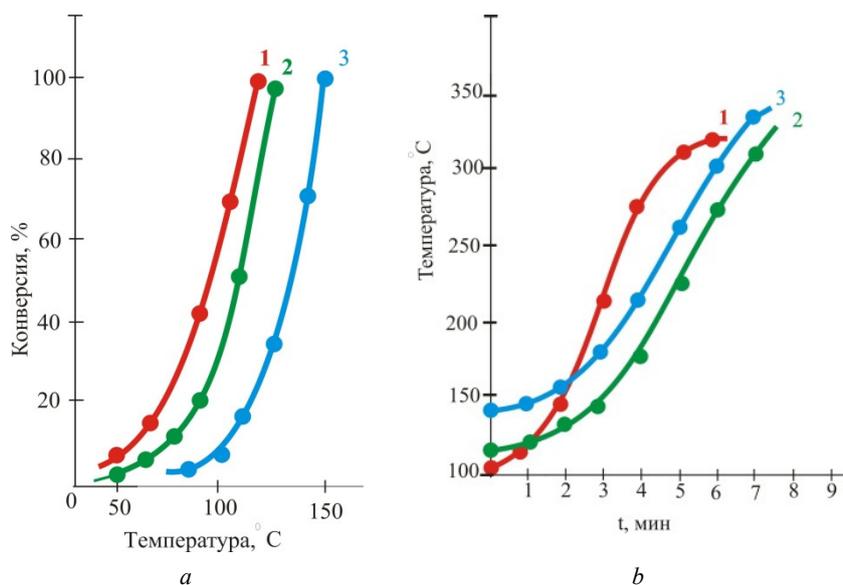


Рис. 4. Зависимость конверсии монооксида углерода от температуры (*a*) и кривые повышения температуры в ходе реакции окисления CO (*b*) на катализаторах: 1 – Cu–Mn = 2 : 1; 2 – Cu–Mn = 1 : 1; 3 – Co–Mn = 1 : 1

Fig. 4. Carbon monoxide conversion dependence on temperature (*a*) and temperature rise curves during the CO oxidation reaction (*b*) on catalysts: 1 – Cu–Mn = 2 : 1; 2 – Cu–Mn = 1 : 1; 3 – Co–Mn = 1 : 1

Системы Cu–Mn с соотношением 1 : 1 и 2 : 1 могут проводить реакцию окисления монооксида углерода при еще более низких температурах. Так, на катализаторе Cu–Mn = 1 : 1 100 %-ная конверсия монооксида углерода была достигнута при температуре 120 °C , а на катализаторе с соотношением Cu–Mn = 2 : 1 – при 110 °C . На всех катализаторах полная конверсия монооксида углерода достигается в начальные 4–5 мин реакции (рис. 4, *b*). Каталитическая система Cu–Mn = 2 : 1 была получена двумя способами: горением геля и раствора. Результаты показали, что катализатор, полученный обоими способами, активен при низких температурах. В присутствии бинарной системы Co–Cu, состоящей только из оксидов кобальта и меди, оксид углерода полностью превращается в диоксид при температуре 180 °C . Как было отмечено в экспериментальной части, при приготовлении катализаторов полученный после горения порошок смешивали с гидrogелем оксида алюминия (в качестве связующего), гранулировали и прокаливали.

Для сокращения времени синтеза катализатора на примере каталитической системы Cu–Mn = 2 : 1 исследована возможность получения ее в одну стадию, т. е. приготовленный золь нитратов металлов с лимонной кислотой смешивали с гидrogелем алюминия, формовали гранулы, которые сушили сначала в сушильном шкафу, а затем прокаливали в муфельной печи при температуре 600 °C . Полученный в одну стадию катализатор проявил такую же активность, как и катализатор, который получили смешиванием после горения порошка с алюмогелем. Активность многокомпонентных катализаторов зависит от многих факторов: химического и фазового составов, структуры, дисперсности, удельной поверхности, наличия в структуре дефектов, которые связаны с условиями синтеза катализатора.

Результаты проведенных экспериментов показали, что синтезированные нами золь-гель методом с горением бинарные оксиды, содержащие оксидную и манганит-шпинельную фазы,

более активны в низкотемпературном окислении CO, чем полученные этим методом индивидуальные оксиды. Известно, что твердые вещества с дефектной поверхностью обладают более высокой каталитической и адсорбционной активностью по сравнению со структурой совершенного кристалла. Поэтому используя различные методы синтеза, можно повысить дефектность внешней поверхности кристаллов. С этой точки зрения золь-гель метод с горением весьма привлекательный и его можно рассматривать как разновидность СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) метода, но протекающего при более низких температурах. Горение возникает при кратковременном тепловом воздействии на систему, в которой возбуждается экзотермическая реакция и дальнейшее горение происходит за счет собственного тепловыделения. При этом происходят различные физико-химические превращения – плавление, химическая реакция, диффузия, которые влияют на формирование состава и структуры, текстурные параметры системы. В табл. 2 представлены текстурные параметры синтезированных катализаторов, на рис. 5 микрофотографии Cu–Mn (1) и Co–Mn (2) оксидных систем.

Т а б л и ц а 2. Текстурные параметры синтезированных катализаторов

T a b l e 2. Texture parameters of the synthesized catalysts

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
Co ₃ O ₄	4,8	
CuO	3,0	
Co–Mn = 1 : 1	20,1	0,039 ($R \leq 19,4$ нм)
Co–Cu = 1 : 1	20,7	0,157 ($R \leq 19,4$ нм)
Cu–Mn = 1 : 1	9,6	0,012 ($R \leq 19,4$ нм)
Cu–Mn = 2 : 1	9,5	0,011 ($R \leq 19,4$ нм)
Cu–Mn = 2 : 1 (горение раствора)	16,3	0,082 ($R \leq 19,4$ нм)

Как видно из табл. 2, удельная поверхность оксидов меньше, чем двойных оксидов. В двойных оксидах в основном присутствуют поры с радиусом меньше 19,4 нм и объемом приблизительно одного порядка. Из электронно-микроскопических снимков образцов Cu–Mn и Co–Mn (рис. 5) видно, что в результате золь-гель горения образуются кристаллиты разного размера, причем преобладают наноразмерные частицы, а также их агломераты.

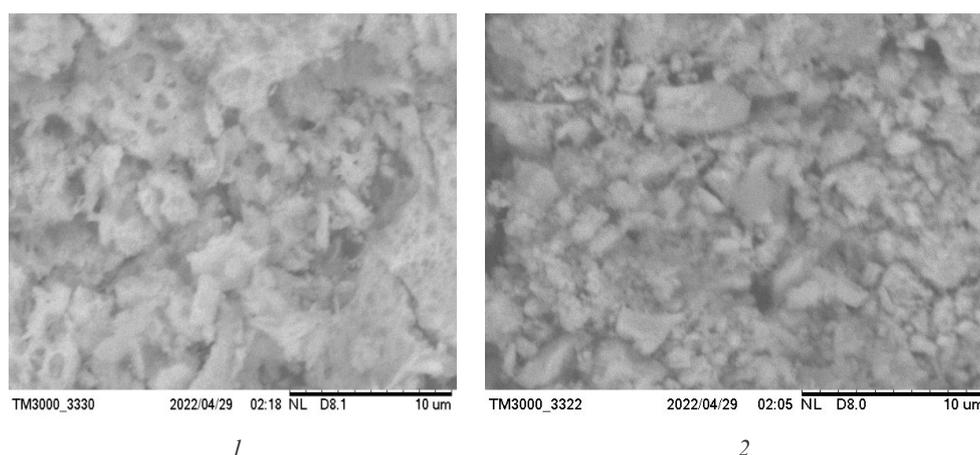


Рис. 5. Микрофотографии Cu–Mn (1) и Co–Mn (2) оксидных систем, полученных золь-гель методом с горением
Fig. 5. Microphotographs of Cu–Mn (1) and Co–Mn (2) oxide systems produced by the sol-gel combustion method

Так как синтезированные бинарные катализаторы являются многофазными оксидными системами переменного состава, для них возможно наличие всех видов дефектов твердых тел: точечные, протяженные (дислокации), электронные, представляющие локальные нарушения рас-

пределения зарядов [26]. Помимо этого, при наличии в составе синтезированных Co–Mn и Cu–Mn катализаторов оксидных и шпинельных фаз поверхностный кислород может координировать с разными атомами металлов структуры, проявляя тем самым разную реакционную способность. Шпинели в идеальной структуре кристаллизуются в кубической пространственной группе Fd-3m. В плотноупакованной решетке различают два типа пустот: тетраэдрические, ограниченные четырьмя кислородными анионами, и октаэдрические, ограниченные шестью кислородными анионами. Элементарная ячейка шпинели содержит 32 аниона кислорода, образующих 64 тетраэдрических (катионами металла занято 8) и 32 октаэдрических положения (катионами металла занято 16). В шпинелях переходные металлы могут размещаться в тетраэдрических и октаэдрических позициях. На основании большого количества теоретических и экспериментальных работ катионы по их склонности к занятию окта-пор располагаются в следующий ряд (при $*T = 0$): Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cu^{+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} . Катионы слева до Al^{3+} больше склонны к занятию октаэдрических пор, а катионы от Al^{3+} до Fe^{2+} могут занимать как тетра-, так и окта-поры [26]. Размещение ионов переходных металлов в октаэдрических вакансиях приводит к тому, что энергия связи Me–O уменьшается, это способствует более легкому электронному переходу и тем самым повышению скорости протекания реакции окисления, с чем, по-видимому, связана и более высокая активность синтезированных двойных систем по сравнению с индивидуальными оксидами.

В исследуемых катализаторах так называемым активным оксо-центром может служить как «решеточный» кислород, так и кислород, адсорбированный на поверхности металла или оксида в атомарной или молекулярной форме. И в зависимости от этого реакция может протекать как в одну стадию (механизм Ленгмюра–Хиншельвуда), так и в две стадии (механизм Марса–ван-Кревелена) [21]. В первом случае адсорбированный на катализаторе монооксид углерода реагирует с адсорбированным кислородом (слитный механизм). По механизму Марса–ван-Кревелена CO первоначально окисляется кислородом внешней решетки катализатора, в результате чего образуется кислородная вакансия, затем происходит повторное окисление шпинели кислородом из газовой фазы, т. е. активной формой кислорода является решеточный кислород и во время реакции происходит попеременное восстановление и окисление катализатора.

Для выяснения этого вопроса на Cu–Mn-катализаторе были проведены специальные опыты. Сначала реакцию окисления CO на катализаторе проводили в отсутствие воздуха; затем поверхность катализатора предварительно очищали инертным газом при температуре реакции, а затем реакцию проводили без доступа воздуха. В третьем варианте опытов после очистки катализатора инертным газом реакцию проводили в атмосфере инертного газа путем добавления в реакционную среду монооксида углерода. Результаты показали, что во всех экспериментах наблюдалась незначительная конверсия монооксида углерода, о чем свидетельствует повышение температуры реакции на 12–15 °C в течение первых 3 мин. Затем температура очень медленно падает до начальной температуры, что указывает на прекращение реакции. Только при введении воздуха в реакционную среду реакция начинает протекать интенсивно, и в течение 5–7 мин конверсия монооксида достигает 100 %. Эти опыты подтверждают предположение о протекании реакции по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда.

Результаты проведенных исследований показывают возможность получения активных многокомпонентных оксидных катализаторов технологически простым способом – золь-гель методом с горением. Формирование многофазных систем, включающим оксидные и шпинельные фазы при горении геля без дополнительной термической обработки, является доказательным преимуществом данного метода синтеза активных катализаторов для низкотемпературного окисления монооксида углерода в диоксид.

Заключение. Золь-гель методом с горением синтезированы каталитические системы на основе оксидов кобальта, меди и марганца для реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода в диоксид углерода. Установлено, что полученные золь-гель методом с горением кобальт-марганцевые и медь-марганцевые оксидные системы активны в реакции низкотемпературного окисления (110–140 °C) монооксида углерода в диоксид. Рентгенофазовым анализом установлено, что бинарные оксидные системы Co–Mn и Cu–Mn, полученные золь-гель методом

с горением, являются многофазными системами, содержащими манганиты кобальта, меди и оксиды этих металлов. Осуществлен одностадийный синтез каталитической системы Cu–Mn/Al₂O₃ золь-гель методом с горением совместно с гидрогелем оксида алюминия прекурсоров и определена ее высокая активность в низкотемпературной конверсии монооксида углерода.

Список использованных источников

- Royer, S. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides / S. Royer, D. Duprez // *Chem. Cat. Chem.* – 2011. – Vol. 3, N 1. – P. 24–65. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
- Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review / G. G. Xanthopoulou [et al.] // *Eurasian Chem.-Technol. J.* – 2015. – Vol. 17. – P. 17–32.
- Soliman, N. K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review / N. K. Soliman // *J. Mat. Res. Technol.* – 2019. – Vol. 8, N 2. – P. 2395–2407. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.012>
- Dey, S. Selection of Manganese oxide catalysts for catalytic oxidation of Carbon monoxide at ambient conditions / S. Dey, N. S. Mehta // *Res., Environ. Sustainability.* – 2020. – Vol. 1. – P. 100003. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100003>
- Mahammadunnisa, S. NiO/Ce_{1-x}Ni_xO^{2-δ} as an alternative to noble metal catalysts for CO oxidation / S. Mahammadunnisa, M. K. Reddy, N. Lingaiah // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – N 3. – P. 730–736. <https://doi.org/10.1039/C2CY20641B>
- Prasad, R. A Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst / R. Prasad, P. Singh // *Catal. Reviews: Science and Engineering.* – 2012. – Vol. 54, iss. 2. – P. 224–279. <https://doi.org/10.1080/01614940.2012.648494>
- Aniz, C. U. A study on catalysis by ferrosinels for preventing atmospheric pollution from carbon monoxide / C. U. Aniz, T. D. R. Nair // *Open J. Phys. Chem.* – 2011. – Vol. 1, N 3. – P. 124–130. <https://doi.org/10.4236/ojpc.2011.13017>
- Молчанов, В. В. Влияние механохимической активации на каталитические свойства ферритов со структурой шпинели / В. В. Молчанов, Р. А. Буянов, Ю. Т. Павлюхин // *Кинетика и катализ.* – 2003. – Т. 44, № 6. – С. 860–864. <https://doi.org/10.1023/B:KICA.0000009055.02997.9c>
- Nanosized copper ferrite materials: mechanochemical synthesis and characterization / E. Manova [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2011. – Vol. 184, iss. 5. – P. 1153–1158. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.035>
- Томина, Е. В. Микроволновый синтез ортоферрита иттрия и допирование его никелем / Е. В. Томина, Н. А. Куркин, С. А. Мальцев // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 306–312. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/768>
- Микроволновый синтез ферритов (Co, Ni, Cu, Zn) / Ю. Н. Литвишков [и др.] // *Журн. прикл. химии.* – 2018. – Т. 91, № 5. – С. 679–687.
- Рахманкулов, Д. Л. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Д. Л. Рахманкулов, И. Х. Бикбулатов. – М.: Химия, 2003. – 220 с.
- Ванецев, А. С. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А. С. Ванецев, Ю. Д. Третьяков // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 435–453.
- Yen-Chun, Liu. Magnetic and catalytic properties of copper ferrite nanopowders prepared by a microwave-induced combustion process / Yen-Chun Liu, Yen-Pei Fu // *Ceram. Int.* – 2010. – Vol. 36, iss. 5. – P. 1597–1601. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.02.032>
- Catalytic activity of copper ferrite synthesized with the using of microwave treatment in the oxidation reaction of carbon monoxide / G. R. Azimova [et al.] // *Am. J. Clin. Nutr.* – 2020. – Vol. 2. – P. 29–35.
- Bushkova, V. S. Synthesis and study of the properties of nanoferrites obtained by the sol-gel method with the participation of auto-combustion / V. S. Bushkova // *J. Nano- and Electronic Physics.* – 2015. – Vol. 7, N 1. – P. 01023–01029.
- Structural parameters and magnetic properties of copper ferrite nanopowders obtained by the sol-gel combustion / V. A. Zhuravlev [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 692. – P. 705–712. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.069>
- Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach / V. R. Bhagwata [et al.] // *Mater. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 248. – P. 11438. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114388>
- Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) by combustion with different concentrations of glycine / C. G. Kaufmann [et al.] // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 659. – P. 012079. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/659/1/012079>
- Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel auto combustion method / R. Kesavamoorthi [et al.] // *J. Chem. Pharm. Sci.* – 2016. – Vol. 9, N 1. – P. 160–162.
- Dey, S. Catalytic conversion of carbon monoxide into carbon dioxide over spinel catalysts: An overview / S. Dey, G. Ch. Dhal // *Mater. Sci. Energy Technol.* – 2019. – Vol. 2, iss. 3. – P. 575–588. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.06.003>
- Copper based mixed oxide catalysts (CuMnCe, CuMnCo and CuCeZr) for the oxidation of CO at low temperature / S. Dey [et al.] // *Mater. Discovery.* – 2017. – Vol. 10. – P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.md.2018.02.001>
- Effect of preparation conditions on the catalytic activity of CuMnOx catalysts for CO Oxidation / S. Dey [et al.] // *Bull. Chem. Reaction Eng. Catal.* – 2017. – Vol. 12, N 3. – P. 1–15. <https://doi.org/10.9767/brec.12.3.900.437-451>
- Kinetics of catalytic oxidation of CO over copper-manganese oxide catalyst / M. Li [et al.] // *Separation and Purification Technology.* – 2007. – Vol. 57, iss. 1. – P. 147–151. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.03.016>
- Pillai, U. R. Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst / U. R. Pillai, S. Deevi // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2006. – Vol. 64, N 1–2. – P. 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.005>
- Брусенцов, Ю. А. Основы физики и технологии оксидных полупроводников / Ю. А. Брусенцов, А. М. Минаев. – Тамбов, 2002. – 80 с.

References

1. Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. *ChemCatChem.*, 2011, vol. 3, pp. 24–65. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>
2. Xanthopoulou G. G., Novikova V. A., Knysha Yu. A., Amosova A. P. Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2015, vol. 17, pp. 17–32.
3. Soliman N. K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, no. 2, pp. 2395–2407. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.012>
4. Dey S., Mehta N. S. Selection of Manganese oxide catalysts for catalytic oxidation of Carbon monoxide at ambient conditions. *Resources, Environment and Sustainability*, 2020, vol. 1, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100003>
5. Mahammadunnisa S., Reddy M. K., Lingaiah N. NiO/Ce_{1-x}Ni_xO^{2-δ} as an alternative to noble metal catalysts for CO oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 2013, no. 3, pp. 730–736. <https://doi.org/10.1039/C2CY20641B>
6. Prasad R., Singh P. A Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2012, vol. 54, iss. 2, pp. 224–279. <https://doi.org/10.1080/01614940.2012.648494>
7. Aniz C. U., Nair T. D. R. A study on catalysis by ferrosinels for preventing atmospheric pollution from carbon monoxide. *Open Journal of Physical Chemistry*, 2011, vol. 1, no. 3, pp. 124–130. <https://doi.org/10.4236/ojpc.2011.13017>
8. Molchanov V. V., Buyanov R. A., Pavlyukhin Yu. T. Effect of Mechanochemical Activation on the Catalytic Properties of Ferrites with the Spinel Structure. *Kinetics and Catalysis*, 2003, vol. 44, no. 6, pp. 788–792. <https://doi.org/10.1023/B:KICA.0000009055.02997.9c>
9. Manova E., Tsoncheva T., Paneva D., Popova M., Velinov N., Kunev B., Tenchev K., Mitov I. Nanosized copper ferrite materials: mechanochemical synthesis and characterization. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, vol. 184, iss. 5, pp. 1153–1158. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.035>
10. Tomina E. V., Kurkin N. A., Mal'tsev S. A. Microwave synthesis of yttrium orthoferrite doped with nickel. *Kondensirovannye sredy i mezfaznye granicy = Condensed Matter and Interphases*, 2019, vol. 21, no. 2, pp. 306–312 (in Russian). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/768>
11. Litvishkov Yu. N., Zul'fugarova S. M., Aleskerova Z. F., Gasangulieva N. M., Shakunova N. V., Aleskerov A. G. Microwave synthesis of Co, Ni, Cu, Zn ferrites. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, no. 5, pp. 793–801. <https://doi.org/10.1134/S1070427218050105>
12. Rakhmankulov D. L., Bikbulatov I. Kh. *Microwave radiation and intensification of chemical processes*. Moscow, Khimiya Publ., 2003. 220 p. (in Russian).
13. Vanetsev A. S., Tret'yakov Yu. D. Microwave-assisted synthesis of individual and multicomponent oxides. *Russian Chemical Reviews*, 2007, vol. 76, no. 5, pp. 397. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003650>
14. Yen-Chun Liu, Yen-Pei Fu. Magnetic and catalytic properties of copper ferrite nanopowders prepared by a microwave-induced combustion process. *Ceramics International*, 2010, vol. 36, iss. 5, pp. 1597–1601. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.02.032>
15. Azimova G. R., Zul'fugarova S. M., Aleskerova Z. F., Ismailov E. H. Catalytic activity of copper ferrite synthesized with the using of microwave treatment in the oxidation reaction of carbon monoxide. *American Journal of Clinical Nutrition*, 2020, vol. 2, pp. 29–35.
16. Bushkova V. S. Synthesis and study of the properties of nanoferrites obtained by the sol-gel method with the participation of auto-combustion. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2015, vol. 7, no.1, pp. 01023–01029.
17. Zhuravlev V. A., Minin R. V., Itin V. I., Lilenko I. Yu. Structural parameters and magnetic properties of copper ferrite nanopowders obtained by the sol-gel combustion. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 692, pp. 705–712. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.069>
18. Bhagwata V. R., Ashok V. Humbeb, Morec S. D., Jadhav K. M. Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferritenanoparticles: Different fuels approach. *Materials Science & Engineering*, 2019, vol. 248, p. 11438. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114388>
19. Kaufmann C. G., Zampiva R. Y. S., Alves A. K., Bergmann C. P., Giorgini L. Synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) by combustion with different concentrations of glycine. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 659, p. 012079. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/659/1/012079>
20. Kesavamoorthi R., Vigneshwaran A. N., Vijayalakshmi Sanyal, C. Ramachandra Raja. Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel auto combustion method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 2016, vol. 9, no. 1, pp. 160–162.
21. Dey S., Dhal G. Ch. Catalytic conversion of carbon monoxide into carbon dioxide over spinel catalysts: An overview. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, vol. 2, iss. 3, pp. 575–588. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.06.003>
22. Dey S., Dhal G. C., Mohan D., Prasad R. Copper based mixed oxide catalysts (CuMnCe, CuMnCo and CuCeZr) for the oxidation of CO at low temperature. *Materials Discovery*. 2017, vol. 10, pp. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.md.2018.02.001>
23. Dey S., Dhal G. C., Mohan D., Prasad R. Effect of preparation conditions on the catalytic activity of CuMnOx catalysts for CO Oxidation. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2017, vol. 12, no. 3, pp. 1–15. <https://doi.org/10.9767/bcrec.12.3.900.437-451>
24. Li M., Wang D.-H., Shi X.-C., Zhang Z.-T., Dong T.-X. Kinetics of catalytic oxidation of CO over copper-manganese oxide catalyst. *Separation and Purification Technology*, 2007, vol. 57, iss. 1, pp. 147–151. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.03.016>

25. Pillai U. R., Deevi S. Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 64, no. 1–2, pp. 146–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.005>

26. Brusentsov Yu. A., Minaev A. M. *Fundamentals of physics and technology of oxide semiconductors*. Tambov, 2002. 80 p. (in Russian).

Информация об авторах

Зульфугарова Сима Мамед гызы – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (пр. Г. Джавида, 113, AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика). E-mail: zsm07@mail.ru

Азимова Гюнель Рамиз гызы – науч. сотрудник. Институт катализа и неорганической химии (пр. Г. Джавида, 113, AZ1043, Баку, Азербайджанская Республика). E-mail: ezimova2015@gmail.com

Алескерова Зулейха Фикрет гызы – науч. сотрудник. Институт катализа и неорганической химии (пр. Г. Джавида, 113, AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика). E-mail: zuleyxaalasarova@gmail.com

Гусейнли Горхмаз Мансур оглы – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения наук НАН Азербайджана (пр. Г. Алиева, 35, AZ7000, Нахчыван, Азербайджанская Республика). E-mail: huseynli72@list.ru

Тагиев Дилгам Бабир оглы – академик НАН Азербайджана, д-р хим. наук, профессор, директор Института катализа и неорганической химии (пр. Г. Джавида, 113, AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика). E-mail: dtagiyev@hotmail.com

Information about the authors

Zulfugarova Sima Mamed – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku, Azerbaijan Republic). E-mail: zsm07@mail.ru

Azimova Gunel Ramiz – Researcher. Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku, Azerbaijan Republic). E-mail: ezimova2015@gmail.com

Aleskeroiva Zuleyxa Fikret – Researcher. Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku, Azerbaijan Republic). E-mail: zuleyxaalasarova@gmail.com

Guseynli Gorkhmaz Mansur – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Natural Resources (35, G. Aliyev Ave., AZ7000, Nakhchivan, Azerbaijan Republic). E-mail: huseynli72@list.ru

Tagiyev Dilgam Babir – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor. Director of the Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry (113, H. Javid Ave., AZ1143, Baku, Azerbaijan Republic). E-mail: dtagiyev@hotmail.com

КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ
COLLOIDAL CHEMISTRYУДК 547.596
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-115-124>Поступила в редакцию 29.11.2022
Received 29.11.2022**А. Д. Воробьев, С. В. Буча, Е. В. Воробьева, Н. П. Крутько, Ю. В. Липай, М. А. Астахова***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ТЕРПЕНОВ С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Аннотация. Синтезированы сополимеры на основе метакриловой кислоты и природных терпеновых мономеров (α -пинен, β -пинен, Δ^3 -карен) с молекулярной массой $(0,3\text{--}0,5)\cdot 10^4$ и содержанием карбоксильных групп 14,5–16,3 %. Для синтезированных сополимеров определены гидродинамический радиус и сегмент Куна, характеризующий гибкость полимерной цепи, константа Хаггинса в водном и солевом растворах, концентрационные области формирования надмолекулярных структур. В присутствии катионного ПАВ (бензетония хлорид, Hyamine) в зависимости от концентрации сополимеров в системе образуются комплексы «полимер–ПАВ» в растворимой и нерастворимой формах. Показано, что эффективность стабилизирующего действия растворимых комплексов в отношении водной дисперсии карбоната кальция возрастает с увеличением содержания неполярных групп в полимерной цепи. Катионный ПАВ (Hyamine) предложен в качестве осадителя в методе количественного определения карбоксилсодержащих полимеров в водной и солевой средах.

Ключевые слова: синтез, сополимер, метакриловая кислота, терпен, поверхностно-активное вещество, реология, устойчивость дисперсии

Для цитирования. Получение сополимеров терпенов с метакриловой кислотой и их влияние на устойчивость неорганических дисперсий в присутствии катионных поверхностно-активных веществ / А. Д. Воробьев [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 115–124. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-115-124>

A. D. Vorobiev, S. V. Bucha, E. V. Vorobieva, N. P. Krutko, Yu. V. Lipai, M. A. Astakhova*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***SYNTHESIS OF TERPENE–METHACRYLIC ACID COPOLYMERS AND THEIR EFFECT ON THE STABILITY OF INORGANIC DISPERSIONS IN THE PRESENCE OF CATIONIC SURFACTANTS**

Abstract. Copolymers of methacrylic acid and natural terpene monomers (α -pinene; β -pinene; Δ^3 -karene) with the molecular weight of $(0.3\text{--}0.5)\cdot 10^4$ and a content of carboxyl groups of 14.5–16.3 % were synthesized. For the synthesized copolymers, hydrodynamic radius and the Kuhn segment, which characterizes flexibility of a polymer chain, were determined, as well as the Huggins constant in aqueous and saline solutions, and concentration regions for formation of supramolecular structures. In the presence of a cationic surfactant (benzetonium chloride, Hyamine), depending on the concentration of copolymers in the system, polymer-surfactant complexes were formed in soluble and insoluble forms. It has been shown that the effectiveness of the stabilizing action of soluble complexes with respect to an aqueous dispersion of calcium carbonate increases with an increase in the content of nonpolar groups in the polymer chain. A cationic surfactant (Hyamine) has been proposed as a precipitant in the method for the quantitative determination of carboxyl-containing polymers in aqueous and saline media.

Keywords: synthesis, copolymer, methacrylic acid, terpene, surfactant, rheology, stability of dispersion

For citation. Vorobiev A. D., Bucha S. V., Vorobieva E. V., Krutko N. P., Lipai Yu. V., Astakhova M. A. Synthesis of terpene–methacrylic acid copolymers and their effect on the stability of inorganic dispersions in the presence of cationic surfactants. *Vestsi Natsyonal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 115–124 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-115-124>

Введение. В последние годы возрос интерес к использованию карбоксилсодержащих (со)полимеров, в частности поликарбоновых кислот и композиций на их основе, в качестве стабилизаторов дисперсий карбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов в системах водоподготовки на предприятиях химической, нефтехимической, металлургической промышленности, жилищно-коммунального хозяйства [1–3].

Одним из методов повышения эффективности стабилизирующего действия карбоксилсодержащих полимеров в отношении неорганических дисперсий является использование дифильных полимеров, полученных путем «встраивания» гидрофобных мономерных фрагментов в карбоксилсодержащую матрицу. Такие полимеры обладают способностью к самопроизвольной ассоциации в водных растворах. Наличие гидрофобных групп в полимерной цепи приводит к агрегации макромолекул в кластеры с образованием межцепных мицеллоподобных ассоциатов. Гидрофильные группы полиэлектролита адсорбируются на межфазных поверхностях в дисперсиях карбонатов кальция и магния и экранируют гидрофобные области от окружающей полярной среды растворителя [4, 5].

Интересной в научном плане и актуальной для повышения экологической безопасности альтернативой синтетическим полимерам являются дифильные полимеры из биодоступных мономеров на основе растительного сырья, в частности терпеновых углеводородов. Представители этого класса природных соединений являются основными компонентами смол хвойных деревьев и эфирных масел растений. Их молекулы содержат функциональные группы различной природы и реакционной способности и включают структурно доступные двойные и сопряженные связи [6].

Вопросам синтеза и исследования свойств дифильных карбоксилсодержащих полимеров на основе природных терпеновых мономеров в последние годы уделяется много внимания [6–8], однако их влияние на устойчивость неорганических дисперсий, в том числе в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ), изучено недостаточно. Такие исследования актуальны и могут быть полезны для понимания коллоидно-химических процессов, протекающих в дисперсных системах при одновременном присутствии полиэлектролитов и низкомолекулярных катионных ПАВ.

Цель данной работы – получение сополимеров на основе терпенов и метакриловой кислоты, исследование их гидродинамических и реологических свойств и влияния на устойчивость неорганических дисперсий в присутствии катионных ПАВ (аминосодержащего соединения).

Экспериментальная часть. Синтез сополимеров на основе терпенов и метакриловой кислоты осуществляли следующим образом. В колбе с мешалкой и обратным холодильником нагревали смесь метакриловой кислоты (70 г) и терпена (α -пинен, β -пинен, Δ^3 -карен, структурные формулы которых представлены на рис. 1) (20 г), серной кислоты (4,9 г) и воды (125 г). Реакционную массу нагревали на водяной бане при перемешивании в течение 1,5–2,0 ч, пока она не загустевала. Полученный сополимер метакриловой кислоты с α -пиненом (СП₁), β -пиненом (СП₂), Δ^3 -кареном (СП₃) осаждали эфиром из спиртового раствора 3–4 раза, дополнительную очистку проводили с помощью диализа. После сушки в вакууме ($p_{\text{ост}} = 1,5\text{--}2,0$ мм рт. ст., $T = 20 \pm 0,5$ °С) получен полимер в виде белой стекловидной массы, растворимой в воде и этаноле. Выход СП₁ и СП₃ составляет 86–88 %, СП₂ 82–84 %, содержание основного вещества по данным элементного анализа 99,2–99,5 %. Молекулярная масса (ММ), определенная методом светорассеяния [9], составила для СП₁ – $0,35 \cdot 10^4$; СП₂ – $0,5 \cdot 10^4$; СП₃ – $0,3 \cdot 10^4$.



Рис. 1. Структурные формулы терпеновых углеводородов

Fig. 1. Chemical structures of terpene hydrocarbons

В работе использовали полиакриловую (ПК) и полиметакриловую (ПМК) кислоты с ММ $0,55 \cdot 10^4$ и бензетония хлорид (Hyamine; ММ = 448,10 г/моль); Sigma-Aldrich (рис. 2).

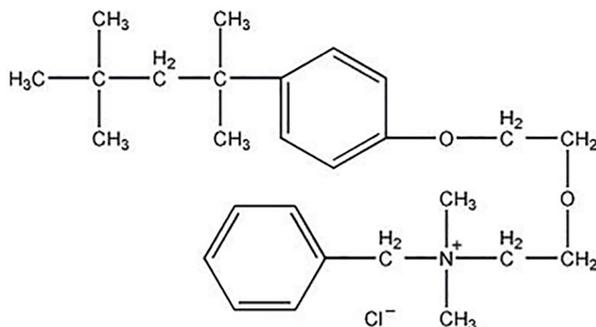


Рис. 2. Структурная формула бензетония хлорида

Fig. 2. Chemical structure of benzethonium chloride

Содержание карбоксильных групп в ПК, ПМК, СП определяли титрованием растворенной навески полимера щелочью [10]. Для этого в мерную колбу объемом 50 мл помещали 0,3 г исследуемого вещества, взвешенного с точностью до 0,0002 г, и доводили до метки бидистиллированной водой. Раствор полимера пропускали через сильнокислотный катионит в Н-форме (марка КУ 2-8), затем титровали 0,1 н. раствором NaOH и измеряли pH на pH-метре Mettler Toledo; проводили контрольный опыт с тем же количеством растворителя. По результатам эксперимента содержание карбоксильных групп для полимеров составило (%): ПК – 61,1, ПМК – 48,8, СП₁ – 14,5, СП₂ – 16,3, СП₃ – 15,7.

Вискозиметрические измерения водных и солевых (NaCl 0,07 моль/л) растворов полимеров проводили, используя капиллярный вискозиметр Уббелоде с диаметром капилляра 0,86 мм. Реологические характеристики систем, содержащих сополимер и ПАВ, определяли на ротационном вискозиметре «Brookfield» марки «LVDV++Pro» со стандартными комплектами S18 и S16. Измерения проводили при $(20 \pm 0,5)$ °С. Реологические и гидродинамические характеристики растворов сополимеров рассчитывали по экспериментальным данным в соответствии с [9, 11]. По концентрационной зависимости приведенной вязкости определяли характеристическую вязкость $[\eta]$, константу Хаггинса (K_X) по следующей формуле:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_X [\eta]^2 C, \quad (1)$$

где K_X – константа Хаггинса; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость; C – концентрация полимера, г/дл; $[\eta]$ – характеристическая вязкость, дл/г.

Гидродинамический радиус (R_h) макромолекул и сегмент Куна L_c рассчитывали следующим образом:

$$R_h = \left(\frac{3[\eta]M}{10\pi N_A} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где R_h – гидродинамический радиус, нм; π – математическая константа, выражающая отношение длины окружности к длине ее диаметра; M – молекулярная масса; N_A – число Авогадро, моль⁻¹.

$$L_c = \frac{0,33\mu_M}{b \Phi \sin(\varphi/2) V^{1/3}}, \quad (3)$$

где L_c – сегмент Куна, нм; μ_M – молярная масса мономерного звена акриламидного полимера, кг/моль; $b = 1,54 \cdot 10^{-10}$ – длина связи С–С в основной цепи макромолекулы, м; $\varphi = 109$ – валентный угол между ковалентными связями основной цепи; V – объем макромолекулярного клубка, м³.

Концентрацию кроссовера (C^*) растворов полимеров находили как величину, обратно пропорциональную приведенной вязкости. Концентрацию образования флуктуационной сетки зацеплений (C_c) определяли графически по излому концентрационной зависимости удельной вязкости.

Седиментационные свойства оценивали через изменение оптической плотности D и коэффициента светопропускания (T , %) водной дисперсии карбоната кальция с добавками полимеров и ПАВ. Измерения проводили с помощью спектрофотометра Varian Cary 50 при длине волны 340 и 450 нм в кюветах толщиной 30 мм при температуре (20 ± 2) °С.

Результаты и их обсуждение. В зависимости от содержания полимера в растворе выделяют три концентрационных режима: разбавленный, в котором среднее расстояние между макромолекулами значительно превышает размеры полимерного клубка и клубки отделены друг от друга молекулами растворителя; полуразбавленный, когда клубки перекрываются и их взаимодействие друг с другом приводит к образованию флуктуационной сетки зацеплений, и концентрированный, в котором полимерные цепи переплетаются и независимое движение макромолекулы становится невозможным [12, 13].

Приведенная вязкость водных растворов синтезированных сополимеров возрастает при разбавлении (рис. 3), что обусловлено увеличением размеров макромолекулярных клубков, связанных с ростом электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи (полиэлектролитным набуханием). Другой причиной нелинейного увеличения вязкости раствора полимера является изменение концентрационного режима раствора, обусловленное взаимодействием макромолекул и образованием межмолекулярных ассоциатов.

Изменение концентрационного режима раствора полимера сопровождается изменением реологических свойств макромолекул. Зависимость удельной вязкости растворов (NaCl, 0,07 моль/л) сополимеров от концентрации имеет два участка, которые соответствуют режиму разбавленного и полуразбавленного растворов (рис. 4).

При низкой концентрации полимеров в области разбавленных растворов макромолекулы движутся трансляционно, независимо друг от друга, вязкость невелика и практически не зависит от концентрации. С повышением концентрации полимера в растворе возрастает количество контактов макромолекул друг с другом и вязкость увеличивается, происходит переход от разбавленного режима к полуразбавленному, который характеризуется концентрацией кроссовера C^* . Для растворов полиэлектролитов существует некоторая «пограничная» область – область неперекрывающихся клубков – между C^* и концентрацией образования флуктуационной сетки зацеплений C_e [13].

Для синтезированных сополимеров протяженность области неперекрывающихся клубков составляет $0,12 < C < 0,17$ г/дл (табл. 1) вне зависимости от вида мономера. В случае сополимера с α -пиненом гидродинамический радиус и сегмент Куна, характеризующий гибкость полимерной цепи, несколько выше, чем для сополимеров с другими терпенами. Уменьшение константы Хаггинса в водном растворе в 1,5–1,6 раза по сравнению с соевым раствором свидетельствует о более интенсивном взаимодействии молекул сополимеров с водным растворителем.

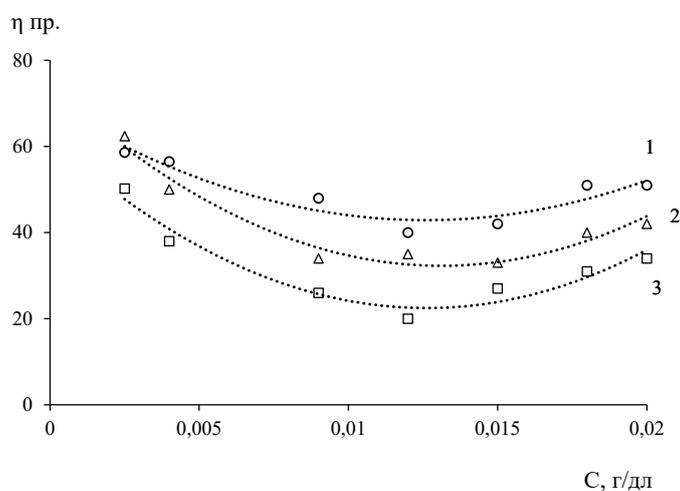


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости растворов СП₁ (1), СП₃ (2) и СП₂ (3) от их концентрации

Fig. 3. The reduced viscosity of solutions CP₁ (1), CP₃ (2) and CP₂ (3) vs their concentration curves

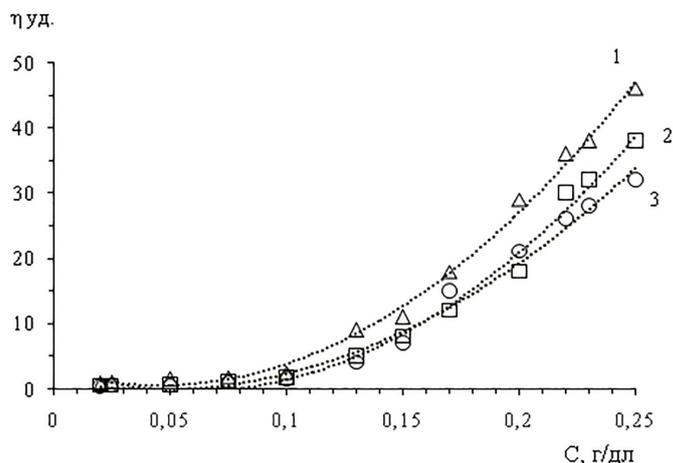


Рис. 4. Концентрационная зависимость удельной вязкости растворов (NaCl) сополимеров СП₁ (1), СП₃ (2), СП₂ (3)
 Fig. 4. Concentration vs specific viscosity of the solutions (NaCl) of copolymers CP₁ (1), CP₃ (2), CP₂ (3) curves

Т а б л и ц а 1. Гидродинамические характеристики водного и солевого (NaCl, 0,07 моль/л) растворов сополимеров

Table 1. Hydrodynamic characteristics of aqueous and saline (NaCl, 0,07 mol/l) solutions of copolymers

Полимер	C*, г/дл	C _c , г/дл	K _X		R _h , нм	L _c , нм
			водный	солевой		
СП ₁	0,12	0,17	0,32	0,61	102,8	3,5
СП ₂	0,12	0,16	0,45	0,70	92,8	3,2
СП ₃	0,13	0,16	0,37	0,52	96,5	3,2

В системе, содержащей противоположно заряженные полиэлектролит и мицеллообразующий ПАВ, электростатическое и гидрофобное взаимодействие компонентов вызывает ассоциацию при очень низких концентрациях ПАВ и полимера, известных как критическая концентрация агрегации, которая обычно ниже критической концентрации мицеллообразования свободного ПАВ [14]. Как видно из реограмм, приведенных на рис. 5, композиции СП₁ (C полимера 0,12 г/дл)

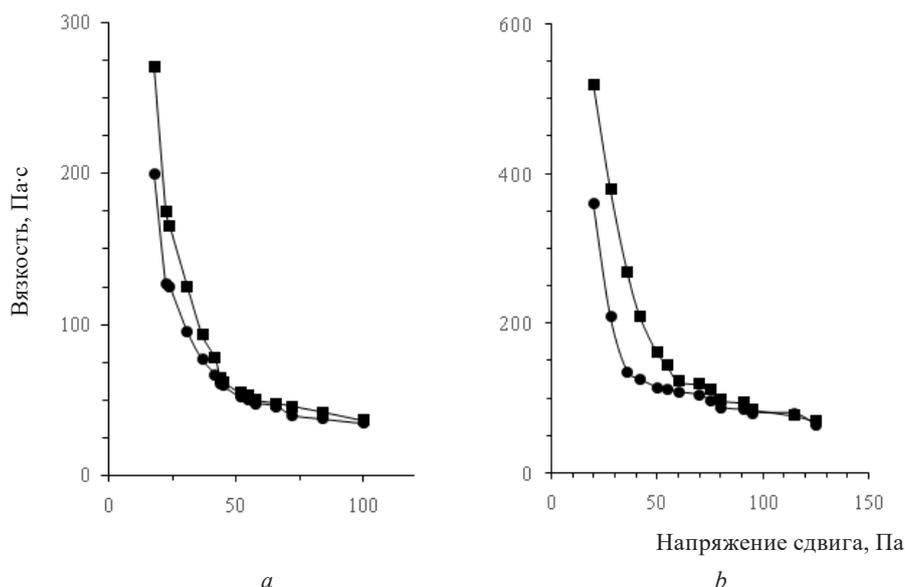


Рис. 5. Реологические кривые водной системы СП₁–ПАВ при концентрации ПАВ, мас. %: 0,5 (a) и 2,0 (b):
 ■ – прямой ход кривой; ● – обратный ход кривой

Fig. 5. Rheological curves of the water system CP₁–surfactant, surfactant concentration, wt. %: 0,5 (a) and 2,0 (b):
 ■ – direct course of the curve; ● – reverse curve

с катионным ПАВ (Hyamine) (0,5 и 2,0 % от массы полимера) проявляют тиксотропные свойства. Вязкостная тиксотропия при высоких напряжениях сдвига свидетельствует о разрушении и последующем восстановлении структуры ассоциатов из молекул полимера и ПАВ.

На реологических кривых, характеризующих поведение композиции СП₁–ПАВ при различных температурах в соответствии с [15], можно выделить несколько участков. В области до статического предела упругости P_{k1} на кривых выделяются упруго-эластические области, в которых деформации полностью обратимы. В области, превышающей P_{k1} , присутствует участок с наибольшей пластической вязкостью по Шведову η_0^* . В этой области происходят незначительные разрушения связей между молекулами полимера и ПАВ, которые при малых скоростях сдвига успевают восстанавливаться. Выше динамического предела текучести (P_{k2}) наблюдается течение с минимальной пластической вязкостью. При больших скоростях сдвига структурная сетка разрушается, вязкость падает, что характеризуется изменением напряжения, соответствующего предельному разрушению структуры (P_m), и наименьшей пластической вязкости по Бингаму (η_m^*). Прочность и число связей тем значительней, чем больше разность между вязкостью практически неразрушенной структуры (η_0^*) и вязкостью предельно разрушенной структуры (η_m^*). О прочности связей в структуре можно также судить по величине динамического предела текучести P_{k2} , соответствующего преодолению упругости системы и началу ее пластического течения: чем выше значение предела текучести, тем прочнее связи и медленнее восстанавливается структура. Как следует из табл. 2, разность между η_0^* и η_m^* возрастает при увеличении концентрации ПАВ в системе с сополимером и с ростом температуры.

Т а б л и ц а 2. Структурно-реологические характеристики композиций СП₁–ПАВ
T a b l e 2. Structural and rheological characteristics of the compositions CP₁–surfactant

Концентрация ПАВ, мас.%	Температура, °С	P_{k1} , Па	η_0^* , Па·с	P_{k2} , Па	η_m^* , Па·с	P_m , Па
0,5	20	21,2	27,6	55,6	18,4	98,4
1,0		30,7	40,4	67,2	27,1	147,8
2,0		64,6	118,2	85,1	93,7	149,9
0,5	40	14,5	28,3	27,3	15,3	65,8
1,0		25,8	38,6	53,1	24,2	132,8
2,0		46,8	85,8	80,6	56,6	137,2
0,5	60	8,0	21,5	19,8	11,3	58,7
1,0		17,7	38,8	51,2	19,6	114,2
2,0		35,5	86,6	78,4	48,4	132,2
0,5	80	6,4	22,8	16,3	10,1	54,8
1,0		14,2	39,1	48,7	17,3	93,1
2,0		26,4	88,6	72,8	37,9	123,1

Увеличение концентрации сополимера СП₁ и ПАВ (соотношение 10 : 1) приводит к увеличению мутности двойной системы. В области низких концентраций сополимера оптическая плотность невелика, не зависит от концентрации полимера и имеет близкие значения с системой без ПАВ. С увеличением концентрации сополимера оптическая плотность двойной системы возрастает в большей степени по сравнению с системой, содержащей сополимер.

По мнению авторов [16], при низком содержании сополимера и ПАВ образуются растворимые комплексы, повышение концентраций компонентов приводит к образованию в системе нерастворимого продукта взаимодействия анионного сополимера и катионного ПАВ. Электростатическое взаимодействие компонентов дополняется ассоциацией неполярных участков молекул, которая с ростом температуры имеет тенденцию к усилению, что подтверждается данными, приведенными в табл. 2.

Показано, что введение в раствор СП₁ катионного ПАВ (Hyamine) (концентрация 12,0 мас. %) приводит к увеличению оптической плотности (рис. 6). Это связано с взаимодействием противоположно заряженных молекул ПАВ и полиэлектролита, компенсацией зарядов молекул, их гидрофобизацией и формированием глобулярных частиц. Обнаружено возрастание солубилизации

рующей способности водных растворов СП₁, СП₂, СП₃ при введении амина. Полученные данные позволяют сделать заключение, что электростатическое взаимодействие полимера с ПАВ дополняется гидрофобными взаимодействиями неполярных участков молекул компонентов.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 6, дополнены линией тренда линейного типа. Величина достоверности аппроксимации R^2 в уравнении аппроксимации составляет 0,9955, что указывает на хорошее совпадение расчетной прямой с исходными данными. Результаты статистической обработки экспериментальных данных подтвердили линейность в диапазоне измерений концентрации синтезированных сополимеров на основе метакриловой кислоты и терпеновых углеводов (СП₁, СП₂, СП₃) и показали возможность их количественного определения спектрофотометрическим методом.

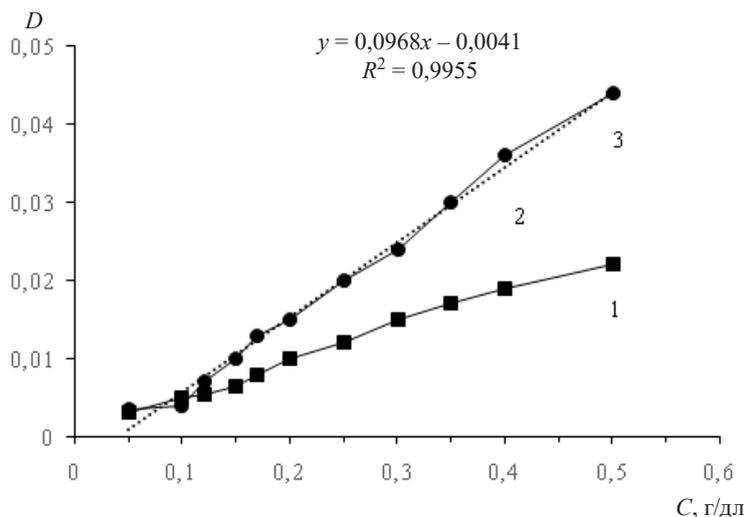


Рис. 6. Оптическая плотность СП₁ (1) и системы СП₁–ПАВ (2) в зависимости от концентрации полимера: 1, 2 – по экспериментальным данным; 3 – линия тренда линейного типа

Fig. 6. Absorbance of (1) CP₁ and (2) CP₁–surfactant system vs polymer concentration: 1, 2 – are built according to experimental data; 3 – linear type trend line

Экспериментально показана возможность использования данного метода для систем с полиакриловой, полиметакриловой кислотами, сополимерами акриламида с акриловой кислотой и другими карбоксилсодержащими полимерами в водной и солевой (растворы хлоридов натрия и калия) средах. В частности, результаты спектрофотометрического определения полиакриловой кислоты в растворе NaCl аппроксимированы, зависимость оптической плотности от концентрации полиэлектролита дополнена линией тренда с линейной функциональной зависимостью $y = ax + b$ и величиной достоверности аппроксимации (R^2) 0,9935. Рассчитанные метрологические параметры метода подтвердили высокую точность измерений, позволили оценить интервалы обнаружения и количественного определения, относительные пределы повторяемости, избирательности и устойчивости и др. Метод количественного определения карбоксилсодержащих полимеров в солевой среде предложен для использования в практике лабораторного контроля применения реагентов в технологиях обогащения минеральных руд и производства выварочной соли.

Седиментационную устойчивость водной дисперсии карбоната кальция оценивали по изменению коэффициента пропускания системы через 60 мин. В системах без добавок или в присутствии амина (0,5 мас.%) коэффициент пропускания дисперсии карбоната кальция за период измерений уменьшается в 2 раза (рис. 7). Если в систему, кроме ПАВ, добавлен полиэлектролит, то коэффициент пропускания уменьшается от 3,6 до 8,0 раза, причем в большей степени при введении в систему синтезированных сополимеров, чем полиакриловой и полиметакриловой кислот.

Дисперсия карбоната кальция стабилизируется и седиментационная устойчивость возрастает при использовании карбоксилсодержащих полиэлектролитов. Основное значение для стабили-

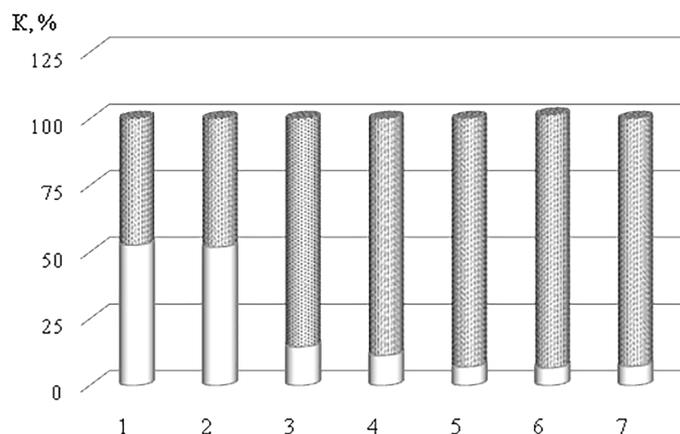


Рис. 7. Коэффициент пропускания водной дисперсии карбоната кальция (1), в присутствии ПАВ (2), ПАВ и ПК (3), ПМК (4), СП₁ (5), СП₂ (6), СП₃ (7)

Fig. 7. Transmission coefficient of an aqueous dispersion of calcium carbonate (1), in the presence of surfactant (2) and the combined presence of surfactant and PA (3), PMA (4), CP₁ (5), CP₂ (6), CP₃ (7)

зации данной дисперсной системы имеет структурно-механический фактор [17]. Ослабление сил взаимного притяжения между частицами твердой фазы, приводящее к стабилизации дисперсии, обусловлено формированием вокруг коллоидных частиц адсорбционных слоев из молекул дисперсионной среды и растворенных в ней веществ. Адсорбционные слои из макромолекул полимеров создают структурно-механический барьер, препятствующий сближению частиц. Эффективность стабилизирующего действия в ряду исследованных карбоксилсодержащих полимеров возрастает с увеличением содержания неполярных групп в полимерной цепи.

Заключение. В лабораторных условиях синтезированы сополимеры на основе метакриловой кислоты и терпеновых углеводов (α -пинен, β -пинен, Δ^3 -карен) с молекулярной массой $(0,3-0,5) \cdot 10^4$ и содержанием карбоксильных групп 14,5–16,3 %. Для синтезированных сополимеров определена область неперекрывающихся клубков: $C^* < C < C_e$, протяженность которой мало зависит от вида мономера и составляет $0,12 < C < 0,17$ г/дл. Гидродинамический радиус и сегмент Куна, характеризующий гибкость полимерной цепи, для сополимера с α -пиненом выше на 6,5–10,8 и 9,4 % соответственно, чем с другими мономерами. Уменьшение константы Хаггинса в водном растворе в 1,5–1,6 раза по сравнению с соевым раствором свидетельствует о более интенсивном взаимодействии молекул сополимеров с водным растворителем.

Результаты реологических исследований бинарной композиции сополимеров и катионного ПАВ (бензетония хлорид, Нуамин) в области низких концентраций свидетельствуют о межмолекулярном взаимодействии компонентов. Повышение концентрации сополимера и ПАВ приводит к увеличению мутности и образованию нерастворимого осадка бинарной композиции анионного полимера и катионного ПАВ. На основании полученных данных разработан метод количественного определения карбоксилсодержащих полимеров в водной и солевой средах, который предложен для использования на практике. Установлено, что эффективность стабилизирующего действия карбоксилсодержащих полимеров в присутствии катионного ПАВ в отношении водной дисперсии карбоната кальция возрастает с увеличением содержания неполярных групп в полимерной цепи.

Список использованных источников

1. Фрог, Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М. : Изд-во ассоциации строит. вузов, 2007. – 655 с.
2. Flynn, D. J. Nalco Water Handbook / D. J. Flynn. – 3rd Edition. – McGraw-Hill, 2009. – 1280 p.
3. Полиакриловая кислота и композиции на ее основе для ингибирования осадкообразования в водооборотных системах / И. В. Шестак [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82, № 10. – С. 1742–1745.
4. Structural changes and chain conformation of hydrophobic polyelectrolytes / M. D. Carbajal-Tinoco [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2002. – Vol. 106, N 47. – P. 12165–12169. <https://doi.org/10.1021/jp020323c>

5. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2007. – 528 с.
6. A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings / M. F. Sainz [et al.] // *Polym. Chem.* – 2016. – Vol. 7. – P. 2882–2887. <https://doi.org/10.1039/C6PY00357E>
7. Tomsett, M. R. Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids / M. R. Thomsett, T. E. Storr, O. R. Monaghan // *Green Materials.* – 2016. – Vol. 4, N 3. – P. 115–134. <https://doi.org/10.1680/jgrma.16.00009>
8. Wilbon, P. A. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, androsin // P. A. Wilbon, F. Chu, Ch. Tang // *Progress in Polymer Science.* – 2013. – Vol. 34, N 1. – P. 8–37. <https://doi.org/10.1002/marc.201200513>
9. Кабанов, В. А. Практикум по высокомолекулярным соединениям / В. А. Кабанов. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
10. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие / А. М. Торопцева, В. М. Бондаренко, К. В. Белгородская. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
11. Осипова, В. И. Гидродинамические, оптические и конформационные свойства гребнеобразных и разветвленных полимеров : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.06 / В. И. Осипова. – СПб., 2017. – 118 л.
12. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения / Ю. Д. Семчиков. – М.: Академия, 2005. – 368 с.
13. Литманович, Е. А. Концентрационный режим раствора полиэтиленимина и его влияние на свойства комплексов полиэтиленимин–полиакриловая кислота / Е. А. Литманович, С. О. Захарченко // *Структура и динамика молекулярных систем.* – 2003. – № 10. – С. 107–110.
14. Kogej, K. Association and structure formation in oppositely charged polyelectrolyte–surfactant mixtures / K. Kogej // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2010. – Vol. 158, iss. 1-2. – P. 68–83. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.04.003>
15. Малкин, А. Я. Реология: концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – СПб.: Профессия, 2007. – 557 с.
16. Thünemann, A. F. Polyelectrolyte–surfactant Complexes (synthesis, structure and material aspects) / A. F. Thünemann // *Progress in Polymer Science* – 2002. – Vol. 27, N 8. – P. 1473–1572. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00017-5)
17. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: избр. тр. / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 384 с.

References

1. Frog B. N., Levchenko A. P. *Water treatment.* Moscow, Publishing House of the Association of Construction Universities, 2007. 655 p. (in Russian).
2. Flynn D. J. *Nalco Water Handbook.* 3rd Ed. McGraw-Hill, 2009. 1280 p.
3. Shestak I. V., Vorob'eva E. V., Basalyga I. I., Krut'ko N. P., Vorob'ev A. D. Polyacrylic acid and formulations based on it as inhibitors of deposit formation in water-recycling systems. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, vol. 82, pp. 1894–1897. <https://doi.org/10.1134/S1070427209100280>
4. Carbajal-Tinoco M. D., Ober R., Dolbnya I., Bras W., Williams C. E. Structural changes and chain conformation of hydrophobic polyelectrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, vol. 106, no. 47, pp. 12165–12169. <https://doi.org/10.1021/jp020323c>
5. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions.* John Wiley & Sons, Ltd., 2002. 547. <https://doi.org/10.1002/0470856424>
6. Sainz M. F., Souto J. A., Regentova D., Johansson M. K. G., Timhagen S. T., Irvine D. J., Buijssen P., Koning C. E., Stockman R. A., Howdle S. M. A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings. *Polymer Chemistry*, 2016, vol. 7, pp. 2882–2887. <https://doi.org/10.1039/C6PY00357E>
7. Tomsett M. R., Storr T. E., Monaghan O. R. Progress in the synthesis of sustainable polymers from terpenes and terpenoids. *Green Materials*, 2016, vol. 4, no. 3, pp. 115–134. <https://doi.org/10.1680/jgrma.16.00009>
8. Wilbon P. A., Chu F., Tang Ch. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, androsin. *Progress in Polymer Science*, 2013, vol. 34, no. 1, pp. 8–37. <https://doi.org/10.1002/marc.201200513>
9. Kabanov V. A. *Workshop on macromolecular compounds.* Moscow : Chemistry, 1985. 224 p. (in Russian)
10. Toroptseva A. M., Bondarenko V. M., Belogorodskaya K. V. *Laboratory workshop on chemistry and technology of macromolecular compounds.* Leningrad, Khimiya Publ. Leningrad branch, 1972. 416 p. (in Russian).
11. Osipova V. I. *Hydrodynamic, optical and conformational properties of comb-like and branched polymers.* St. Petersburg, 2017. 118 p. (in Russian).
12. Semchikov Yu. D. *High-molecular compounds.* Moscow, Akademiya Publ., 2005. 368 p. (in Russian).
13. Litmanovich E. A., Zakharchenko S. O. Concentration regime of a polyethyleneimine solution and its effect on the properties of polyethyleneimine-polyacrylic acid complexes. *Struktura i dinamika molekulyarnykh system = Structure and dynamics of molecular systems*, 2003, no. 10, pp. 107–110 (in Russian).
14. Kogej K. Association and structure formation in oppositely charged polyelectrolyte–surfactant mixtures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, vol. 158, iss. 1-2, pp. 68–83. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2009.04.003>
15. Malkin A. Ya., Isaev A. I. *Rheology: concepts, methods, applications.* St. Petersburg: Professiya Publ., 2007. 557 p. (in Russian).
16. Thünemann A. F. Polyelectrolyte–surfactant Complexes (synthesis, structure and material aspects). *Progress in Polymer Science*, 2002, vol. 27, no. 8, pp. 1473–1572. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00017-5)
17. Rebinde P. A. *Surface phenomena in dispersed systems. Physical and chemical mechanics. Selected works.* Moscow, Nauka Publ., 1979. 384 p. (in Russian).

Информация об авторах

Воробьев Артем Дмитриевич – канд. техн. наук, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: avorobiov@igic.bas-net.by

Буча Светлана Васильевна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bucha1003@gmail.com

Воробьева Елена Викторовна – д-р хим. наук, профессор, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, ген. директор ГНПО «Химические продукты и технологии» (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Липай Юлия Владимировна – канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Yuliya.M@tut.by

Астахова Марина Александровна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: marina88ama@gmail.com

Information about the author

Vorobiev Artem D. – Ph. D. (Engineering), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: avorobiov@igic.bas-net.by

Bucha Sviatlana V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bucha1003@gmail.com

Vorobieva Elena V. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Krutko Nikolay P. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General of the State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies» (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Lipai Yuliya V. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yuliya.M@tut.by

Astakhova Marina A. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marina88ama@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 541.182
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-125-138>

Поступила в редакцию 23.01.2023
Received 23.01.2023

К 100-летию академика В. С. Комарова

Т. Ф. Кузнецова¹, Е. А. Копыш¹, Л. В. Кульбицкая¹, Д. Ж. Жумаева², А. И. Иванец¹

¹*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, Узбекистан*

ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА УПОРЯДОЧЕННОГО НАНОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА МЕЗОГЕННОМ ТЕМПЛАТЕ

Аннотация. Разработано несколько путей синтеза и исследованы корреляции между переменными процедуры синтеза и физико-химическими свойствами нанопористых кремнеземных материалов типа МСМ-48, осаждаемых темплатным методом в присутствии низковалентного катиона железа(II). Изучено изменение структуры мезопористого каркаса кремнезема, его текстурных свойств и степени энергетической неоднородности поверхности в зависимости от молярного соотношения Fe:Si, значения pH (4 и 9 единиц), ступенчатого прокаливания (673 и 923 К) и экстракции цетилпиридиниевого темплата этанолом из ксерогелей.

Ключевые слова: БЭТ, удельная поверхность, мезопоры, темплат, МСМ-48, ферросиликат

Для цитирования. Текстурные свойства упорядоченного нанопористого кремнезема, синтезированного на мезогенном темплате / Т. Ф. Кузнецова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 125–138. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-125-138>

T. F. Kouznetsova¹, E. A. Kopysh¹, L. V. Kulbitskaya¹, D. J. Jumaeva², A. I. Ivanets¹

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

²*Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan*

TEXTURAL PROPERTIES OF ORDERED NANOPOROUS SILICA SYNTHESIZED ON MESOGENIC TEMPLATE

Abstract. Several synthesis routes have been developed and correlations between the variables of the synthesis procedure and the physicochemical properties of nanoporous silica materials of the MCM-48 type deposited by the template method in the presence of a low-valent iron (II) cation have been investigated. Changes in the structure of silica mesoporous framework, its textural properties and the degree of energy inhomogeneity of the surface were studied depending on the Fe/Si molar ratio, pH values (4 and 9 units), stepwise calcination (673 and 923 K) and extraction of cetylpyridinium template with ethanol from xerogels.

Keywords. BET, specific surface area, mesopores, template, MCM-48, ferrosilicate

For citation. Kouznetsova T. F., Kopysh E. A., Kulbitskaya L. V., Jumaeva D. J., Ivanets A. I. Textural properties of ordered nanoporous silica synthesized on mesogenic template. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 2, pp. 125–138 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-125-138>

Введение. Объемные нанопористые материалы типа M41S (групповое название мезопористых материалов МСМ, акроним от англ. Mobil Composition of Matter) производят с использованием самосборки молекул различных мезогенных темплатов для конденсации на них предшественников кремнезема [1–5]. Удаление темплатов при прокаливании или экстракции растворителем приводит к мезопористым материалам, наполненным сетевыми полостями-порами с различной топологией. Это семейство материалов обладает аморфным каркасом, упорядоченным распределением мезопор одинакового размера от 2 до 20 нм, большим объемом пор (около 1 см³/г), развитой удельной поверхностью (около 1000 м²/г) и высокой плотностью поверхностных силанольных групп, способствующих последующим процессам функционализации. Такие особенности мезопористых кремнеземов делают их идеальными кандидатами для тех приложений, которые требуют адсорбции молекул и большого объема пор. Это адсорбция, катализ, сепарация, жидкостная

хроматография, доставка лекарств, иммобилизация биомолекул, армирование полимеров и нанокастинг иных мезопористых материалов.

Мезопористый материал МСМ-48 среди других членов семейства M41S наиболее интересен для применения в качестве катализатора или носителя катализаторов, а также как сенсор, адсорбент или жесткий темплат для некремнеземных наноструктур. Текстура МСМ-48 в отличие от кремнезема МСМ-41 с его одномерной гексагональной упорядоченностью каналов имеет уникальное кубическое расположение трехмерных переплетенных структур [6–9], что позволяет избежать блокировки пор молекулой-«гостем». Тем не менее, несмотря на преимущества чистого кремнезема МСМ-48, его использование в каталитических реакциях или селективной жидкостной адсорбции ограничено из-за нейтральности каркаса этого материала, т.е. по причине отсутствия активных кислотных центров, сопровождаемого малой ионообменной емкостью, низкой каталитической активностью, слабой поверхностной кислотностью и недостаточной гидротермальной стабильностью. Введение различных активных металлов в каркас МСМ-48 может повысить его ионообменную емкость и реактивность. Предпринимавшиеся до настоящего времени попытки включения Sn, Al, Fe, Zr, Ti, Mn и Cr в кремнеземный каркас мезопористого МСМ-48 [9–13], равно как и предыдущий опыт авторов настоящей работы [14–17], доказывают возможность получения однородных частиц МСМ-48 субмикронного размера с узким распределением пор по размеру и с развитой геометрической структурой. Обнаружено, что незначительная замена атомов кремния на катионы металлов в МСМ-48 существенно не изменяет его текстурных свойств, в то время как более высокое содержание введенного металла приводит к значительному уменьшению площади поверхности и нарушению структурной регулярности. Функционализированные металлом или оксидом металла мезопористые молекулярные сита МСМ-48 представляют огромный интерес для процессов катализа, адсорбции и сепарации, поскольку не только обладают улучшенным массопереносом и упрочненной структурой за счет утолщения стенок пор, но и содержат активные окислительно-восстановительные центры, играющие важную роль в адсорбционных и каталитических процессах [15, 18, 19]. Так, например, путем сочетания каталитических реагентов Фентона и упорядоченных мезопористых кремнезёмов можно производить новые железосиликатные гетерогенные катализаторы с усовершенствованной структурой и высокой активностью для эффективных фентон-подобных приложений. Повышение практической значимости и синтез материалов, потенциально полезных для новых каталитических приложений при сохранении текстуры и адсорбционной активности мезопористого МСМ-48 путем его функционализации низковалентным ферро-ионом, является целью настоящей работы.

Методика эксперимента. Синтез мезопористых молекулярных сит МСМ-48 с различным соотношением Fe : Si, обозначенных далее FeМСМ-48, осуществляли методом соосаждения на мезогенном темплате, взяв в качестве источника железа(II) соответствующую среднюю соль, $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, а в качестве источника кремния(IV) – метасиликат натрия, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Молярное соотношение Fe : Si в исходных растворах составляло 0 : 100, 1 : 99, 5 : 95. В стандартной процедуре в 5,0 %-ный водный раствор хлорида цетилпиридиния, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5]^+\text{Cl}^-$, марки «ч. д. а.» вносили пентагидрат метасиликата натрия марки «ч. д. а.» с получением раствора с концентрацией 5,5 % SiO_2 . Для нейтрализации гидроксида натрия в раствор вводили 35,0 %-ную серную кислоту и выдерживали смесь в течение получаса при 313 К. Затем к реакционной смеси добавляли водные растворы гептагидрата сульфата железа(II) марки «ч.». Разбавленным раствором гидрата аммиака (1:1) после выдержки смеси в течение 10 мин при 313 К доводили значение pH до 6,0 единиц. Далее осадок отделяли и высушивали на воздухе. С целью катионного обмена полученный ксерогель суспендировали в 3,0 %-ном водном растворе сульфата аммония и затем при значении pH 9,0 – дважды в растворе гидрата аммиака (1:1), после чего двукратно промывали дистиллированной водой, нагретой до 333 К. Наконец, отфильтрованный ксерогель вновь подсушивали на воздухе и прокаливали 2 ч при 923 К. Экстракцию темплата из ксерогеля, высушенного при температуре 393 К, проводили этанолом в аппарате Сокслета. Образцы, полученные при pH 4, далее обозначены как «кислотный» кремнезем, а при pH 9 – как «основной» кремнезем.

Для определения текстурных свойств силиката и ферросиликата со структурой МСМ-48, а именно удельной поверхности (A), распределения пор по размерам (PSD – Pore Size Distribution)

и объема пор (V), применяли экспериментальный метод низкотемпературной физической адсорбции–десорбции азота, основанный на равновесии ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами газа и твердыми частицами вещества. Стандартные измерения изотерм адсорбции–десорбции азота (N_2 ; 77 К; $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$) осуществляли на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics, США).

Для изучения геометрических причин сорбционной активности полученных железосиликатов и ее взаимосвязи с физическими свойствами использовали разные математические способы расчета, осуществляемые анализатором ASAP 2020MP автоматически: 1) Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) и Ленгмюра (L) – для монослойной адсорбции; 2) сравнительного t -графика – для полимолекулярной адсорбции; 3) Барретта–Джойнер–Халенды (BJH) – для капиллярной конденсации; 4) нелокализованной теории функционала плотности (NLDFT) и BJH – для капиллярного заполнения в мезопористых молекулярных ситах M41S; 5) NLDFT – для характеристики степени энергетической неоднородности поверхности распределением интенсивностей взаимодействия адсорбат–адсорбент. Согласно литературным данным, точность метода NLDFT выше, чем метода BJH, и он более надежен для измерения PSD [20]. Площадь поверхности пор в расчете на единицу массы твердого тела определяли методами BET, BJH, L, t -графика и одной точки (sp – single point) при малых относительных давлениях в диапазоне BET, общий объем пор – методом Гурвича по одной точке в области насыщения, кумулятивный адсорбционный и десорбционный объемы мезопор в диапазоне их размеров от 1,7 до 300 нм – методом BJH. Внешнюю удельную поверхность (A_{ext}) рассчитывали t -методом по формуле

$$A_{\text{ext}} = b_t V_L, \quad (1)$$

для чего анализируемую изотерму перестраивали в t -график в виде функции $n_a = f(t)$:

$$n_a = b_t t + b, \quad (2)$$

где n_a – количество азота, адсорбированное в равновесных условиях; b_t – тангенс угла наклона t -графика, равный n_m/σ ; b – отрезок, отсекаемый t -графиком на оси ординат при экстраполяции; n_m – емкость монослоя; σ – толщина одного слоя в предположении плотнейшей гексагональной упаковки молекул азота в адсорбционной пленке при 77 К; V_L – молярный объем азота при 77 К.

Образцы перед анализом вакуумировали в течение 2 ч при температуре 523 К и остаточном давлении $133,3 \times 10^{-3}$ Па. Относительная ошибка определения объема пор составляла $\pm 1\%$, площади поверхности и размера пор $\pm 15\%$. Помимо измерения изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, изменение физико-химических свойств синтезированных образцов в зависимости от таких факторов, как молярное соотношение Fe : Si, значение pH (4 и 9 единиц), ступенчатое прокаливание (673 и 923 К) и экстракция темплата этанолом, исследовали методами РФА и ИКС с Фурье-преобразованием.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker ADVANCE D8, регистрируя в области малых брэгговских углов ($0 < 2\theta < 10^\circ$) рефлексы, характерные для упорядоченных структур типа мезопористых молекулярных сит M41S.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ при разрешении 4 см^{-1} , применяя таблетирование порошка с бромидом калия при массовом соотношении образец : KBr = 2 : 800 мг/мг.

Результаты и их обсуждение. Все измеренные изотермы относятся к изотермам типа IV(a), присущих мезопористым адсорбентам, согласно классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) [21] (рис. 1, 2). Резкий перегиб на изотермических кривых, начиная от относительных давлений, $p/p_0 = 0,25\text{--}0,4$, соответствует капиллярной конденсации азота в однородных мезопорах. Крутизна перегиба, доказывающая однородность мезопор [22], понемногу сглаживается в соответствии с постепенной утратой упорядоченности мезопор адсорбентами в ряду: MCM-48 > FeMCM-48(1/99) > FeMCM-48(5/95), связанной с включением ферро-ионов в структуру образцов. Дополнительно к геометрическим эффектам, создаваемым

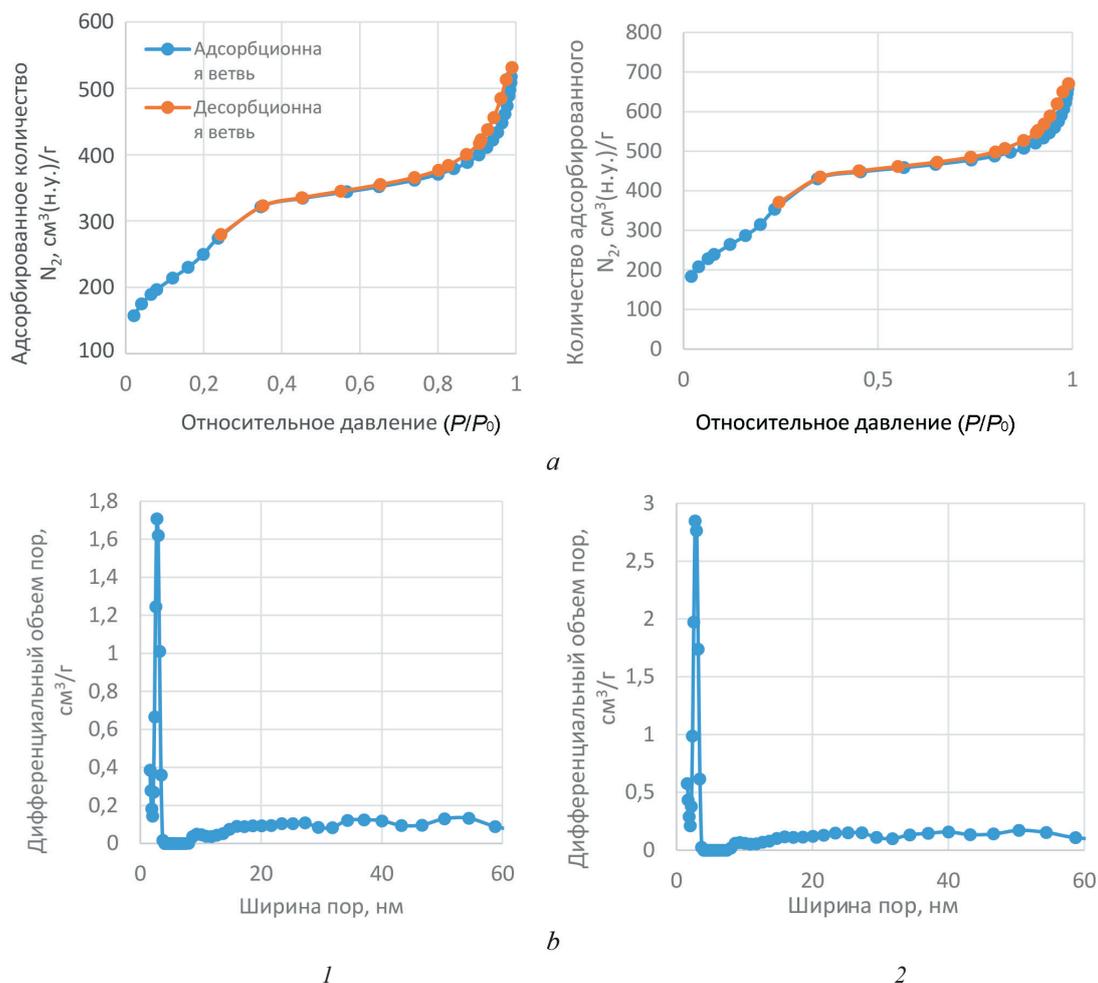


Рис. 1. Линейные изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и рассчитанные из них NLDFT-кривые распределения пор по размерам (b) для «кислотных» образцов MCM-48 (1, 2), обработанных термически при 673 (1) и 923 К (2). Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig.1. Linear nitrogen adsorption-desorption isotherms (a), and NLDFT pore size distribution curves calculated from them (b) for “acidic” MCM-48 samples (1, 2) thermally treated at 673 (1) and 923 K (2). Sample numbers correspond to the numbering in Table 1 and 2

пористостью образцов, из изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота оценивали степень энергетической неоднородности адсорбции в виде кривых распределения интенсивности взаимодействия адсорбат–адсорбент относительно площади поверхности (рис. 3). Потерю упорядочения мезопор подтверждали данными РФА (рис. 4).

Исходный образец MCM-48 имеет кубическую упорядоченность упаковки трехмерных мезопор, а его площадь поверхности (по BET), размеры и объемы пор аналогичны MCM-41. Стенки пор у MCM-48 так же как и у MCM-41 достаточно тонкие ≈ 1 нм, что ограничивает его химическую и гидротермальную стабильность. Рентгеновская дифрактограмма MCM-48 состоит из нескольких линий в области брэгговских углов $0 < 2\theta < 10^\circ$ (рис. 4). Из-за аморфной природы стенок пор дифракционные картины под большими углами не наблюдаются, только присутствие широкого гало $20 < 2\theta < 35^\circ$ указывает на аморфный характер вещества SiO_2 . MCM-48 имеет симметрию Ia3d, согласно работе [23].

Из распределений пор, $PSD = f(D)$, на рис. 1, 2 и данных табл. 1 видно, что узкие и острые пики, наблюдаемые в диапазоне размеров пор до $\approx 3,0$ нм, согласуются по порядку числа с табличными значениями средних диаметров пор, $D_{sp Ads}$ и $D_{sp Des}$. Анализ приведенных в табл. 1 текстурных свойств ферросиликатов (FeMCM-48) доказывает, что удельная поверхность и объем пор у них ниже, чем у «чистого» MCM-48, что подтверждает влияние инкорпорируемого ферро-

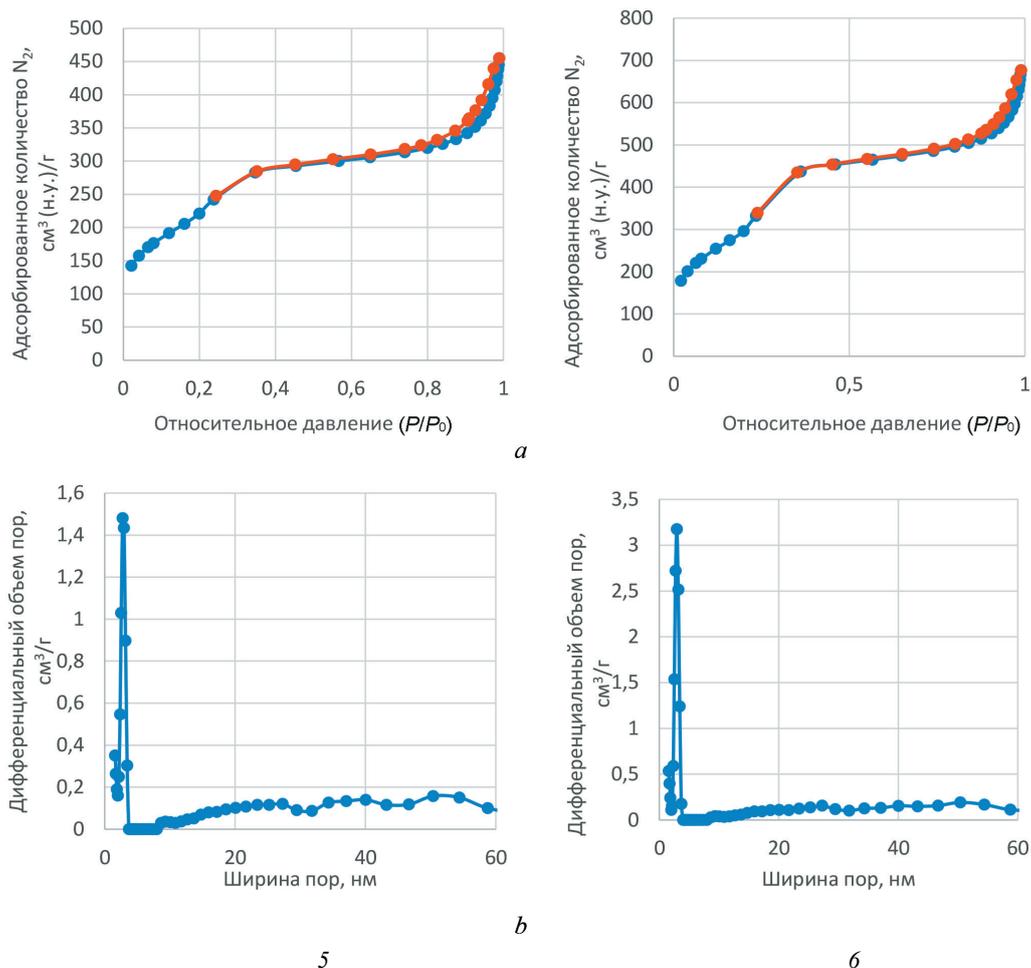


Рис. 2. Линейные изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и рассчитанные из них NLDFT-кривые распределения пор по размерам (б) для «основных» образцов МСМ-48 (5, 6), обработанных термически при 673 (5) и 923 К (6). Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig. 2. Linear nitrogen adsorption-desorption isotherms (a), and NLDFT pore size distribution curves calculated from them (b) for MCM-48 “basic” samples (5, 6) thermally treated at 673 (5) and 923 K (6). Sample numbers correspond to the numbering in Table 1 and 2

иона. С увеличением содержания железа(II) удельные значения площади поверхности и объема пор FeMCM-48 постепенно снижаются, что также свидетельствует о влиянии ферро-иона и косвенно доказывает его включение в аморфный каркас МСМ-48.

Помимо главных допущений в теории БЭТ, таких как полимолекулярная адсорбция до завершения монослоя и отсутствие латеральных взаимодействий в слое, модель БЭТ предполагает наличие энергетически однородной поверхности. Таковой можно считать «гомотатическую» поверхность субмикроскопического участка или области, действующую так, как если бы структура была гомогенной [24]. Энергетическая константа $C_{\text{БЭТ}}$, рассчитываемая по уравнению БЭТ, равна:

$$C_{\text{БЭТ}} \approx \exp(E_1 - E_{\text{Liq}})/RT, \quad (3)$$

где E_1 – энергия адсорбции первого слоя азота на поверхности кремнезема; E_{Liq} – энергия адсорбции последующих слоев азота или молярная теплота конденсации азота; $(E_1 - E_{\text{Liq}})$ – чистая теплота адсорбции азота.

Константами в уравнении БЭТ (4) являются емкость монослоя n_m и энергетическая константа $C_{\text{БЭТ}}$:

$$n_a = n_m C_{\text{БЭТ}} P/P_0 / \{ [1 - P/P_0] [1 + (C_{\text{БЭТ}} - 1) P/P_0] \}, \quad (4)$$

где n_a – количество адсорбированного вещества при относительном давлении P/P_0 .

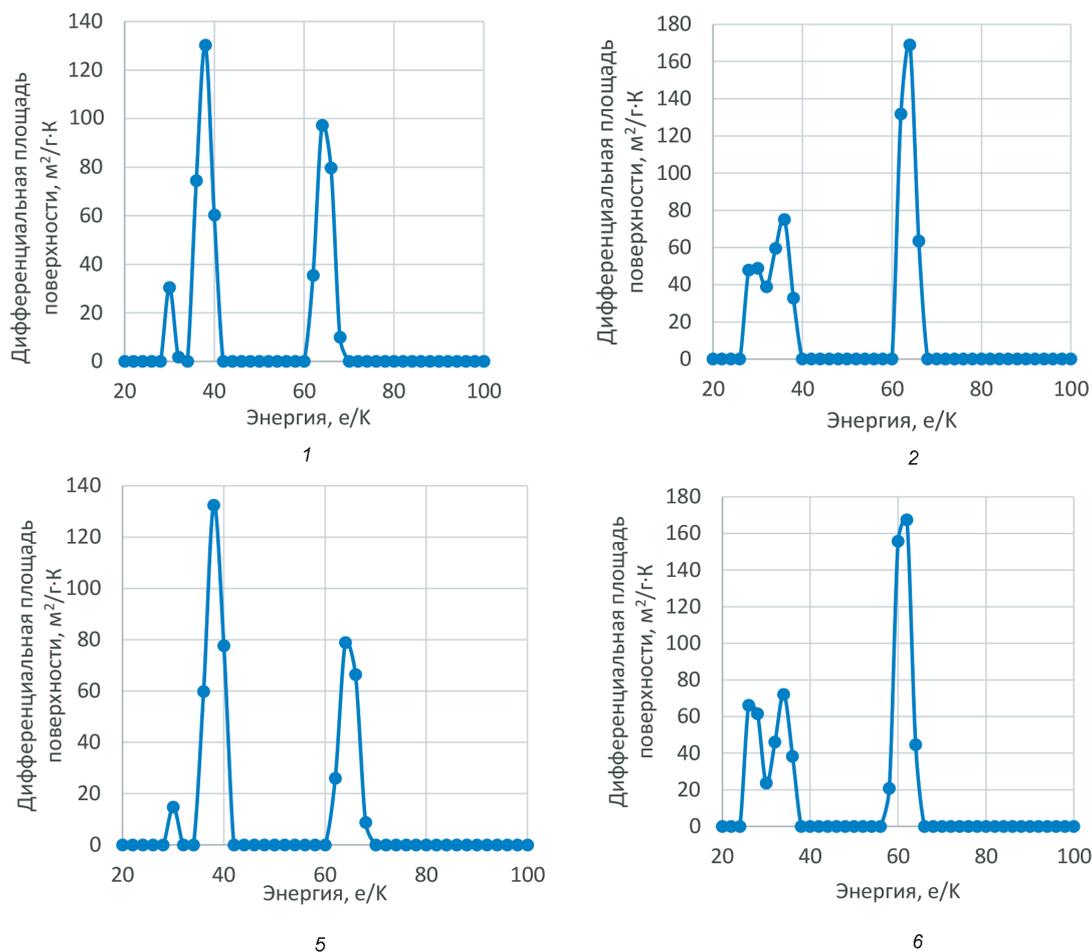


Рис. 3. Кривые распределения интенсивности взаимодействия адсорбат–адсорбент для «кислотных» (1, 2) и «основных» (5, 6) образцов МСМ-48, обработанных термически при 673 (1, 5) и 923 К (2, 6). Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig. 3. Intensity distribution curves of adsorbate-adsorbent interaction for “acidic” (1, 2) and “basic” (5, 6) MCM-48 samples thermally treated at 673 (1, 5) and 923 K (2, 6). Sample numbers correspond to the numbering in Table 1 and 2

Величину n_m используют для расчета удельной поверхности $A_{\text{ВЕТ}}$:

$$A_{\text{ВЕТ}} = n_m N_A \omega_{\text{N}_2}, \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро; ω_{N_2} – посадочная площадка, приходящаяся на одну молекулу N_2 в заполненном монослое на поверхности адсорбента.

Значение $C_{\text{ВЕТ}}$ характеризует форму изотермы в диапазоне БЭТ. Параметр $C_{\text{ВЕТ}}$ не является количественной мерой энтальпии адсорбции, но дает представление об энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент. Так, для изотерм типа III и V параметр $C_{\text{ВЕТ}} = 1$. Все изотермы, выражаемые уравнением ВЕТ, представляют собой кривые, имеющие точку перегиба и вогнутые к оси относительных давлений, если константа $C_{\text{ВЕТ}} > 2$. Хотя точка перегиба, согласно уравнению (4), близка к точке монослойного заполнения, но не обязательно с ней совпадает.

Несложные расчеты показывают, что только при одном значении $C_{\text{ВЕТ}} = 9$ точка перегиба совмещается с точкой монослойного заполнения. При значениях $C_{\text{ВЕТ}} \gg 9$ адсорбция в точке перегиба превышает монослойное заполнение почти на 15 % и для $C_{\text{ВЕТ}} < 9$ обе величины расходятся все более и более, приобретая при $C_{\text{ВЕТ}} < 2$ характерные особенности изотермы типа III по IUPAC. В этом случае изотермические кривые выпуклы к оси относительных давлений и в области используемых значений P/P_0 не имеют точек перегиба.

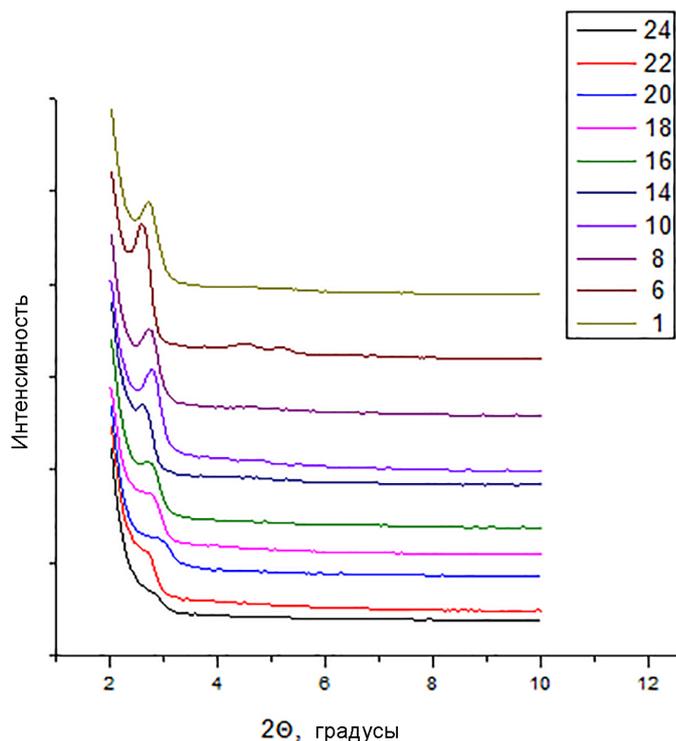


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы «кислотных» (1, 10, 18, 20) и «основных» (6, 8, 14, 16, 22, 24) образцов MCM-48 (1, 6, 8) и FeMCM-48 (10, 14, 18, 20, 22, 24) с молярным соотношением Fe:Si, равным 1:99 (10, 14, 16) и 5:95 (18, 20, 22, 24), после обработки в Сокслете (8, 16, 20, 24). Все образцы прокалены при 923 К. Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of “acidic” (1, 10, 18, 20) and “basic” (6, 8, 14, 16, 22, 24) samples MCM-48 (1, 6, 8) and FeMCM-48 (10, 14, 18, 20, 22, 24) with Fe:Si molar ratios of 1:99 (10, 14, 16) and 5:95 (18, 20, 22, 24) after Soxhlet treatment (8, 16, 20, 24). All samples were calcined at 923 K. Sample numbers correspond to those in Tables 1 and 2

Таблица 1. Удельная поверхность MCM-48 и FeMCM-48, по БЭТ (A_{sp} , A_{BET}), Ленгмюру (A_L), t -методу (A_{ext}), Барретту–Джойнер–Галенде ($A_{B\ddot{H} Ads}$, $A_{B\ddot{H} Des}$), и энергетическая константа C_{BET}

Table 1. Specific surface area of MCM-48 and FeMCM-48, by BET (A_{sp} , A_{BET}), Langmuir (A_L), t -method (A_{ext}), Barrett–Joyner–Halenda ($A_{B\ddot{H} Ads}$, $A_{B\ddot{H} Des}$), and energy constant C_{BET}

Номер образца	$T, ^\circ\text{C}$	pH	Fe(II):Si	$A_{sp}, \text{m}^2/\text{g}$	$A_{BET}, \text{m}^2/\text{g}$	$A_L, \text{m}^2/\text{g}$	$A_{ext}, \text{m}^2/\text{g}$	$A_{B\ddot{H} Ads}, \text{m}^2/\text{g}$	$A_{B\ddot{H} Des}, \text{m}^2/\text{g}$	C_{BET}
1	400	4	0:100	870	911	1271	1074	432	406	73
2	650			1097	1167	1644	1574	665	563	53
3*	400			850	899	1264	1058	345	339	61
4*	650			993	1066	1508	1327	342	338	48
5	400	9		770	801	1114	901	363	343	86
6	650			1033	1090	1525	1382	834	801	66
7*	400			831	876	1227	1056	433	403	63
8*	650			931	994	1395	1531	388	460	50
9	400	4		926	981	1372	1348	496	487	58
10	650			1057	1134	1603	1581	598	576	46
11*	400			887	947	1339	1137	364	369	53
12*	650			960	1042	1482	1401	400	386	42
13	400	9	907	956	1339	1169	702	708	67	
14	650		941	997	1399	1417	542	611	58	
15*	400		965	1017	1423	1270	658	657	64	
16*	650		886	946	1331	1383	518	518	50	
17	400	4	5:95	987	1040	1465	1320	505	477	55
18	650			1063	1141	1612	1766	526	499	46
19*	400			961	1030	1453	1349	353	340	49
20*	650			1019	1103	1567	1478	327	320	43
21	400	9		836	884	1243	1109	649	682	61
22	650			839	896	1265	1194	541	566	50
23*	400			908	971	1370	1239	663	668	51
24*	650			993	1068	1510	1505	583	591	46

* Образцы, обработанные в Сокслете.

Т а б л и ц а 2. **Общий объем пор ($V_{sp Ads}$, $V_{sp Des}$), объем мезопор ($V_{BjH Ads}$, $V_{BjH Des}$), средний размер пор ($D_{sp Ads}$, $D_{sp Des}$) и средний размер мезопор ($D_{BjH Ads}$, $D_{BjH Des}$) МСМ-48 и FeМСМ-48**Т а б л и ц а 2. **Total pore volume ($V_{sp Ads}$, $V_{sp Des}$), mesopore volume ($V_{BjH Ads}$, $V_{BjH Des}$), average pore size ($D_{sp Ads}$, $D_{sp Des}$), and average mesopore size ($D_{BjH Ads}$, $D_{BjH Des}$) of MCM-48 and FeMCM-48**

Номер образца	T , °С	pH	Fe(II)/Si	$V_{sp Ads}$, cm^3/g	$V_{sp Des}$, cm^3/g	$V_{BjH Ads}$, cm^3/g	$V_{BjH Des}$, cm^3/g	$D_{sp Ads}$ (4V/A by BET), нм	$D_{sp Des}$ (4V/A by BET), нм	$D_{BjH Ads}$ (4V/A), нм	$D_{BjH Des}$ (4V/A), нм
1	400	4	0/100	0,77	0,79	0,59	0,57	3,4	3,5	5,4	5,6
2	650			0,98	1,00	0,78	0,71	3,4	3,4	4,7	5,1
3*	400			0,72	0,77	0,56	0,55	3,2	3,4	6,5	6,5
4*	650			0,82	0,88	0,60	0,60	3,1	3,3	7,0	7,1
5	400	9		0,66	0,68	0,49	0,47	3,3	3,4	5,4	5,5
6	650			0,99	1,01	0,90	0,87	3,6	3,7	4,3	4,4
7*	400			0,75	0,77	0,58	0,56	3,4	3,5	5,3	5,5
8*	650			0,82	0,84	0,56	0,60	3,3	3,4	5,8	5,2
9	400	4	1/99	0,86	0,89	0,68	0,67	3,5	3,6	5,5	5,5
10	650			0,99	1,02	0,78	0,77	3,5	3,6	5,3	5,4
11*	400			0,80	0,82	0,58	0,58	3,4	3,4	6,3	6,2
12*	650			0,87	0,91	0,66	0,65	3,3	3,5	6,6	6,7
13	400	9		0,93	0,99	0,89	0,89	3,9	4,1	5,1	5,0
14	650			0,99	1,01	0,80	0,83	4,0	4,1	5,9	5,5
15*	400			0,95	1,02	0,87	0,87	3,7	4,0	5,3	5,3
16*	650			0,87	0,91	0,73	0,72	3,7	3,8	5,6	5,6
17	400	4	5/95	0,88	0,89	0,66	0,65	3,4	3,4	5,3	5,4
18	650			0,91	0,93	0,66	0,64	3,2	3,3	5,0	5,1
19*	400			0,81	0,82	0,54	0,53	3,1	3,2	6,1	6,2
20*	650			0,83	0,88	0,57	0,57	3,0	3,2	7,0	7,1
21	400	9		0,88	0,91	0,81	0,83	4,0	4,1	5,0	4,8
22	650			0,85	0,90	0,77	0,78	3,8	4,0	5,7	5,5
23*	400			0,95	0,97	0,84	0,83	3,9	4,0	5,1	5,0
24*	650			0,97	1,03	0,84	0,83	3,6	3,9	5,8	5,6

* Образцы, обработанные в Соклете.

Будучи связанной с энергией взаимодействия азота с кремнеземной поверхностью константа C_{BET} дает возможность сравнить полярность поверхности в ряду похожих материалов. Известно, например, что значение $C_{BET} = 100$ характерно для гидрофильной гидроксированной поверхности кремнезема, а значение $C_{BET} = 20$ присуще гидрофобной поверхности кремнезема, например, термически обработанной при высоких температурах, когда происходит ее полная минерализация, или модифицированной привитыми гидрофобными цепями сурфактанта.

Значения константы C_{BET} в табл. 1 до некоторой степени увязаны со значениями удельной поверхности по БЭТ, что, однако, не гарантирует однозначности интерпретации, поскольку применение метода БЭТ корректно только при отсутствии микропор, специфической адсорбции и химических модификаторов поверхности. Тем не менее из анализа собранных в табл. 1 данных можно допустить симбатное изменение константы C_{BET} и полярности поверхности. Причиной снижения полярности и константы C_{BET} является гидрофобизация кремнеземного каркаса в результате его дегидратации с ростом температуры, а также при модификации ферро-ионом либо вследствие обработки ксерогеля этанолом в Соклете (последний эффект обозначен в табл. 1 и 2 символом *). Так, при термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К константа C_{BET} снижается с 73 до 53 (при обработке этанолом –61*–48*), «основного» МСМ-48 – с 86 до 66 (63*–50*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – с 58 до 46 (53*–42*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – с 67 до 58 (64*–50*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – с 54 до 46 (49*–43*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – с 61 до 50 (51*–46*).

Иными словами, снижение полярности и симбатное уменьшение константы $C_{\text{ВЕТ}}$ подразумевают образование на поверхности кремнезема некоторых низкополярных центров во время процессов термоактивации кремнезема, а также его модификации ферро-ионом в кислой или основной среде и при экстрагировании темплата этанолом. Возможно, добавочные механизмы реакций поверхностных групп SiO_2 с темплатом и этанолом могут включать образование связей Si-O-C . Анализ характера изменения константы $C_{\text{ВЕТ}}$ позволяет дополнительно сделать еще несколько важных заключений об особенностях матричного синтеза, когда изменение текстурных параметров кремнезема связано с гидрофобностью его дегидратированной поверхности (табл. 1 и 2).

Так, при термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К внешняя удельная поверхность A_{ext} ($\text{м}^2/\text{г}$) возрастает от 1074 до 1574 (при обработке этанолом – от 1058* до 1327*), «основного» МСМ-48 – от 901 до 1382 (1056*–1531*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 1348 до 1581 (1137*–1401*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 1169 до 1417 (1270*–1383*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 1320 до 1766 (1349*–1478*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 1109 до 1194 (1238*–1505*).

При термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К удельная поверхность $A_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) возрастает от 911 до 1167 (при обработке этанолом – от 899* до 1066*), «основного» МСМ-48 – от 801 до 1090 (876*–994*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 981 до 1134 (947*–1042*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 956 до 997 (1017*–946*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 1040 до 1141 (1030*–1103*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 884 до 896 (971*–1068*).

При термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К общий объем пор $V_{\text{sp Des}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) практически всегда возрастает от 0,79 до 1,00 (при обработке этанолом – от 0,77* до 0,88*), «основного» МСМ-48 – от 0,68 до 1,01 (0,77*–0,84*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 0,89 до 1,02 (0,82*–0,91*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 0,99 до 1,02 (1,02*–0,91*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 0,89 до 0,93 (0,82*–0,88*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 0,90 до 0,91 (0,97*–1,03*).

При термоактивации «кислотного» МСМ-48 от 673 до 923 К объем мезопор $V_{\text{ВН Des}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) изменяется от 0,57 до 0,71 (при обработке этанолом – от 0,55* до 0,60*), «основного» МСМ-48 – от 0,47 до 0,87 (0,56*–0,60*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 0,68 до 0,77 (0,58*–0,65*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 1 : 99) – от 0,89 до 0,83 (0,86*–0,72*). При термоактивации «кислотного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 0,65 до 0,64 (0,53*–0,57*), «основного» FeМСМ-48 (Fe : Si = 5 : 95) – от 0,83 до 0,78 (0,83*–0,83*).

Поскольку изотермы адсорбции азота на реальной поверхности твердого тела несут информацию не только о геометрической топологии, но и о степени энергетической неоднородности поверхности, их можно использовать как дополнительный источник характеристики МСМ-48, позволяющий добавить к геометрическим эффектам оценку энергетической гетерогенности адсорбции, создаваемой механизмами, отличными от пористости [24]. Интегральное уравнение адсорбции для энергетически неоднородной поверхности записывается в виде интеграла Фредгольма (6) при условии, что образец не является микропористым, а адсорбция происходит практически на свободной поверхности без объемного заполнения пор [24]:

$$Q(P) = \int d\varepsilon q(P, \varepsilon) f(\varepsilon), \quad (6)$$

где $Q(P)$ – общее количество адсорбата на 1 г адсорбента при давлении P ; $q(P, \varepsilon)$ – функция, описывающая локальную изотерму адсорбции для идеальной гомотатической поверхности и характеризуемая энергией ε , как количеством адсорбата на 1 м^2 поверхности; $f(\varepsilon)$ – функция распределения площади поверхности относительно ε .

На рис. 3 показано распределение интенсивности взаимодействия адсорбат–адсорбент для «кислотных» (1, 2) и «основных» образцов МСМ-48 (5, 6), рассчитанное методом NLDFT. Распределение носит полимодальный характер, при этом большая часть поверхности характеризуется разными интенсивностями взаимодействия. Каждый из параметров распределения площади

поверхности на рис. 3 отображает три моды, устойчивые в следующих диапазонах параметров взаимодействия: 28–32, 34–42, 60–70 К (образец 1); 26–31, 31–40, 60–68 К (образец 2); 23–32, 34–42, 60–70 К (образец 5); 24–30, 30–38, 56–66 К (образец 6). Для образцов МСМ-48 с бóльшей удельной поверхностью, прокаленных при 923 К, более интенсивна третья мода, а для образцов, прокаленных при 673 К – вторая.

Расчетные значения удельной поверхности образцов 1, 2, 5, 6 составляют по ВЕТ – 870, 1097, 770 и 1033 м²/г; внешней поверхности по *t*-методу – 1074, 1574, 901, 1382 м²/г; удельной поверхности мезопор по ВДН – 432, 665, 363, 834 и 406, 563, 343, 801 м²/г соответственно. Видно, что площадь поверхности мезопор «основных» образцов МСМ-48 заметно возрастает с повышением температуры. Противоположное направление изменений у образцов МСМ-48 и FeМСМ-48, обработанных в Сокслете, когда с ростом температуры удельная поверхность в основном монотонно падает либо в редких случаях изменяется незначительно (табл. 1). Средний диаметр мезопор у таких образцов стабильно увеличивается с ростом температуры прокаливания (табл. 2). Общий объем пор и объем мезопор МСМ-48 и FeМСМ-48 повышаются независимо от параметров процесса (табл. 2). Незначительное отступление от данного тренда наблюдается у образцов, полученных в основной области рН. При прокаливании МСМ-48 и FeМСМ-48 значения среднего диаметра пор уменьшаются в результате конкурентного взаимодействия величин *V* и *A*, когда значения *V* и *D* меняются в прямом отношении, а *A* и *D* – в обратном. Гели SiO₂, образованные при разных рН, имеют специфическую обусловленность объема пор значением рН среды. С одной стороны, понижение объема пор с уменьшением удельной поверхности, т. е. с увеличением размера частиц, при росте рН среды от 4 до 9, а с другой – понижение объема пор при низких значениях рН вследствие появления мелких по размеру частиц и пор, сжимающихся при высушивании за счет огромных сил капиллярного сжатия. Частицы при этом плотно упаковываются, и объем мезопор $V_{ВДН Des}$ снижается до значений 0,53–0,55 см³/г (табл. 2).

На рис. 4 показаны рентгеновские дифрактограммы образцов МСМ-48, синтезированных при разных значениях молярного соотношения Fe:Si, рН и температуры термоактивации. Согласно рис. 4, на дифрактограммах полностью не присутствуют все восемь базисных пиков (hkl) (211), (22), (321), (400), (420), (332), (422), (431), индицируемых межплоскостными расстояниями (Å) 33,0, 28,6, 21,7, 20,3, 18,1, 17,3, 16,5, 15,9 как кубическая структура с симметрией Ia3d. При этом основной дифракционный пик (211) немного смещается в сторону более высоких значений 2θ с увеличением содержания Fe(II). Хотя такое смещение происходит монотонно, тем не менее у FeМСМ-48 межплоскостные расстояния больше, чем у чистого МСМ-48, что, вероятно, связано с бóльшим радиусом ферро-иона, $r(Fe^{2+}) = 0,77 \text{ \AA}$, по сравнению с $r(Si^{4+}) = 0,40 \text{ \AA}$ [25]. Основываясь на ионных радиусах, предсказать включение ферро-иона в тетраэдры SiO₂ для катионного обмена довольно трудно, ведь даже ферро-ион с его радиусом $r(Fe^{3+}) = 0,63 \text{ \AA}$ предпочтительнее, чем Fe²⁺. Тем не менее известно, например, об изоморфном замещении Al³⁺, $r(Al^{3+}) = 0,53 \text{ \AA}$ [25], на Fe²⁺ или Fe³⁺ как в природных [26], так и в синтетических молекулярных ситах [27]. Расположение ферро-иона в цеолитовой фазе определить легче, чем ферро-иона, поскольку для Fe³⁺-иона характерны и тетраэдрические, и октаэдрические позиции, а для Fe²⁺-иона – по большей части только октаэдрические. Можно предположить, что ферро-ион хотя бы частично встраивается в обменные катионные тетраэдрические позиции SiO₂ в средне- или крупнопористом каркасе и стенках мезопор МСМ-48, но в основном, по-видимому, он находится вне каркаса или в нецеолитовой фазе.

Интенсивность дифракционного пика (211) уменьшается с увеличением содержания Fe²⁺, что свидетельствует о разупорядочении структуры МСМ-48, которое может быть связано с увеличением числа дефектов и напряженностью связей в этих материалах. Дифракционные картины прокаленных образцов FeМСМ-48 с молярным соотношением Fe : Si в диапазоне от 1 : 99 до 5 : 95 отчетливо показывают только один пик (211), который можно индексировать как кубическую структуру. На рентгенограммах образцов с различным соотношением Fe : Si, детемплатированных в Сокслете, вторичные пики, которые указывали бы на дальний порядок структуры МСМ-48, отсутствуют. Следовательно, дальнедействующий порядок структуры FeМСМ-48 не может быть улучшен за счет обработки вещества в Сокслете. Кроме того, интенсивности пика (211) у образ-

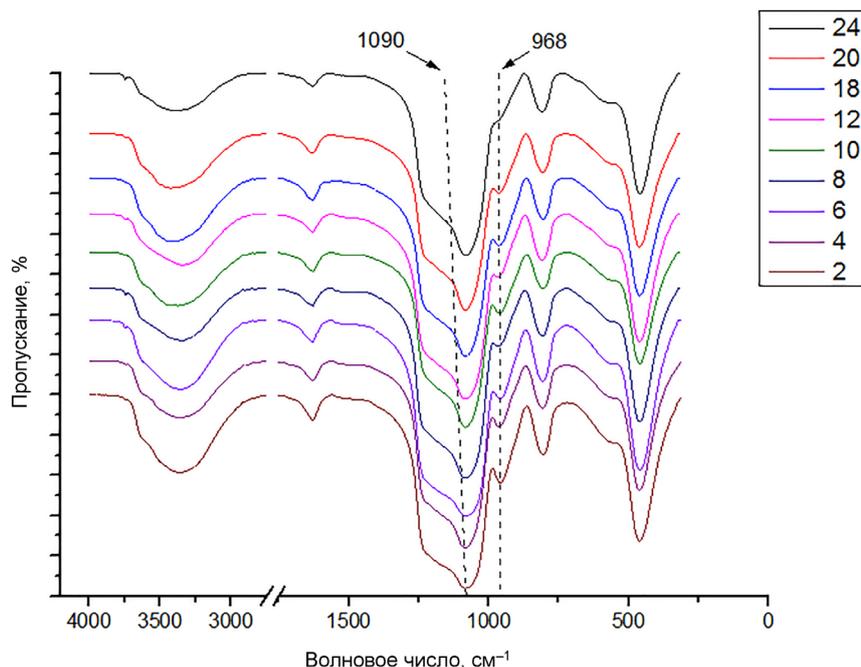


Рис. 5. ИК-спектры с Фурье-преобразованием «кислотных» (2, 4, 10, 12, 18, 20) и «основных» (6, 8, 24) образцов МСМ-48 (2, 4, 6, 8) и FeМСМ-48 (10, 12, 18, 20, 24) с молярным соотношением Fe:Si, равным 1:99 (10, 12) и 5:95 (18, 20, 24), после обработки в Сокслете (4, 8, 12, 20, 24). Все образцы прокалены при 923 К. Номера образцов соответствуют нумерации в табл. 1 и 2

Fig. 5. IR spectra with Fourier transform of “acidic” (2, 4, 10, 12, 18, 20) and “basic” (6, 8, 24) MCM-48 (2, 4, 6, 8) and FeMCM-48 (10, 12, 18, 20, 24) samples with Fe:Si molar ratios of 1:99 (10, 12) and 5:95 (18, 20, 24) after Soxhlet treatment (4, 8, 12, 20, 24). All samples were calcined at 923 K. Sample numbers correspond to the numbering in Tables 1 and 2

цов FeМСМ-48 с различным содержанием Fe(II), детемплатированных прокаливанием, выше, чем у образцов, детемплатированных экстракцией. Это указывает на более высокую организацию пор в отсутствие экстрагирования. Согласно приведенным результатам, более упорядоченный мезопористый образец FeМСМ-48 может быть получен при меньшем соотношении Fe : Si.

ИК-Фурье-спектры в каркасной и гидроксильной области чисто силикатных МСМ-48 и ферросиликатных образцов FeМСМ-48 демонстрируют полосы, характерные для мезопористых материалов типа МСМ-48, как показано на рис. 5. В каркасной области (1300–400 см⁻¹), фундаментальная полоса колебаний ≈ 1090 см⁻¹, характерная для всех кремнеземов и полисилоксанов, относится к $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$. Полосы ≈ 965 см⁻¹, наблюдаемые для образцов FeМСМ-48, соответствуют валентным колебаниям $\nu_{as}(\text{Si-O-Fe})$, присутствующим в каркасе МСМ-48. Однако полоса ≈ 960 см⁻¹ наблюдается также в образце МСМ-48. Ее причисляют к валентным колебаниям связей Si-O в группах Si-OH [28] и, следовательно, ее нельзя рассматривать как доказательство включения Fe²⁺, поскольку в составе МСМ-48 всегда присутствует большое количество силанольных групп. Тем не менее надо отметить, что полоса слегка смещается в сторону более низкого волнового числа (≈ 968–965 см⁻¹) в образцах FeМСМ-48 по сравнению с волновым числом (≈ 962–958 см⁻¹) в МСМ-48. В то же время можно заметить, что замещение протона низковалентным катионом Fe²⁺ приводит к смещению примерно на 20 см⁻¹ полосы 1090 см⁻¹ в сторону больших частот, а также к уменьшению интенсивности полосы 960 см⁻¹ и формированию плечевого пика $\nu_{as}(\text{Si-O-Fe}^{2+})$ (рис. 5, образцы 18, 20, 24).

Объясняется это тем, что кратность силоксановой связи в поверхностной группировке Si-O-Fe²⁺ увеличивается, что вызывает понижение прочности силоксановых связей в мостике Si-O-Si. Обычно это принимают за доказательство введения металла в каркас микропористых и мезопористых металлосиликатов [29, 30]. Таким образом, ферро-ион может быть частично включен в каркас МСМ-48, но в основном он находится во внекаркасной области.

Заклучение. Для синтеза ферросиликатного нанокompозита с текстурными свойствами в «нанодиапазоне» размеров частиц и пор предложен и реализован метод, основанный на использовании в качестве матрицы мезопористого кремнезема с геометрической топологией МСМ-48, осажденного темплатным методом в присутствии низковалентного катиона железа(II). Метод позволяет контролируемо производить ферросиликатный нанокompозит с широким набором характерных значений удельной поверхности, распределения пор по размерам, объема и диаметра мезопор. Полученные нанокompозиты могут быть высокоэффективными катализаторами Фентона в типичных условиях, а также найти широкое применение в различных гетерогенных металлооксидных каталитических системах, иллюстрируя перспективный способ формирования в них активных центров.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (2022–2024, договор № Х22УЗБ-013).

Acknowledgements. This work has been supported by The Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (2022–2024, contract with BRFFR no. Х22УЗБ-013).

Список использованных источников

1. Meynen, V. Verified syntheses of mesoporous materials / V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – Vol. 125, iss. 3. – P. 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
2. *Mesoporous Silica Applications* / L. F. Giraldo [et al.] // *Macromol. Symp.* – 2007. – Vol. 258, iss. 1. – P. 129–141. <https://doi.org/10.1002/masy.200751215>
3. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures / D. Zhao [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 120, N 2. – P. 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
4. Bagshaw, S. A. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants // S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia // *Science.* – 1995. – Vol. 269, N 5228. – P. 1242–1244. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>
5. Sierra, L. Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant // L. Sierra, J.-L. Guth // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1999. – Vol. 27, iss. 2–3. – P. 243–253. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00258-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00258-3)
6. Corma, A. Synthesis of Si and Ti-Si-MCM-48 mesoporous materials with controlled pore sizes in the absence of polar organic additives and alkali metal ions / A. Corma, Q. Kan // *Chem. Commun.* – 1998 – N 5. – P. 579–580. <https://doi.org/10.1039/A709093E>
7. Sayari, A. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic–Inorganic Nanocomposite Materials // A. Sayari, S. Hamoudi // *Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13, N 10. – P. 3151–3168. <https://doi.org/10.1021/cm011039l>
8. Nanoporous microspheres: from controllable synthesis to healthcare applications / J.-B. Fan [et al.] // *J. Mater. Chem. B.* – 2013. – N 17. – P. 2222–2235. <https://doi.org/10.1039/C3TB00021D>
9. Baeyer–Villiger oxidation of cyclic ketones using Fe containing MCM-48 cubic mesoporous materials / H. Subramanian [et al.] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – Vol. 330, N 1–2. – P. 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.07.003>
10. Taguchi, A. Ordered mesoporous materials in catalysis / A. Taguchi, F. Schuth // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2005. – Vol. 77, iss. 1. – P. 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>
11. Davis, M. Ordered porous materials for emerging applications / M. Davis // *Nature.* – 2002. – Vol. 417. – P. 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>
12. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends / Cai Zh. [et al.] // *Environ. Sci.: Nano.* – 2018. – Vol. 5, N 1. – P. 27–47. <https://doi.org/10.1039/C7EN00644F>
13. Wang, W.-W. Synthesis and magnetic property of silica/iron oxides nanorods / W.-W. Wang, J.-L. Yao // *Mater. Lett.* – 2010. – Vol. 64, N 7. – P. 840–842. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.034>
14. Kuznetsova, T. F. Synthesis and Modification of Ordered Silica Materials / T. F. Kuznetsova, Y. D. Sauka // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2022. – Vol. 58. – P. 255–261. <https://doi.org/10.1134/S2070205122020113>
15. Sol-Gel Synthesis, Texture and Catalytic Activity of Titania-Silica Sorbents / T. F. Kuznetsova [et al.] // *SN Applied Sciences.* – 2019. – Vol. 1. – P. 1734–1745. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1781-9>
16. Kuznetsova, T. Template synthesis and gas adsorption properties of ordered mesoporous aluminosilicates / T. F. Kuznetsova, Y. D. Sauka, A. I. Ivanets // *Appl. Nanoscience.* – 2021. – Vol. 11, N 6. – P. 1903–1915. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01871-y>
17. Kuznetsova, T. F. Effect of a template in the synthesis of multi-dimensional nanoporous aluminosilicate with the composition of 25% Al₂O₃-75% SiO₂ / T. F. Kuznetsova, S. I. Eremenko // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2015. – Vol. 89. – P. 1269–1274. <https://doi.org/10.1134/S0036024415070201>
18. Pore size control of mesoporous molecular sieves using different organic auxiliary chemicals / S. K. Jana // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2004. – Vol. 68, iss. 1–3. – P. 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.010>
19. Ulagappan, N. Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica / N. Ulagappan, C. N. R. Rao // *Chem. Commun.* – 1996. – N 24. – P. 2759–2760. <https://doi.org/10.1039/CC9600002759>

20. Theoretical and Experimental Studies of Capillary Hysteresis in MCM-41. Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption / A. V. Neimark [et al.] // Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption. – Springer US, 1996. – P. 667–673. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1375-5_83
21. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes[et al.] // Pure Appl. Chem. – 2015. – Vol. 87, N 9–10. – P. 1051–1069 <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
22. Ramirez, A. Study of the Acidic Sites and Their Modifications in Mesoporous Silica Synthesized in Acidic Medium under Quiescent Conditions / A. Ramirez, B. L. Lopez, L. Sierra // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107, N 35. – P. 9275–9280. <https://doi.org/10.1021/jp0351472>
23. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures / A. Monnier [et al.] // Science. – 1993. – Vol. 261, N 5126. – P. 1299–1303. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
24. Olivier, J. P. The Determination of Surface Energetic Heterogeneity Using Model Isotherms Calculated by Density Functional Theory / J. P. Olivier // Fundamentals of Adsorption. Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption. – Springer US, 1996. – P. 699–706. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1375-5>
25. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. A32. – P. 751–767. <http://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
26. The state of iron in natural zeolites: A Mössbauer study / R. Roque-Malherbe [et al.] // Zeolites. – 1990. – Vol. 10, iss. 7. – P. 685–689. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90080-B](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90080-B)
27. Ratnasamy, P. Ferrisilicate analogs of zeolites / P. Ratnasamy, R. Kumar // Catal. Today. – 1991. – Vol. 9, N 4. – P. 329–416. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80001-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80001-P)
28. Decottignies, M. Synthesis of glasses by hot-pressing of gels / M. Decottignies, J. Phalippou, J. Zarzycki // J. Mater. Sci. – 1978. – Vol. 13. – P. 2605–2618. <https://doi.org/10.1007/BF02402747>
29. Spectroscopic Characterization of Silicalite and Titanium-Silicalite / M. R. Boccuti [et al.] // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1989. – Vol. 48. – P. 133–144. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60677-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60677-1)
30. Synthesis of Hydrothermally Stable and Long-Range Ordered Ce-MCM-48 and Fe-MCM-48 Materials / Y. Shao [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109, N 44. – P. 20835–20841. <https://doi.org/10.1021/jp054024+>

References

1. Meynen V., Cool P., Vansant E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Materials*, 2009, vol. 125, iss. 3, pp. 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>
2. Giraldo L. F., Lopez B. L., Perez L., Urrego S., Sierra L., Mesa M. Mesoporous Silica Applications. *Macromolecular Symposium*, 2007, vol. 258, iss. 1, pp. 129–141. <https://doi.org/10.1002/masy.200751215>
3. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>
4. Bagshaw S. A., Prouzet E., Pinnavaia T. J. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants. *Science*, 1995, vol. 269, no. 5228, pp. 1242–1244. <https://doi.org/10.1126/science.269.5228.1242>
5. Sierra L., Guth J.-L. Synthesis of mesoporous silica with tunable pore size from sodium silicate solutions and a polyethylene oxide surfactant. *Microporous Mesoporous Materials*, 1999, vol. 27, iss. 2–3, pp. 243–253. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00258-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00258-3)
6. Corma A., Kan Q. Synthesis of Si and Ti-Si-MCM-48 mesoporous materials with controlled pore sizes in the absence of polar organic additives and alkali metal ions. *Chemical Communications*, 1998, no. 5, pp. 579–580. <https://doi.org/10.1039/A709093E>
7. Sayari A., Hamoudi S. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic–Inorganic Nanocomposite Materials. *Chemistry Materials*, 2001, vol. 13, no. 10, pp. 3151–3168. <https://doi.org/10.1021/cm011039l>
8. Fan J.-B., Huang C., Jiang L., Wang S. Nanoporous microspheres: from controllable synthesis to healthcare applications. *Journal Materials Chemistry B*, 2013, no. 17, pp. 2222–2235. <https://doi.org/10.1039/C3TB00021D>
9. Subramanian H., Nettleton E. G., Budhi S., Koodali R. T. Baeyer–Villiger oxidation of cyclic ketones using Fe containing MCM-48 cubic mesoporous materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, vol. 330, no. 1–2, pp. 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.07.003>
10. Taguchi A., Schuth F. Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Materials*, 2005, vol. 77, iss. 1, pp. 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>
11. Davis M. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 2002, vol. 417, pp. 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>
12. Cai Zh., Dwivedi A. D., Lee W.-N., Zhao X. et al. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends. *Environmental Science: Nano*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 27–47. <https://doi.org/10.1039/C7EN00644F>
13. Wang W.-W., Yao J.-L. Synthesis and magnetic property of silica/iron oxides nanorods. *Materials Letters*, 2010, vol. 64, no. 7, pp. 840–842. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.01.034>
14. Kuznetsova T. F., Sauka Y. D. Synthesis and Modification of Ordered Silica Materials. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2022, vol. 58, pp. 255–261. <https://doi.org/10.1134/S2070205122020113>
15. Kouznetsova T. F., Sidorenko A. Yu., Ivanets A. I. et al. Sol-Gel Synthesis, Texture and Catalytic Activity of Titania-Silica Sorbents. *SN Applied Sciences*, 2019, vol. 1, pp. 1734–1745. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1781-9>
16. Kouznetsova T., Sauka J., Ivanets A. Template synthesis and gas adsorption properties of ordered mesoporous aluminosilicates. *Applied Nanoscience*, 2021, vol. 11, no. 6, pp. 1903–1915. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01871-y>

17. Kuznetsova T. F., Eremenko S. I. Effect of a template in the synthesis of multi-dimensional nanoporous aluminosilicate with the composition of 25% Al₂O₃-75% SiO₂. *Russian Journal of Physic and Chemistry A*, 2015, vol. 89, pp.1269–1274. <https://doi.org/10.1134/S0036024415070201>
18. Jana S. K., Nishida R., Shindo K., Kugita T., Namba S. Pore size control of mesoporous molecular sieves using different organic auxiliary chemicals. *Microporous Mesoporous Materials*, 2004, vol. 68, iss. 1-3, pp. 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.010>
19. Ulagappan N., Rao C. N. R. Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica. *Chemical Communications*, 1996, no. 24, pp. 2759–2760. <https://doi.org/10.1039/CC9960002759>
20. Neimark A. V., Ravikovitch P. I., Domhnaill S. C. O., Schuth F., Unger K. K. Theoretical and Experimental Studies of Capillary Hysteresis in MCM-41. *Fundamentals of Adsorption: Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Springer US, 1996, pp. 667–673. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1375-5_83
21. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015. vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
22. Ramirez A., Lopez B. L., Sierra L. Study of the Acidic Sites and Their Modifications in Mesoporous Silica Synthesized in Acidic Medium under Quiescent Conditions. *Russian Journal of Physic and Chemistry B*, 2003, vol. 107, no. 35, pp. 9275–9280. <https://doi.org/10.1021/jp0351472>
23. Monnier A., Schuth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R. S., Stucky G. D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. *Science*, 1993, vol. 261, no. 5126, pp. 1299–1303. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
24. Olivier J. P. The Determination of Surface Energetic Heterogeneity Using Model Isotherms Calculated by Density Functional Theory. *Fundamentals of Adsorption. Proceedings of the Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption*. Springer US, 1996, pp. 699–706. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1375-5>
25. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 1976, vol. A32, pp. 751–767. <http://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
26. Roque-Malherbe R., Diaz-Aguila C., Reguera-Ruiz E., Fundora-Llitas J., Lopez-Colado L., Hernandez-Velez M. The state of iron in natural zeolites: A Mössbauer study. *Zeolites*, 1990, vol. 10, iss. 7, pp. 685–689. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90080-B](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90080-B)
27. Ratnasamy P., Kumar R. Ferrisilicate analogs of zeolites. *Catalysis Today*, 1991, vol. 9, no. 4, pp. 329–416. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80001-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80001-P)
28. Decottignies M., Phalippou J., Zarzycki J. Synthesis of glasses by hot-pressing of gels. *Journal of Materials Science*, 1978, vol. 13, pp. 2605–2618. <https://doi.org/10.1007/BF02402747>
29. Boccuti M. R., Rao K. M., Zecchina A., Leofanti G., Petrini G. Spectroscopic Characterization of Silicalite and Titanium-Silicalite. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1989, vol. 48, pp.133–144. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60677-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60677-1)
30. Shao Y., Wang L., Zhang J., Anpo M. Synthesis of Hydrothermally Stable and Long-Range Ordered Ce-MCM-48 and Fe-MCM-48 Materials. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 44, pp. 20835–20841. <https://doi.org/10.1021/jp054024+>

Информация об авторах

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (9/1, ул. Сурганова, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatyana.fk@gmail.com

Копыш Елизавета Александровна – мл. науч. сотрудник, магистрант. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (9/1, ул. Сурганова, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: liza_korusch@mail.ru

Кульбицкая Людмила Викторовна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (9/1, ул. Сурганова, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lyu1401@yandex.by

Жумаева Дилноза Жураевна – д-р техн. наук. Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан (77-А, ул. Мирзо Улугбека, 100170, Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: d.jumayeva@list.ru

Иванец Андрей Иванович – член-корреспондент, д-р хим. наук, профессор, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (9/1, ул. Сурганова, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiiivanets@yandex.by

Information about the authors

Kouznetsova Tatyana F. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganova Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatyana.fk@gmail.com

Kopysh Elizaveta A. – Junior Researcher, Master's Student. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: liza_korusch@mail.ru

Kulbitskaya Lyudmila V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lyu1401@yandex.by

Jumaeva Dilnoza J. – D. Sc. (Engineering). Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan (77-A, Mirzo Ulugbek Str., 100170, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: d.jumayeva@list.ru

Ivanets Andrei I. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiiivanets@yandex.by

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRYУДК 615.285:542.61:543.544.5.068.7:543.51:638.162
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-139-149>Поступила в редакцию 29.11.2022
Received 29.11.2022**А. Г. Полоневич¹, С. М. Лещев², О. А. Булгакова¹, Л. Л. Бельшева¹**¹Научно-практический центр гигиены, Минск, Республика Беларусь
²Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь**ЭКСТРАКЦИЯ АМИТРАЗА И ЕГО МЕТАБОЛИТОВ
ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

Аннотация. Оценены константы распределения амитраза и трех его основных метаболитов (ДМФФ, ДМФ, ДМА) для экстракционных систем вода–органический растворитель (*n*-гексан, толуол, дихлорметан, хлороформ). Согласно анализу распределения веществ в изученных системах установлено, что дихлорметан является оптимальным экстрагентом для разработки методики одновременного определения амитраза и трех его метаболитов в меде, основанной на жидкость–жидкостной экстракции. На основании изучения стабильности амитраза в водно-ацетонитрильных растворах с различными добавками установлен состав растворителя для итоговых растворов проб – 50 мМ раствор аммиака в смеси вода–ацетонитрил (1 : 1, об.).

Ключевые слова: амитраз, метаболиты амитраза, константы распределения, жидкость–жидкостная экстракция, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, мед

Для цитирования. Экстракция амитраза и его метаболитов органическими растворителями / А. Г. Полоневич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 139–149. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-139-149>

A. G. Polonevich¹, S. M. Leschev², V. A. Bulhakava¹, L. L. Belyshava¹¹Scientific Practical Center of Hygiene, Minsk, Republic of Belarus
²Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus**EXTRACTION OF AMITRAZ AND ITS METABOLITES WITH ORGANIC SOLVENTS**

Abstract. The distribution constants of amitraz and its three main metabolites (DMFF, DMF, DMA) for water–organic solvent (*n*-hexane, toluene, dichloromethane, chloroform) extraction systems were estimated. Based on the analysis of the substances distribution in the studied systems, it was established that dichloromethane is the optimal choice for amitraz and its metabolites liquid–liquid extraction for method development for their simultaneous determination in honey. Amitraz stability study in water–acetonitrile solutions with various additives demonstrated that 50 mM ammonia solution in water–acetonitrile mixture (1 : 1, vol.) should be used as solvent for the samples final solutions.

Keywords: amitraz, amitraz metabolites, distribution constants, liquid–liquid extraction, high-performance liquid chromatography, mass-spectrometry, honey

For citation. Polonevich A. G., Leschev S. M., Bulhakava V. A., Belyshava L. L. Extraction of amitraz and its metabolites with organic solvents. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 139–149 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-139-149>

Введение. Амитраз (N²-(2,4-диметилфенил)-N-[[2,4-диметилфенил]имино]метил]-N-метилметанимидаид) – формаидиновый инсектицид и акарицид широкого спектра действия – используют в сельском хозяйстве и ветеринарии для контроля эктопаразитов, а также в качестве пестицида. В пчеловодстве данный препарат применяют против паразитических клещей *Varroa*, вызывающих у пчел заболевание варроатоз, что обуславливает возможное присутствие остаточных количеств амитраза и его метаболитов в меде и, как следствие, их дальнейшее попадание в организм человека [1–3]. Острое отравление амитразом могут сопровождать следующие

симптомы: вялость, брадикардия, гипотермия, одышка, низкое кровяное давление, мидриаз, рвота, гиперсаливация, обезвоживание, судороги, гипертензия или гипотензия [1]. Помимо самого амитраза также токсичны продукты его распада и метаболизма [1, 4, 5].

Поскольку амитраз является нестабильным соединением [5–7], в меде регламентируют суммарное содержание остаточных количеств амитраза и его метаболитов. Согласно Гигиенического норматива № 52 [8], ТР ТС 021/2011 [9] и Регламента Комиссии Европейского союза № 37/2010 [10] максимально допустимый уровень суммы остатков амитраза и его метаболитов, содержащих 2,4-диметиланилиновую группу, составляет 200 мкг/кг. Основными метаболитами являются N-(2,4-диметилфенил)-N'-метилимидоформаид (ДМФФ), N-(2,4-диметилфенил)формаид (ДМФ) и 2,4-диметиланилин (ДМА) [1, 5, 6, 11].

Химический состав меда довольно сложен и представлен в основном сахарами, водой, азотистыми веществами, ферментами, органическими кислотами, минеральными веществами, витаминами и другими органическими соединениями [12]. Как следствие, для мониторинга содержания амитраза и его метаболитов в меде необходим чувствительный и селективный метод инструментального определения, каким является метод тандемной хромато-масс-спектрометрии (ВЭЖХ–МС/МС).

Кроме того, необходима предварительная подготовка проб меда. Существующие подходы к пробоподготовке для определения амитраза можно разделить на две группы. Первая группа методик включает экстракцию амитраза и его метаболитов и их последующий гидролиз до ДМА с возможной дериватизацией [5, 13–16]. Методики данной группы многостадийны и трудоемки в исполнении. Вторая группа методик включает извлечение аналитов и очистку экстрактов для дальнейшего определения каждого вещества по отдельности [2, 3, 5, 11, 14, 17–19]. Часть способов определения амитраза второй группы представляют собой варианты метода QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe) [2, 14, 18, 19], являющегося наиболее эффективным и экспрессным лишь при наличии готовых наборов реактивов, другая часть включает очистку экстрактов с использованием готовых картриджей для твердофазной экстракции и для экстракции на твердом носителе [11, 17], которые не всегда доступны. Часть методик второй группы основана на использовании жидкость-жидкостной экстракции без очистки получаемых экстрактов [3, 5]. В [3] в качестве экстрагента используют смесь *n*-гексана и изопропанола для извлечения амитраза и лишь одного метаболита ДМА из меда. В [5] для определения амитраза, ДМФФ, ДМФ и ДМА в пробах персиков используют этилацетат, однако из меда данный растворитель помимо аналитов способен извлекать множество мешающих матричных компонентов. Существующая официальная методика контроля меда [20] основана на использовании метода QuEChERS и предназначена для определения только самого амитраза.

Таким образом, разработка методики одновременного определения амитраза и основных его метаболитов в меде, включающей доступную для рутинных исследований, нетрудоемкую пробоподготовку, является актуальной задачей. Для ее выполнения наиболее рационально использовать удобную, простую в реализации жидкость-жидкостную экстракцию. Данный подход ранее применили для определения амитраза в меде с экстрагентом *n*-гексаном [21], не способным достаточно эффективно извлекать метаболиты. Для выбора оптимального экстрагента амитраза и трех его основных метаболитов ДМФФ, ДМФ и ДМА необходимо изучить закономерности их распределения в системах вода–органический растворитель. Необходимо установить также оптимальный состав итоговых растворов проб для обеспечения большей стабильности в них амитраза.

Цель работы – оценить константы распределения амитраза, ДМФФ, ДМФ и ДМА между водой и некоторыми органическими растворителями и установить состав итоговых растворов проб, обеспечивающий приемлемую стабильность амитраза, для последующей разработки методики определения амитраза и трех его метаболитов в меде с использованием жидкость-жидкостной экстракции и метода ВЭЖХ–МС/МС.

Материалы и методы. В качестве стандартных образцов использовали амитраз массовой долей 99,8 % (Sigma-Aldrich, США); ДМФФ – 100,0 % (British Pharmacopoeia Commission Laboratory, Великобритания), ДМФ – 99,9 % и ДМА массовой долей 99,4 % (Sigma-Aldrich, США). Структурные формулы амитраза и его метаболитов представлены на рис. 1.

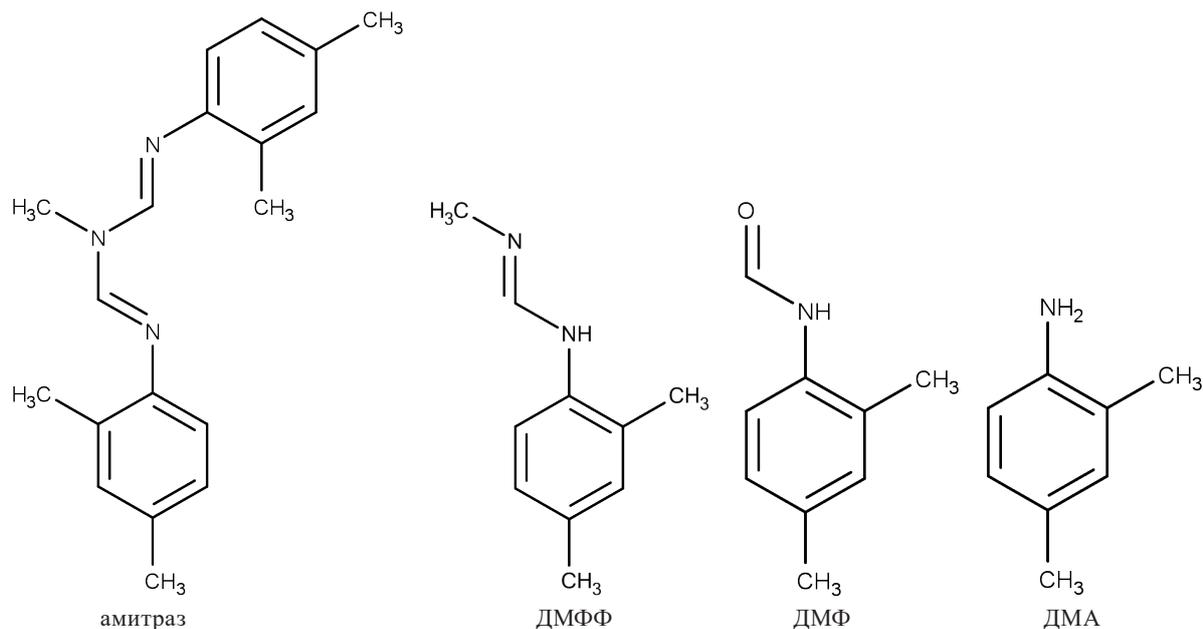


Рис. 1. Структурные формулы амитраза и его метаболитов

Fig. 1. Structural formula of amitraz and its metabolites

Применяли н-гексан для ВЭЖХ ($\geq 96\%$, Carlo Erba, Франция); ацетонитрил для ВЭЖХ ($\geq 99,9\%$, Carlo Erba, Франция), дихлорметан для ВЭЖХ ($\geq 99,9\%$, Carlo Erba, Франция), хлороформ (База № 1 Химреактивов, Россия), толуол для ВЭЖХ ($\geq 99,8\%$, Thermo Scientific, Великобритания), муравьиную кислоту (98%, Acros Organics, Бельгия), аммиак водный ч. д. а. (База № 1 Химреактивов, Россия), формиат аммония (99%, Acros Organics, Испания), гидрокарбонат аммония (99%, Fisher Chemical, Великобритания). Деионизованную воду получали с помощью системы очистки воды Easy pure II RF/UV (Thermo Scientific, США).

Использовали весы аналитические AS 220/C/2/N (Radwag Wagi Elektroniczne, Польша), электровстряхиватель Multi Reax (Heidolph, Германия), центрифугу охлаждаемую Sigma 3-18K (Sigma Laborzentrifugen, Германия), систему упаривания растворителей Turbo Var (Biotage, Великобритания), шприцевые фильтры из регенерированной целлюлозы с размером пор 0,2 мкм диаметром 15 мм (Agilent Technologies, Германия).

Количественное определение амитраза и его метаболитов проводили методом ВЭЖХ–МС/МС с помощью жидкостного хроматографа Agilent 1200 с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6410 (Agilent Technologies, Германия). В качестве неподвижной фазы использовали обращеннофазную колонку Zorbax SB C18 длиной 150 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, с размером частиц 3,5 мкм (Agilent Technologies, США). Компоненты подвижной фазы: 0,1 %-ный раствор муравьиной кислоты в воде (А) и смесь ацетонитрила и метанола в объемном соотношении 8 : 2 (В). Режим градиентного элюирования: от 0 до 0,7 мин – 10 об.% В, от 0,7 до 2,7 мин – от 10 до 95 об.% В, от 2,7 до 10,0 мин – 95 об. % В, от 10,0 до 10,1 мин – от 95 до 10 об.% В, от 10,1 до 23,0 мин – 10 об.% В. Скорость потока подвижной фазы – 0,3 мл/мин; температура термостата колонки – 40 °С; объем ввода пробы – 5 мкл. Параметры масс-спектрометрического определения: ионизация электрораспылением в режиме регистрации положительно заряженных ионов, напряжение на капилляре – 4000 В, температура газа десольватации – 350 °С, расход газа для десольватации – 560 дм³/ч, давление на распылителе – 45 psi (310 кПа). Параметры воздействия на ионы амитраза, его метаболитов и амитраза-D₃ в режиме мониторинга множественных реакций MRM (значения отношения *m/z* родительских и дочерних ионов, соответствующие значения энергии соударений) представлены в табл. 1.

Количественное определение каждого соединения проводили по одному, наиболее интенсивному MRM переходу, для подтверждения идентификации использовали один либо два менее интенсивных перехода.

Т а б л и ц а 1. Параметры воздействия на ионы амитраза и его метаболитов в режиме MRM

Table 1. Parameters of exposure on amitraz and its metabolites ions in the MRM mode

Наименование вещества	m/z родительского иона	m/z дочернего иона	Энергия соударений, В
Амитраз	294	163	13
	294	122	34
	294	107	50
ДМФФ	163	122	18
	163	107	26
ДМФ	150	132	13
	150	107	23
	150	77	46
ДМА	122	107	18
	122	79	26
	122	77	30

На рис. 2 приведена хроматограмма, полученная для раствора амитраза и его метаболитов. Для обеспечения приемлемого хроматографического разделения всех исследуемых веществ градиентное элюирование начали с соотношения водного (А) и органического (В) компонентов подвижной фазы равного 9 : 1. Однако установили, что разбавление ацетонитрильного раствора амитраза, полученного растворением сухого остатка упаренного экстракта амитраза из меда, водной фазой до содержания воды 90 % приводило к значительным потерям инсектицида. Аналогичное разбавление чистых ацетонитрильных растворов амитраза водой уменьшения сигнала вещества не вызывало. В результате установили, что разбавление сухих остатков упаренных экстрактов в ацетонитриле и воде в соотношении 1 : 1 позволяет избежать описанных затруднений.

С целью выбора оптимального состава итоговых растворов проб изучили кратковременную стабильность водно-ацетонитрильных растворов амитраза концентрациями 100 нг/мл при температуре (4–6) °С, находящихся в автосамплере. В качестве растворителей использовали 50 мМ

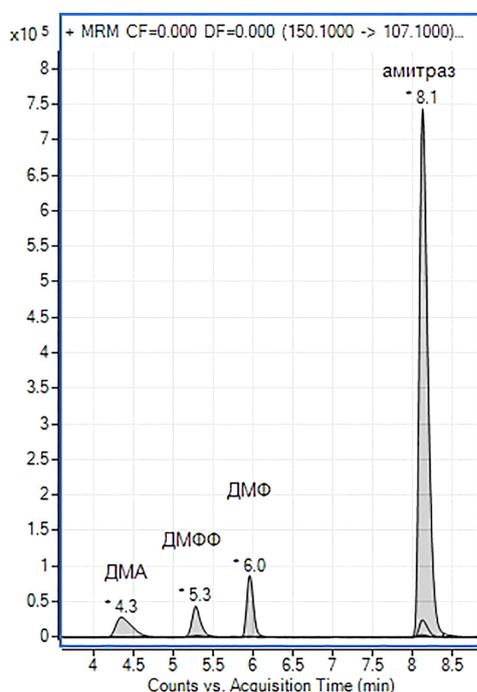


Рис. 2. Хроматограмма раствора амитраза и его метаболитов

Fig. 2. Chromatogram of amitraz solution and its metabolites

раствор муравьиной кислоты в смеси вода–ацетонитрил (1 : 1), смесь вода–ацетонитрил (1 : 1) без добавок, 50 мМ раствор формиата аммония в смеси вода–ацетонитрил (1 : 1), 50 мМ раствор гидрокарбоната аммония в смеси вода–ацетонитрил (1 : 1) и 50 мМ раствор аммиака в смеси вода–ацетонитрил (1 : 1). Приготовленные растворы периодически анализировали методом ВЭЖХ–МС/МС в течение 14–23 ч. Концентрацию амитраза и его метаболитов рассчитывали по градуировочным растворам, приготовленным в смеси вода–ацетонитрил (1 : 1) и проанализированный непосредственно перед началом исследования.

Константы распределения амитраза и его метаболитов определяли при температуре 20 ± 1 °С. В качестве органических экстрагентов применяли *n*-гексан, толуол, дихлорметан, хлороформ. Объектами исследования являлись растворы метаболитов амитраза концентрациями 100 нг/мл в 100 мМ водном растворе аммиака при pH 10,9. Соответствующие молярные концентрации распределяемых веществ были достаточно низкими (от 0,62 до 0,83 мкМ/л), следовательно, коэффициенты активности веществ близки к единице. Согласно значениям констант кислотной диссоциации ($pK_{a1} = 8,34$, $pK_{a2} = 8,96$ для амитраза, $pK_a = 8,81$ для ДМФФ, $pK_a = 16,13$ для ДМФ и $pK_a = 4,88$ для ДМА (рассчитаны в программе MarvinSketch, версия

18.16.0, год выпуска 2018)) при pH 10,9 мольные доли молекулярных форм аналитов составляли не менее 99 %. Растворы готовили непосредственно перед началом эксперимента. Величины отношения объемов водной и органической фаз r варьировали в диапазоне от 1 до 40. Величины концентраций определяли с использованием градуировочных растворов. Значения констант распределения определяли по убыли аналитов из водной фазы:

$$P = \frac{[B]_{\text{орг}}}{[B]_{\text{вод}}} = \frac{(C_0 - [B]_{\text{вод}}) \frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{орг}}}}{[B]_{\text{вод}}}, \quad (1)$$

где $[B]_{\text{орг}}$ – равновесная концентрация вещества в органической фазе, нг/мл; $[B]_{\text{вод}}$ – равновесная концентрация вещества в водной фазе, нг/мл; C_0 – концентрация вещества в исходном водном растворе, нг/мл; $V_{\text{вод}}$ – равновесный объем водной фазы, мл; $V_{\text{орг}}$ – равновесный объем органической фазы, мл.

Так как константы распределения амитраза превышают 1000, прямое оценивание их величин не представляется возможным. Поэтому для амитраза оценили только величину константы распределения в системе вода–*n*-гексан на основании значений растворимости в данных растворителях. Растворимость в *n*-гексане определяли гравиметрически: для этого готовили насыщенный раствор амитраза в *n*-гексане, затем переносили аликвоту полученного раствора в предварительно взвешенную чистую виалу, испаряли растворитель и взвешивали виалу с инсектицидом. Для определения растворимости амитраза в воде в центрифужной пробирке готовили раствор с условной концентрацией вещества, равной 1 мг/мл в 50 мМ раствора аммиака в воде. Добавку аммиака использовали для обеспечения нахождения амитраза в непротонированной форме. Раствор перемешивали на вихревой мешалке 30 мин, затем центрифугировали в течение 30 мин при 10000 об/мин и 20 °С. Отбирали аликвоту супернатанта для последующего разбавления и количественного определения концентрации амитраза в разбавленном растворе и расчета растворимости вещества в воде.

Для систем вода–органический растворитель предсказывали возможную степень экстракции Rec молекулярных форм аналитов при различном соотношении фаз согласно формуле

$$Rec = \frac{P}{P + r}, \quad (2)$$

где r – отношение равновесных объемов водной и органической фаз.

Результаты и их обсуждение. На рис. 3 представлены графики изменения концентрации амитраза в водно-ацетонитрильных растворах при их кратковременном хранении при температуре (4–6) °С.

Согласно рис. 3 растворы, содержащие муравьиную кислоту, наименее стабильны: в кислой среде содержание амитраза упало на 40 % менее чем за 1,5 ч, на 90 % – за ~ 8 ч, а через 22 ч осталось менее 1 % исходного количества. Далее по стабильности следуют растворы амитраза с добавками формиата аммония и гидрокарбоната аммония: за 13 ч содержание амитраза в них не опустилось менее 80 и 83 % соответственно. Наиболее устойчивым амитраз был в растворе, не содержащем добавок, а также в основном растворе с добавкой аммиака: в данных модельных растворах количество амитраза изменялось не монотонно и не опустилось ниже, чем на 10 % относительно исходного состояния.

Зафиксировали в какие из основных метаболитов превращается амитраз с течением времени. На рис. 4 изображены графики изменения содержания амитраза, ДМФФ, ДМФ и ДМА в растворах, содержащих муравьиную кислоту, формиат аммония и гидрокарбонат аммония.

В растворах с добавкой муравьиной кислоты из амитраза образовывались ДМФФ и ДМФ примерно в равных количествах, со временем увеличивалось содержание ДМА, однако его концентрация была небольшой и не превысила 5 нг/мл. В растворах с добавками формиата аммония и гидрокарбоната аммония основным продуктом деструкции являлся ДМФФ, также ДМФ и ДМА в незначительных количествах. Суммарная массовая концентрация амитраза и его метаболитов не всегда соответствовала исходной массовой концентрации. В частности, заметная

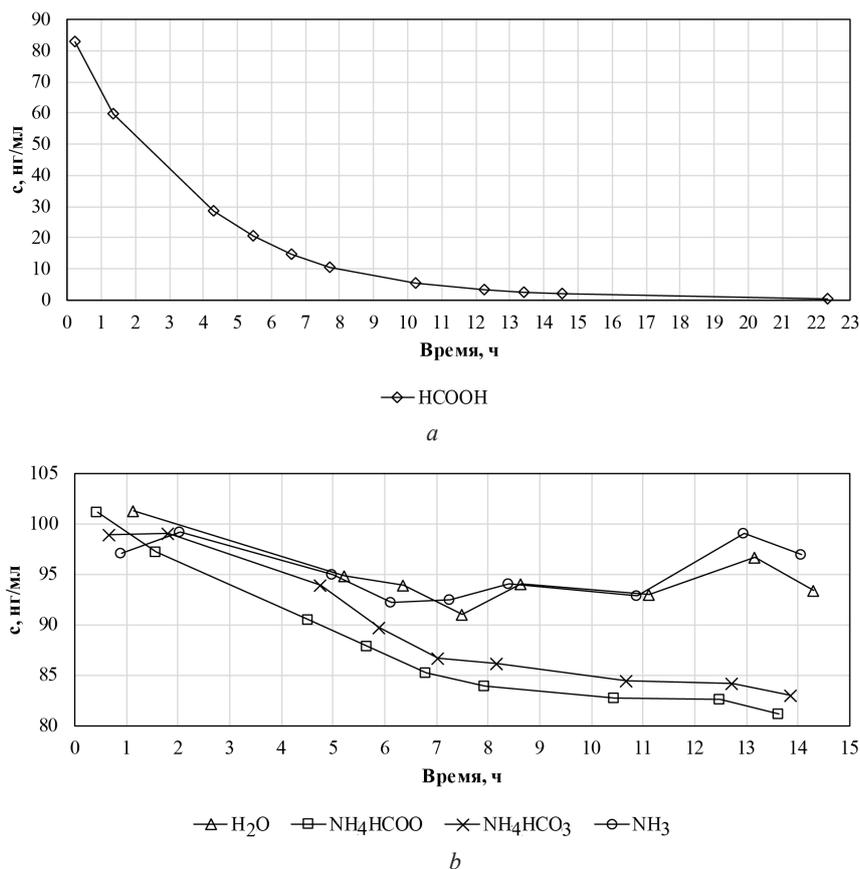


Рис. 3. Изменение концентрации амитраза во времени в водно-ацетонитрильных растворах: (а) с добавкой муравьиной кислоты, (b) без добавок, с добавками формиата аммония, гидрокарбоната аммония и аммиака
 Fig. 3. Concentration change of amitraz over time in aqueous-acetonitrile solutions: (a) with the addition of formic acid, (b) without additives, with the addition of ammonium formate, ammonium bicarbonate and ammonia

разница зафиксирована для растворов, содержащих муравьиную кислоту: превышение суммарной массы веществ относительно ожидаемого количества достигала 30 %. Для других растворов разность между ожидаемым и рассчитанным количеством не превышала 8 %. Одной из причин данных отличий мог выступать дрейф аналитического сигнала амитраза, что может быть нивелировано использованием дейтерированного амитраза в качестве внутреннего стандарта.

Таким образом, стабильность амитраза в растворах с добавками увеличивалась с ростом pH. Стабильность в растворе без добавок оказалась сопоставимой с раствором, содержащим аммиак. Поскольку pH водных растворов сухих остатков упаренных экстрактов амитраза и его метаболитов, полученных после его извлечения из меда, составляла менее 6, для обеспечения большей стабильности аналитов сухой остаток следует растворять в 50 мМ растворе аммиака в водно-ацетонитрильной смеси (1 : 1). Также добавка аммиака способствовала лучшему удерживанию сорбентом хроматографической колонки легко протонируемого в подвижной фазе ДМА (константа диссоциации $pK_a = 4,88$).

Оцененные значения логарифмов констант распределения ($n = 3$, величины относительного стандартного отклонения не превышали 10 %) в экстракционных системах вода–органический растворитель (*n*-гексан, толуол, дихлорметан, хлороформ) представлены в табл. 2. Значения отношения объемов фаз r , необходимое для извлечения из водной фазы 95 % аналитов изученными растворителями, приведены в табл. 3.

Последовательность изученных растворителей в порядке увеличения их экстрагирующей способности следующая: *n*-гексан, толуол, дихлорметан, хлороформ. Наибольшую скорость роста величин P с увеличением экстракционной способности растворителей наблюдали для самого полярного изученного соединения – ДМФ.

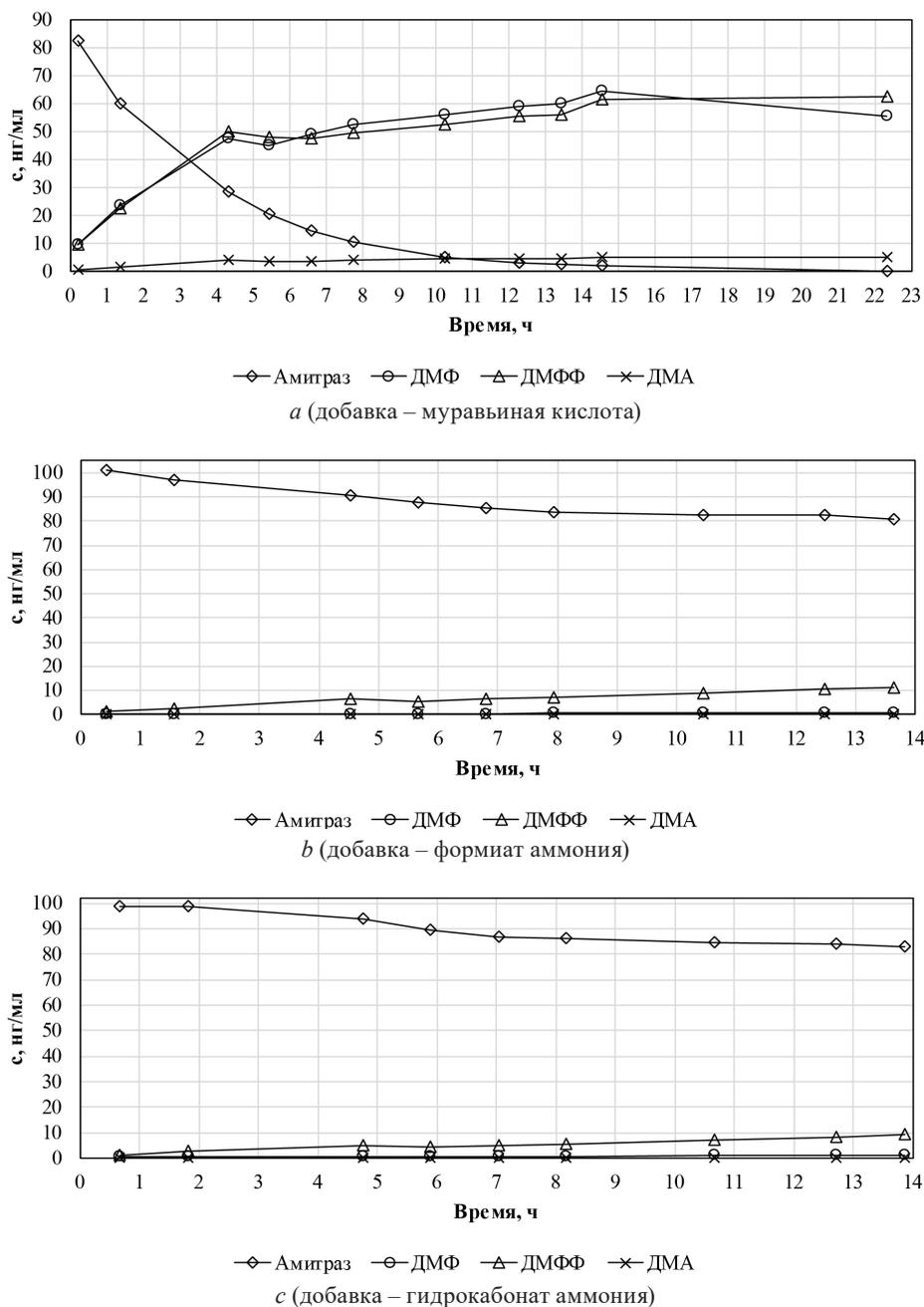


Рис. 4. Изменение концентрации амитраза и его метаболитов с течением времени в водно-ацетонитрильных растворах: *a* – с добавкой муравьиной кислоты; *b* – с добавкой формиата аммония; *c* – с добавкой гидрокарбоната аммония

Fig. 4. Concentration change of amitraz and its metabolites over time in aqueous-acetonitrile solutions: *a* – with formic acid addition; *b* – with ammonium formate addition; *c* – with ammonium bicarbonate addition

Константа распределения амитраза в экстракционной системе водная фаза–*n*-гексан рассчитана на основании экспериментально оцененных значений растворимости амитраза в *n*-гексане и воде, которые составили $3,0 \cdot 10^4$ и 0,24 мкг/мл соответственно. Полученное значение растворимости амитраза в воде не противоречит опубликованным данным: 0,1 мкг/мл при 20 °С [22], 1 мкг/мл при комнатной температуре [23], 2,9 мкг/мл (экспериментальная оценка) и 1,0 мкг/мл (рассчитанная) [24]. Таким образом, константа распределения амитраза в системе водная фаза–*n*-гексан составила $1,25 \cdot 10^5$ ($\lg P = 5,1$). Порядок полученной оценки согласуется с литературными данными: рассчитанные значения логарифма константы распределения для системы *n*-октанол–вода составляет 5,5 [22, 25] и 5,8 (MarvinSketch, версия 18.16.0).

Т а б л и ц а 2. Логарифмы констант распределения амитраза и его метаболитов в экстракционных системах вода–органический растворитель

T a b l e 2. Distribution constants logarithms of amitraz and its metabolites in water–organic solvent extraction systems

Вещество	lgP			
	растворитель			
	<i>n</i> -гексан	толуол	дихлорметан	хлороформ
Амитраз	5,1	–	–	–
ДМФФ	0,94	2,0	2,4	2,5
ДМФ	–0,36	1,0	1,7	1,9
ДМА	1,0	1,8	2,2	2,3

Т а б л и ц а 3. Значения отношения объемов фаз *r* для извлечения из водной фазы 95 % аналитовT a b l e 3. Values of phase volume ratio *r* for 95 % of the analytes extraction from the aqueous phase

Вещество	<i>r</i>			
	растворитель			
	<i>n</i> -гексан	толуол	дихлорметан	хлороформ
Амитраз	$7 \cdot 10^3$	–	–	–
ДМФФ	0,5	5	13	16
ДМФ	0,02	0,6	3	4
ДМА	0,6	4	9	10

Значения констант распределения амитраза и его метаболитов для систем водная фаза–*n*-гексан увеличиваются в следующем порядке: ДМФ < ДМФФ < ДМА < амитраз. Для извлечения неполярного, хорошо поляризуемого амитраза, *n*-гексан является не только чрезвычайно эффективным, но и наиболее селективным экстрагентом. Для количественного выделения амитраза из его водных растворов достаточно однократной экстракции даже при высокой величине отношения (3–4 порядка) объема водной фазы к объему *n*-гексана. Таким образом, извлечение амитраза *n*-гексаном из меда позволяет многократно концентрировать аналит, отделять компоненты матрицы и не требует дополнительной очистки экстрактов. Реализация данного подхода описана ранее [21].

Неполярный, способный лишь на неспецифические ван-дер-ваальсовы взаимодействия *n*-гексан недостаточно интенсивно извлекает метаболиты инсектицида. Однако можно достичь 95 %-ного извлечения ДМА и ДМФФ за одну стадию при превышении объема *n*-гексана над объемом водной фазы приблизительно в 2 раза. В то же время на стадии упаривания гексанового экстракта в токе азота периодически происходят значительные потери ДМА, что, возможно, обусловлено его летучестью. Полярный метаболит ДМФ *n*-гексаном количественно извлечь невозможно: константа распределения составила 0,4. Как было отмечено ранее, величины констант распределения амитраза для толуола, дихлорметана и хлороформа не оценивали, поскольку их ожидаемые значения высоки и намного превышают полученную оценку для *n*-гексана.

Следующим по эффективности после *n*-гексана следует толуол, ароматические молекулы которого способны к взаимодействиям с π -электронными участками молекул аналитов. Оценки констант распределения метаболитов в системах водная фаза–толуол располагаются в порядке ДМФ < ДМА < ДМФФ. Соотношение величин констант распределения ДМА и ДМФФ изменилось относительно экстракционных систем с участием *n*-гексана, что может быть объяснено незначительным кислотно-основным взаимодействием протонов толуола с атомом азота ДМФФ, не сопряженным с бензольным кольцом. Таким образом, принципиально толуол мог быть использован как экстрагент амитраза и его метаболитов, в том числе и для ДМФ ($\lg P = 0,6$), но для концентрирования упариванием толуольных экстрактов необходима достаточно высокая температура нагрева, что крайне нежелательно из-за нестабильности амитраза, а также летучести ДМА.

Самые высокие значения констант распределения получили для экстракционных систем водная фаза–дихлорметан и хлороформ, порядок изменения их величин для аналитов сохранился таким же, как и для толуола: ДМФ < ДМА < ДМФФ. Большое сродство метаболитов к дихлорметану и хлороформу относительно *n*-гексана и толуола может быть обусловлено взаимодействием электронодонорных групп (атомов азота во всех метаболитах и кислорода в ДМФ) с «кислыми» атомами водорода данных растворителей.

Согласно полученным оценкам *P*, хлороформ и дихлорметан могут быть успешно использованы для извлечения амитраза и трех его метаболитов из водных растворов меда. Также данные растворители не извлекают из меда сахара, минеральные вещества и некоторые другие матричные компоненты, что позволит получать достаточно чистые экстракты, не требующие дополнительной очистки. С учетом того что температура кипения дихлорметана ниже чем у хлороформа, дихлорметан является более оптимальным экстрагентом, поскольку удаление органического растворителя может быть осуществлено при более низкой температуре.

Заключение. На основании изучения стабильности амитраза в водно-ацетонитрильных растворах с различными добавками установлен состав растворителя для итоговых растворов проб – 50 мМ раствор аммиака в смеси вода–ацетонитрил (1 : 1). Оценены константы распределения амитраза, ДМФФ, ДМФ и ДМА для экстракционных систем вода–органический растворитель (*n*-гексан, толуол, дихлорметан, хлороформ). Сделан вывод, что дихлорметан является оптимальным экстрагентом амитраза и трех его основных метаболитов для разработки методики определения данных контаминантов в меде, основанной на применении жидкость-жидкостной экстракции, не требующей дополнительных стадий очистки экстрактов.

Список использованных источников

1. Chapter 41 - Amitraz // *Veterinary Toxicology. Basic and Clinical Principles* / ed. R. C. Gupta. – 3d ed. – Academic Press, 2018. – P. 525–531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811410-0.00041-6>
2. Development and validation of modified QuEChERS method coupled with LC–MS/MS for simultaneous determination of cymiazole, fipronil, coumaphos, fluvalinate, amitraz, and its metabolite in various types of honey and royal jelly / W. Zheng [et al.] // *J. Chromatogr. B.* – 2018. – Vol. 1072. – P. 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.11.011>
3. Determination of amitraz and 2,4-dimethylaniline residues in honey by using LC with UV detection and MS/MS / J.-Z. Xu [et al.] // *J. Sep. Science.* – 2009. – Vol. 32, iss. 23–24. – P. 4020–4024. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900437>
4. Teratogenic effects of amitraz, 2,4-dimethylaniline, and paraquat on developing frog (*Xenopus*) embryos / O. Osano [et al.] // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 2002. – Vol. 43. – P. 42–49. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1132-4>
5. Determination of amitraz and its transformation products in pears by ethyl acetate extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry / N. Tokman [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – Vol. 1216, iss. 15. – P. 3138–3146. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.099>
6. Kinetics and mechanism of amitraz hydrolysis in aqueous media by HPLC and GC-MS / E. Corta [et al.] // *Talanta.* – 1999. – Vol. 48, iss. 1. – P. 189–199. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00237-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00237-9)
7. Solvent and surfactant enhanced solubilization, stabilization, and degradation of amitraz / C. M. van Eeden [et al.] // *J. Environ. Sci. Health, Part B.* – 2004. – Vol. B39, N 1. – P. 33–51. <https://doi.org/10.1081/PFC-120027437>
8. Показатели безопасности и безвредности для человека продовольственного сырья и пищевых продуктов : ГН от 21.06.2013 № 52 : утв. М-вом здравоохранения Респ. Беларусь 21.06.2013 № 52 // Сборник нормативных документов по продовольственному сырью и пищевым продуктам. – Минск, 2014. – С. 235.
9. О безопасности пищевой продукции : ТР ТС 021/2011 : принят 09.12.2011 : вступ. в силу 01.07.2013 / Совет Евраз. эконом. комиссии. – Минск : Энергопресс, 2021. – 144 с.
10. Commission Regulation (EU) № 37/2010 of 22 December 2009 on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin // *Off. J. of the European Union.* – 2010. – N L15. – P. 1–72. https://doi.org/10.3000/17252555.L_2010.015.eng
11. Gao, X. Simultaneous determination of amitraz, chlordimeform, formetanate and their main metabolites in human urine by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry / X. Gao, Y. Tan, H. Guo // *J. Chromatogr. B.* – 2017. – Vol. 1052 – P. 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.03.004>
12. Honey: Chemical composition, stability and authenticity / P. M. da Silva [et al.] // *Food Chem.* – 2016. – Vol. 196. – P. 309–323. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051>
13. Development and validation of a method for the analysis of total amitraz in fruit and honey with quantification by gas chromatography–mass spectrometry / M. Caldow [et al.] // *Food Addit. Contam.* – 2007. – Vol. 24, iss. 3. – P. 280–284. <https://doi.org/10.1080/02652030601013638>
14. Analysis of “Amitraz (sum)” in pears with incurred residues – Comparison of the approach covering the individual metabolites via LC–MS/MS with the approach involving cleavage to 2,4-dimethylaniline / J. Hepperle [et al.] // *Food Chem.* – 2015. – Vol. 166. – P. 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.003>

15. Simultaneous determination of amitraz and its metabolite residue in food animal tissues by gas chromatography–electron capture detector and gas chromatography–mass spectrometry with accelerated solvent extraction / H. Yu [et al.] // *Journal of Chromatography B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* – 2010. – Vol. 878, iss. 21. – P. 1746–1752. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.04.034>
16. Extraction and clean-up methods for the determination of amitraz total residues in beeswax by gas chromatography with electron capture detection / J. J. Jiménez [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – Vol. 524, iss. 1–2. – P. 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.039>
17. Determination of amitraz and its metabolites in whole blood using solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry / H. Guo [et al.] // *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* – 2014. – Vol. 951–952. – P. 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.01.027>
18. Simultaneous determination of nine acaricides and two metabolites in comb honey by LC/MS/MS / Y. Ohba [et al.] // *Food Addit. Contam.: Part A Chem. Anal. Control Expo. Risk Assess.* – 2018. – Vol. 35, iss. 12. – P. 2375–2386. <https://doi.org/10.1080/19440049.2018.1539252>
19. Multi-residue method for the determination of pesticides and pesticide metabolites in honeybees by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry – Honeybee poisoning incidents / T. Kiljanek [et al.] // *J. Chromatogr. A.* – 2016. – Vol. 1435. – P. 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.045>
20. Мёд натуральный. Определение массовой доли инсектицидов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием : ГОСТ 34889-2022. – Введ. 31.08.2022. – Минск : Евраз. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2022. – 11 с.
21. Разработка и валидация методики определения амитраза в меде высокоэффективной жидкостной хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием / А. Г. Полоневич [и др.] // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 387–397. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-387-397>
22. Amitraz (Ref: ENT 27967) [Electronic resource] // PPDB: Pesticide Properties DataBase. – Mode of access: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/30.htm>. – Date of access: 30.12.2022.
23. Solubilities of pesticide chemicals in water. Part II: Data compilation / Shiu W. Y. [et al.] // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* / eds.: G.W. Ware, H.N. Niggs, A. Bevenue. Springer, New York, 1990. – Vol. 116. – P. 15–187. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3434-0_2
24. New QSPR study for the prediction of aqueous solubility of drug-like compounds / P. R. Duchowicz [et al.] // *Bioorg. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 16, iss. 17. – P. 7944–7955. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.07.067>
25. Amitraz [Electronic resource] // PubChem. – Mode of access: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amitraz>. – Date of access: 30.12.2022.

References

1. Gupta R. C. (ed.). *Amitraz. Veterinary Toxicology. Basic and Clinical Principles*. 3d ed. Academic Press, 2018. pp. 525–531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811410-0.00041-6>
2. Weijia Zheng, Jin-A. Park, A. M. Abd El-Aty, Seong-Kwan Kim, Sang-Hyun Cho, Jeong-min Choi, Hee Yi, Soo-Min Cho, Amer Ramadan, Ji Hoon Jeong, Jae-Han Shim, Ho-Chul Shin. Development and validation of modified QuEChERS method coupled with LC–MS/MS for simultaneous determination of cymiazole, fipronil, coumaphos, fluvalinate, amitraz, and its metabolite in various types of honey and royal jelly. *Journal of Chromatography B*, 2018, vol. 1072, pp. 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.11.011>
3. Jin-Zhong Xu, Jian-Jun Miao, Hong Lin, Tao Ding, Zhen-Yun Zhao, Bin Wu, Chong-Yu Shen, Yuan Jiang. Determination of amitraz and 2,4-dimethylaniline residues in honey by using LC with UV detection and MS/MS. *Journal of Separation Science*, 2009, vol. 32, iss. 23–24, pp. 4020–4024. <https://doi.org/10.1002/jssc.200900437>
4. Osano O., Oladimeji A. A., Kraak M. H., Admiraal W. Teratogenic effects of amitraz, 2,4-dimethylaniline, and paraquat on developing frog (*Xenopus*) embryos. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 2002, vol. 43, pp. 42–49. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1132-4>
5. Nilgun Tokman, Carla Soler, Marinel la Farré, Yolanda Picó, Damià Barceló. Determination of amitraz and its transformation products in pears by ethyl acetate extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2009, vol. 1216, iss. 15., pp. 3138–3146. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.01.099>
6. Corta E., Bakkali A., Berrueta L. A., Gallo B., Vicente F. Kinetics and mechanism of amitraz hydrolysis in aqueous media by HPLC and GC-MS. *Talanta*, 1999, vol. 48, iss. 1, pp. 189–199. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00237-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00237-9)
7. Charmaine M. van Eeden, Wilna Liebenberg, Jan L. du Preez, Melgardt M. de Villiers. Solvent and surfactant enhanced solubilization, stabilization, and degradation of amitraz. *Journal of environmental science and health*, 2004, vol. B39, no 1, pp. 33–51. <https://doi.org/10.1081/PFC-120027437>
8. Indicators of safety and harmlessness for humans of food raw materials and food products: GN 06/21/2013 No. 52: approved. Ministry of Health Republic of Belarus 06/21/2013 No. 52. *Collection of normative documents on food raw materials and food products*. Minsk, 2014. 235 p. (in Russian).
9. Council of the Eurasian Economic Commission. TR TS [Customs Union Technical Regulation] 021/2011. *On the Safety of Food Products*. Minsk, Energopress Publ., 2021. 144 p. (in Russian).
10. Commission Regulation (EU) № 37/2010 of 22 December 2009 on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin. *Official Journal of the European Union*, 2010, no. L15, pp. 1–72. https://doi.org/10.3000/17252555.L_2010.015.eng

11. Gao X., Tan Y., Guo H. Simultaneous determination of amitraz, chlordimeform, formetanate and their main metabolites in human urine by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 2017, vol. 1052, pp. 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.03.004>
12. da Silva P. M., Gauche C., Gonzaga L. V., Oliveira Costa A. C., Fett R. Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*, 2016, vol. 196, pp. 309–323. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.09.051>
13. Caldwell M., Fussell R. J., Smith F., Sharman M. Development and validation of a method for the analysis of total amitraz in fruit and honey with quantification by gas chromatography-mass spectrometry. *Food Additives and Contaminants*, 2007, vol. 24, iss. 3, pp. 280–284. <https://doi.org/10.1080/02652030601013638>
14. Hepperle J., Mack D., Sigalov I., Schüller, S., Anastassiades, M. Analysis of “Amitraz (sum)” in pears with incurred residues – Comparison of the approach covering the individual metabolites via LC–MS/MS with the approach involving cleavage to 2,4-dimethylaniline. *Food Chemistry*, 2015, vol. 166, pp. 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.003>
15. Yu H., Tao Y., Le T., Chen D., Ishsan A., Liu Y., Wang, Y., Yuan, Z. Simultaneous determination of amitraz and its metabolite residue in food animal tissues by gas chromatography-electron capture detector and gas chromatography–mass spectrometry with accelerated solvent extraction. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 2010, vol. 878, iss. 21, pp. 1746–1752. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2010.04.034>
16. Jiménez J. J., Bernal J. L., del Nozal M. J., Alonso C. Extraction and clean-up methods for the determination of amitraz total residues in beeswax by gas chromatography with electron capture detection. *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 524, iss. 1–2, pp. 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.039>
17. Guo H., Zhang P., Wang J., Zheng J. Determination of amitraz and its metabolites in whole blood using solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 2014, vol. 951–952, pp. 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.01.027>
18. Ohba Y., Nakajima T., Kanda M., Hayashi H., Matsushima Y., Nakagawa Y., Koike H., Nagano C., Sekimura K., Otsuka K., Sasamoto T., Hashimoto T. Simultaneous determination of nine acaricides and two metabolites in comb honey by LC/MS/MS. *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment*, 2018, vol. 35, iss. 12, pp. 2375–2386. <https://doi.org/10.1080/19440049.2018.1539252>
19. Kiljanek T., Niewiadowska A., Semeniuk S., Gawel M., Borzęcka M., Posytniak A. Multi-residue method for the determination of pesticides and pesticide metabolites in honeybees by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry – Honeybee poisoning incidents. *Journal of Chromatography A*, 2016, vol. 1435, pp. 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.045>
20. State Standard 34889-2022. *Natural Honey. Determination of insecticides by gas chromatography/mass spectrometry*. Minsk, Euro-Asian Council for Standardization, Metrology and Certification, 2022. 11 p. (in Russian).
21. Polonevich A. G., Leschev S. M., Bulhakava V. A., Belysheva L. L. Development and validation of the method for determination of amitraz in honey using high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection. *Vesti Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 4, pp. 387–397 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-387-397>
22. Amitraz (Ref: ENT 27967). *PPDB: Pesticide Properties DataBase*. Available at: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/30.htm>
23. Shiu W. Y., Ma K. C., Mackay D., Seiber J. N., Wauchope R. D. Solubilities of pesticide chemicals in water. Part II: Data compilation. Ware G. W., Niggs H. N., Bevenue A. (eds). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 116. Springer, New York, 1990, pp. 15–187. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3434-0_2
24. Duchowicz R., Talevi A., Bruno-Blanch L. E., Castro E. A. New QSPR study for the prediction of aqueous solubility of drug-like compounds. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 16, iss. 17, pp. 7944–7955. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.07.067>
25. Amitraz. *PubChem*. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amitraz>

Інфармацыя аб аўтарах

Полоневіч Анна Геннадзьеўна – соискатель кафедры аналитической химии. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь); ведущий химик. Научно-практический центр гигиены (ул. Академическая, 8, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gannapalanevich@gmail.com

Лецев Сергей Михайлович – д-р хим. наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Булгакова Ольга Анатольевна – химик. Научно-практический центр гигиены (ул. Академическая, 8, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mjuse@rambler.ru

Бельшева Людмила Леонидовна – зав. лаб. Научно-практический центр гигиены (ул. Академическая, 8, 220012, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lbelysheva@gmail.com

Information about the authors

Anna G. Polonevich – doctoral student at the Department of Analytical Chemistry. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030). Leading Chemist. Scientific Practical Center of Hygiene (8, Akademicheskaya Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gannapalanevich@gmail.com

Sergey M. Leschev – Ph. D. (Chemistry), Professor. Belarusian State University. (14, Leningradskaya Str., 220030). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Volha A. Bulhakava – chemist. Scientific Practical Center of Hygiene (8, Akademicheskaya Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mjuse@rambler.ru

Liudmila L. Belysheva – Head of the Laboratory. Scientific Practical Center of Hygiene (8, Akademicheskaya Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lbelysheva@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

БИОАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.74/75; 544.169; 532.73-3
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-150-161>

Поступила в редакцию 27.01.2023
Received 27.01.2023

М. С. Хорецкий, Н. С. Фролова, В. М. Шкуматов

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского
государственного университета, Минск, Беларусь*

**ЛИПОФИЛЬНОСТЬ BODIPY ФЛУОРОФОРОВ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
В СИСТЕМЕ ОКТАНОЛ-1–ВОДА**

Аннотация. Выполнен синтез нескольких BODIPY флуорофоров и рассмотрено их распределение в системе октанол-1–вода. Для оценки эффективности использования расчетных методов при описании липофильности BODIPY производных обсуждены такие подходы, как XLogP3, ALogPS, WLogP, SILICOS-IT и MLogP. С помощью квантово-механических расчетов найдены гидрофобная и полярная площади молекулярных поверхностей соединений. Это позволило установить корреляцию между коэффициентом LogP и топологией молекулярной поверхности, а также определить соответствующие величины инкрементов для метильного, ацетильного и фенильного заместителей.

Ключевые слова: BODIPY, липофильность, DFT, фрагментарные методы, инкременты, молекулярная поверхность

Для цитирования. Хорецкий, М. С. Липофильность BODIPY флуорофоров и их распределение в системе октанол-1–вода / М. С. Хорецкий, Н. С. Фролова, В. М. Шкуматов // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 150–161. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-150-161>

M. S. Horetski, N. S. Frolova, V. M. Shkumatov

*Research Institute for Physical-Chemical Problems of the Belarusian State University,
Minsk, Belarus*

**LIPHILICITY OF BODIPY FLUOROPHORES
AND THEIR DISTRIBUTION IN 1-OCTANOL–WATER SYSTEM**

Abstract. The work covers synthesis and lipophilicity estimation of several BODIPY dyes. For these compounds, the distribution between 1-octanol and water layers is experimentally described and the corresponding partition coefficients LogP are calculated. The experimental LogP values are compared with popular fragment-based methods XLogP3, ALogPS, WLogP, SILICOS-IT and MLogP. Additionally, the hydrophobic and polar surface areas are found with quantum-mechanical calculations. That allowed to find a correlation between the LogP coefficient and the molecular surface topology, as well as to determine the corresponding incremental values of the methyl, acetyl, and phenyl substituents.

Keywords: BODIPY, lipophilicity, DFT, fragment-based methods, increments, molecular surface

For citation. Horetski M. S., Frolova N. S., Shkumatov V. M. Lipophilicity of BODIPY fluorophores and their distribution in 1-octanol–water system. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 2, pp. 150–161 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-150-161>

Введение. Поведение и действие любого попадающего в организм соединения может быть разделено на такие этапы, как всасывание, распределение, метаболизм и выведение (ADME) [1]. Данные о каждом из этапов являются значимыми для усиления терапевтического эффекта препарата и правильного молекулярного конструирования биологически активных веществ. ADME анализ активно используется при разработке лекарств и позволяет упростить поиск возможных

новых структур биоактивных соединений [2]. В связи с этим существует необходимость в методах позволяющих дать качественную и количественную оценку каждого из этапов ADME.

Всасывание описывает поступление вещества в организм, а также его перемещение от места введения к кровотоку. Факторы, оказывающие эффект на всасывание, также влияют на биодоступность соединения, что является особенно актуальным при способах введения препарата отличных от прямого введения в кровоток [3]. К факторам, влияющим на всасывание и биодоступность, можно отнести лекарственную форму препарата, молекулярные размеры и структуру действующего вещества, его липофильность и т. д. Некоторые молекулярные параметры заранее известны, другие же требуют экспериментальной оценки. Примером экспериментально определяемых величин является липофильность.

Липофильность выступает одним из ключевых физико-химических свойств соединения, определяющее его всасывание, распределение и выведение [4, 5]. Количественно липофильность выражается через меру распределения соединения между фазами октанола-1 и воды (LogP). Величина LogP может быть определена непосредственно изучением распределения соединения между указанными растворителями с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также расчетными методами [6–8]. При правильном применении последние позволяют получать точные результаты с минимальными затратами ресурсов и времени. В то же время возникает вопрос о выборе подходящего теоретического метода вычисления LogP. Конструкционные методы, методы основанные на вкладах определенных атомов или молекулярных фрагментов, а также комбинированные методы, основанные на поиске количественных соотношений структура–свойство, обладают преимуществом скорости расчета, однако требуют более тщательного выбора исходя из структуры исследуемого соединения [9–12]. Квантово-механические методы расчета более ресурсозатратны, но являются универсальными и позволяют напрямую оценить величину энергии сольватации соединения [13].

При изучении распределения и метаболизма соединений остро стоит вопрос визуализации биообъекта. Так, многие клетки и некоторые внутриклеточные структуры могут наблюдаться с помощью микроскопа благодаря рассеянию света, а также различия в показателях преломления клеточной мембраны и среды. Однако зачастую этих эффектов недостаточно для детального изучения органелл, включений и других особенностей строения клетки. Для решения данной проблемы широкое применение находят различные красители и контрасты [14]. Еще более эффективным является использование флуоресцентных красителей. Флуоресценция позволяет добиться лучшего контраста, а также визуализировать распределение исследуемого соединения и его возможных метаболитов [15].

В качестве флуорофоров могут выступать разнообразные органические соединения, среди которых одними из наиболее востребованных являются производные бордипиррометена (BODIPY). Данные флуорофоры, как правило, обладают хорошей фотостабильностью, большими квантовыми выходами флуоресценции, высокими коэффициентами экстинкции, небольшими молекулярными размерами [16]. Это позволяет использовать их в качестве индивидуальных красителей для флуоресцентной микроскопии, биосовместимых флуоресцентных сенсоров, флуоресцентных меток в составе различных соединений, таких как стероиды, пептиды, β -лактамы антибиотики и т. д. Также возможно создание биологически активных соединений непосредственно на основе BODIPY фрагмента [17–28]. Несмотря на разнообразие применений BODIPY флуорофоров, данные о липофильности соединений представлены лишь для некоторых производных, при этом не дана сравнительная оценка возможности использования расчетных методов определения коэффициента LogP [29–31]. Поэтому актуальным является изучение распределения BODIPY производных в системах октанола-1–вода, что расширит их области применения и упростит получение флуорофоров с заданными свойствами.

Цель данной работы – изучение эффективности применения различных методов расчета коэффициента LogP для BODIPY производных. На примере BODIPY флуорофоров не содержащих специфических заместителей выполнено взаимное сравнение результатов теоретических методов расчета коэффициента LogP. Рассмотренные соединения синтезированы, а соответствующие им величины коэффициента LogP определены экспериментально.

Материалы и методы. В настоящей работе применены такие эмпирические методы оценки липофильности соединений, как XLogP3, ALogPS, WLogP, SILICOS-IT и MLogP [12, 32–35]. Данные модели используют различные дескрипторы и подходы к описанию коэффициента LogP, а их применение осуществлено со стандартными параметрами с помощью соответствующих онлайн сервисов [36–38].

Для нахождения площадей молекулярных поверхностей и описания их топологии использованы методы квантовой механики. Оптимизация молекулярных геометрий и расчеты частот молекулярных колебаний осуществлялись в рамках теории функционала плотности в программе ORCA 4.2.1 с использованием гибридного PBE0 функционала, def2-SVP базисного набора, D3BJ коррекции дисперсионных взаимодействий и сольватационной модели SMD для водной фазы [39–44]. Найденные частоты молекулярных колебаний не содержали отрицательных значений. Конечный расчет электронных плотностей выполнен для полученных при оптимизации молекулярных геометрий аналогичным методом с def2-TZVP базисным набором.

Экспериментально величина LogP определялась непосредственным изучением распределения соединений между водой и октанолом-1. Так как рассмотренные на практике соединения не содержат ионогенных групп, то в качестве водной фазы использовалась бидистиллированная вода. Обе фазы были предварительно взаимно насыщены при температуре эксперимента. Для каждого из соединений эксперимент осуществлялся с различным объемным соотношением фаз воды и октанола-1, равными 1 : 1, 1 : 2 и 2 : 1. К 20 μM растворам соединений в октанол-1 добавили соответствующий объем воды и интенсивно перемешивали в течение 2 ч при 25 ± 1 °C. Затем образцы центрифугировали (5 мин, 1000 g), остаточное содержание соединений в органической фазе определяли с помощью спектрофотометрии. Конечные концентрации соединений в обеих фазах и коэффициент LogP вычислялись через изменение оптической плотности исследуемых растворов на длине волны максимума поглощения относительно исходного 20 μM раствора.

Использованные в работе реактивы и растворители очищены непосредственно перед применением, согласно стандартным методикам [45]. Спектры ЯМР ^1H регистрировались на спектрометре BrukerAvance 500 в хлороформе-*d* с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта и рабочей частотой 500 МГц. Спектрофотометрический анализ осуществлялся с помощью прибора SOLAR PB 2201. Структурные формулы рассмотренных BODIPY производных представлены на рис. 1.

Экспериментальная часть. Методики синтеза BODIPY производных.

8-метилBODIPY (1). Раствор ацетилхлорида ($\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$, 1 мл, 14 ммоль) в 5 мл хлористого метилена (DCM) добавляли к раствору пиррола ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, 2 мл, 29 ммоль) в 5 мл DCM на ледяной бане. Через 15 мин реакционную массу нагрели до 25 ± 1 °C и перемешивали в течение 24 ч. Затем к синтезу добавляли триэтиламин ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 8 мл, 58 ммоль) и эфират трифторида бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OBF}_3$, 8 мл, 65 ммоль). Кипятили смесь в течение 1 ч с обратным холодильником. К синтезу добавляли 15 мл воды, отделяли органический слой. Водную фазу дополнительно промывали 10 мл DCM. Объединенные органические фазы последовательно промывали насыщенным раствором гидрокарбоната натрия и хлорида натрия. Органическую фазу высушивали над безводным сульфатом магния, отфильтровывали и упаривали на ротаторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием

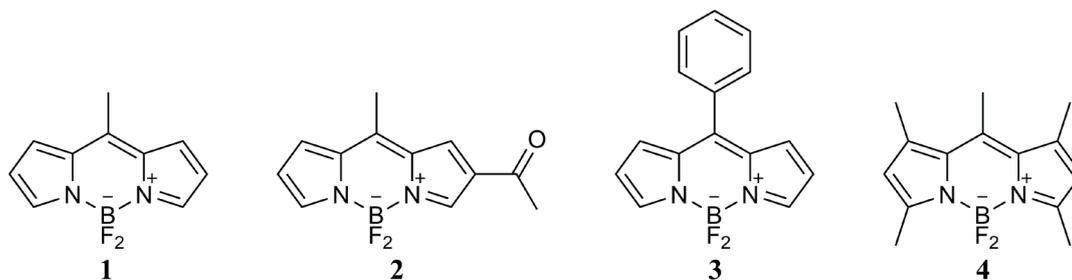


Рис. 1. Структурные формулы рассмотренных в работе BODIPY производных

Fig. 1. Structures of BODIPY derivatives considered in this work

смеси *n*-гексан–этилацетат (10 : 1) в качестве элюента. Получили твердое вещество темно-красного цвета. Выход 400 мг (13 %).

^1H ЯМР (хлороформ-*d*, δ м.д.): 7,84 (2H, с); 7,29 (2H, д, J 4,03 Гц); 6,53 (2H, д, J 3,94 Гц); 2,62 (3H, с).

2-ацетил-8-метилBODIPY (2). К раствору **1** ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BF}_2\text{N}_2$, 100 мг, 0,5 ммоль) в 5 мл 1,2-дихлорэтана (DCE) добавляли ацетилхлорид ($\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$, 0,035 мл, 0,5 ммоль) и триэтиламин ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 0,070 мл, 0,5 ммоль). Полученный раствор кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Охлаждали смесь до комнатной температуры и выливали в 15 мл насыщенный раствор гидрокарбоната натрия. Отделяли органический слой. Водную фазу дополнительно промывали 5 мл DCE, объединяли органические фазы, промывали их насыщенным раствором хлорида натрия и сушили над безводным сульфатом магния. Полученный раствор отфильтровывали и упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием *n*-гексан–этилацетат (3 : 1) в качестве элюента. Получили твердое вещество темно-красного цвета. Выход 102 мг (83 %).

^1H ЯМР (хлороформ-*d*, δ м.д.): 8,17 (1H, с); 8,05 (1H, с); 7,63 (1H, с); 7,48 (1H, д, J 4,44 Гц); 6,68 (1H, д, J 4,4 Гц); 2,69 (3H, с); 2,48 (3H, с).

8-фенилBODIPY (3). К раствору пиррола ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, 1 мл, 15 ммоль) в 5 мл DCM добавляли бензальдегид ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, 0,8 мл, 8 ммоль) и трифторуксусную кислоту ($\text{C}_2\text{HO}_2\text{F}_3$, 0,01 мл, 0,13 ммоль). Перемешивали реакционную массу при температуре 25 ± 1 °C в течение 3 ч. Затем промывали синтез 10 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия. Отделяли органический слой. Водную фазу дополнительно промывали 10 мл DCM, объединяли органические фазы, промывали их насыщенным раствором хлорида натрия и сушили над безводным сульфатом магния. Полученный раствор отфильтровывали и упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении. Полученный дипиррометан очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси *n*-гексан–этилацетат–триэтиламин (4 : 1, триэтиламин 1 об.%) в качестве элюента. Получили маслянистое вещество желтого цвета. Полученный дипиррометан растворяли в 5 мл DCM. К раствору добавляли 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон ($\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, 1,8 г 8 ммоль). Через 10 мин добавляли к синтезу триэтиламин ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 1,1 мл, 8 ммоль) и эфират трифторида бора ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OBF}_3$, 1,2 мл, 10 ммоль), перемешивали смесь в течение 2 ч при комнатной температуре. К синтезу добавляли 15 мл воды, отделяли органический слой. Водную фазу дополнительно промывали 10 мл DCM. Объединенные органические фазы последовательно промывали насыщенным раствором гидрокарбоната натрия и хлорида натрия. Органическую фазу сушили над безводным сульфатом магния, отфильтровывали и упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси *n*-гексан–этилацетат (10 : 1) в качестве элюента. Получили твердое вещество темно-красного цвета. Выход 1 г (26 %).

^1H ЯМР (хлороформ-*d*, δ м.д.): 7,95 (2H, с); 7,64 – 7,48 (5H, м); 6,94 (2H, д, J 4,2 Гц); 6,55 (2H, д, J 3,7 Гц).

1,3,5,7,8-пентаметилBODIPY (4). Раствор ацетилхлорида ($\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$, 1 мл, 14 ммоль) в 5 мл DCM добавляли к раствору 2,4-диметилпиррола ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}$, 3 мл, 29 ммоль) в 5 мл DCM на ледяной бане. Через 15 мин реакционную массу нагрели до 25 ± 1 °C и перемешивали в течение 24 ч. Затем к синтезу добавляли триэтиламин ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 8 мл, 58 ммоль) и эфират трифторида бора ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OBF}_3$, 8 мл, 65 ммоль). Кипятили смесь в течение 1 ч с обратным холодильником. К синтезу добавляли 15 мл воды, отделяли органический слой. Водную фазу дополнительно промывали 10 мл DCM. Объединенные органические фазы последовательно промывали насыщенным раствором гидрокарбоната натрия и хлорида натрия. Органическую фазу сушили над безводным сульфатом магния, отфильтровывали и упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси *n*-гексан–этилацетат (10:1) в качестве элюента. Получили твердое вещество темно-красного цвета. Выход 1,27 г (34 %).

^1H ЯМР (хлороформ-*d*, δ м.д.): 6,05 (2H, с); 2,57 (3H, с); 2,51 (6H, с); 2,41 (6H, с).

Результаты и их обсуждение. Для соединений **1–4** величина LogP определена экспериментально и с помощью различных фрагментарных методов расчета XLogP3, SILICOS-IT, ALogPS, WLogP, MLogP. Полученные значения представлены в таблице.

Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты LogP соединений 1–4
Experimentally determined and predicted LogP partition coefficients for 1–4

Номер соединения	Эксп. LogP	XLogP3	ALogPS	WLogP	SILICOS-IT	MLogP
1	0,44 ± 0,08	1,99	1,68	2,57	0,27	1,25
2	0,60 ± 0,09	1,88	1,73	2,53	0,61	0,84
3	1,33 ± 0,11	3,25	2,57	3,60	1,30	2,33
4	2,41 ± 0,15	2,98	2,36	3,97	2,19	2,32

Введенные заместители значительно влияют на липофильность рассмотренных BODIPY флуорофоров. В сравнении с **1** дополнительные метильные группы соединения **4** увеличивают липофильность соединения. Для **4** усредненный инкремент вводимого в метильного заместителя составляет $\approx 0,49$ LogP. Также на примере производного **3** показано, что замена метильной группы на фенильный заместитель ведет к увеличению липофильности в несколько раз с LogP 0,44 до 1,33. Как метильные, так и фенильные группы представляют собой углеводородные фрагменты, не имеющие выраженного дипольного момента связей и не способные участвовать в специфических взаимодействиях с рассмотренными растворителями. Поэтому формирование сольватной оболочки преимущественно происходит благодаря неспецифическим силам Ван-дер-Ваальса. Данные изменения приводят к уменьшению энергии Гиббса сольватации ($\Delta G_{\text{сол}}$) в случае октанола-1, ее увеличению для воды и увеличению LogP.

Несмотря на наличие ацетильного фрагмента и увеличение площади полярной поверхности молекулы за счет атома кислорода карбонильной группы соединение **2** характеризуется небольшим увеличением коэффициента LogP по сравнению с **1**. Это может быть связано с электронными эффектами ацетильного заместителя. Соединение **1** имеет точечную группу симметрии C_{2h} , при этом вдоль оси задающей плоскость симметрии с разных концов молекулы находятся электронодонорная метильная группа и электроноакцепторный фрагмент $-BF_2-$. Данные структурные элементы определяют дипольный момент молекулы. Введение электроноакцепторного ацетильного заместителя вносит локальный дипольный момент вдоль образующейся C–C связи. Вводимый таким образом дополнительный векторный компонент дипольного момента ортогонален изначальному моменту в соединении **1**, что уменьшает общий дипольный момент молекулы. Рассчитанный SAM-B3LYP def2-TZVPP дипольный момент для **1** в газовой фазе составляет 5,07 Д, в то время как для ацетилированного производного **2** его величина снижается до 4,27 Д. Это делает молекулу менее полярной и снижает ее растворимость в воде. Подобный эффект может наблюдаться для простых молекул, имеющих принципиально схожее строение и направление дипольных моментов. В качестве примеров можно привести такие пары соединений, как пиррол–2-ацетилпиррол (XLogP3 0,71 и 0,73), фенол–2-ацетилфенол (XLogP3 1,46 и 1,92), 4-хлоранилин–2-ацетил-4-хлоранилин (XLogP3 1,88 и 2,42).

Для таких соединений введение ацетильного заместителя под большим углом относительно электронодонорного заместителя наоборот приводит к увеличению дипольного момента молекулы и уменьшению липофильности. Примерами являются пиррол–3-ацетилпиррол (XLogP3 0,71 и 0,39), фенол–3-ацетилфенол (XLogP3 1,46 и 1,39), 4-хлоранилин–3-ацетил-4-хлоранилин (XLogP3 1,88 и 1,55).

Полученные значения коэффициентов LogP сравнены с результатами различных фрагментарных методов расчета XLogP3, ALogPS, WLogP, SILICOS-IT и MLogP. Абсолютная ошибка данных методов, а также сравнение предсказанных и экспериментальных величин LogP представлены на рис. 2.

Наилучшее соответствие экспериментальным данным показывает SILICOS-IT со средней абсолютной ошибкой вычислений ΔLogP 0,11. Это гибридный метод, основанный на 27 фраг-

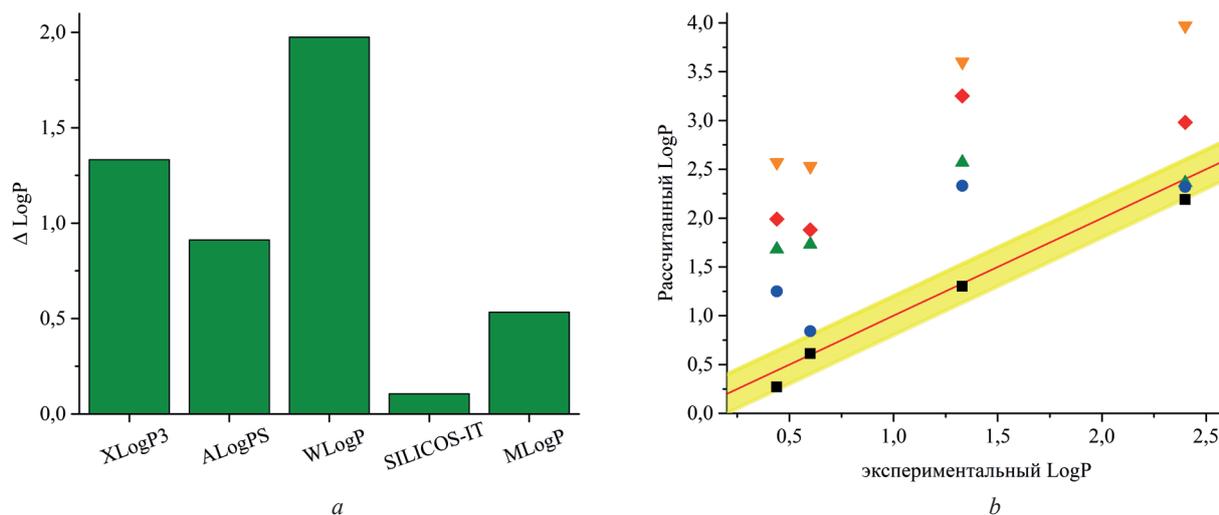


Рис. 2. *a* – Абсолютная ошибка (ΔLogP) рассмотренных фрагментарных методов расчета для производных 1–4; *b* – корреляция между экспериментальными и рассчитанными XLogP3 (♦), ALogPS (▲), WLogP (▼), SILICOS-IT (■) и MLogP (●) значениями. Желтая область соответствует отклонению $\text{LogP} \pm 0,2$ относительно эксперимента

Fig. 2. *a* – An absolute error (ΔLogP) of considered fragment-based methods for compounds 1–4; *b* – Correlation between experimental and predicted XLogP3 (♦), ALogPS (▲), WLogP (▼), SILICOS-IT (■) and MLogP (●) values. The yellow span covers $\text{LogP} \pm 0,2$ deviation from experiment

ментарных и 7 топологических дескрипторах [34]. Линейная корреляция между расчетными и экспериментальными значениями для рассмотренных производных 1–4 имеет $r^2 = 0,98$. Благодаря этому SILICOS-IT может рассматриваться в качестве метода для непосредственной оценки липофильности BODIPY флуорофоров.

ΔLogP для аддитивного метода $\text{XLogP3} = 1,33$. При расчете XLogP3 липофильности избирается максимально схожая с исследуемым веществом структура соединения с известной величиной LogP , затем добавлением или сокращением структурных фрагментов и учетом их инкрементов вычисляется конечная величина LogP . Несмотря на обширную базу из 8199 тренировочных соединений их основная часть не описывает борорганические соединения, содержащие связь N–B–F. Это может вызывать сложности с подбором близкой референсной структуры и сказывается на результате расчета. ALogPS расчет использует различные виды электротопологических карт и основан на работе ассоциативной нейронной сети. Формирование электротопологической структуры соединения осуществляется исходя из информации базы данных соединений PHYSPROP 2001 без учета борсодержащих соединений. Соответственно описание фрагмента $\text{–N–BF}_2\text{–N–}$ осуществляется благодаря эмпирическим поправкам, позволяющим экстраполировать результаты на использованную тренировочную базу данных. В случае BODIPY флуорофоров такое описание $\text{–N–BF}_2\text{–N–}$ фрагмента может приводить к отклонению результатов расчета. Несмотря на оригинальность подходов XLogP3 и ALogPS в значительной степени зависят от структур соединений, на основе которых осуществлялась оптимизация работы методов. Поэтому недостаточное описание непосредственно BODIPY красителей при разработке методов можно рассматривать как основную причину отклонения.

При описании липофильности с помощью WLogP подхода в качестве фрагментов рассматриваются индивидуальные атомы в молекуле. Рассмотрение отдельных атомов делает расчет более универсальным и результат в меньшей степени зависит от конкретных структур соединений, входящих в тренировочную базу данных метода. Метод описывает 68 основных типов атомов, в том числе атомы B, F и других менее распространенных *p*-элементов. Среди рассмотренных моделей WLogP больше всех завышает значения коэффициента LogP . Однако между WLogP рассчитанными и экспериментальными данными наблюдается линейная корреляция с $r^2 = 0,86$ ($\text{WLogP} = 2,243 + 0,775 \text{LogP}$). Например, аналогичная линейная корреляция для XLogP3 имеет $r^2 = 0,39$. Это позволяет рассматривать WLogP в качестве расчетного метода определения липофильностей BODIPY флуорофоров с учетом соответствующей поправки.

MLogP представляет собой топологический метод, использующий в качестве дескрипторов липофильную и гидрофильную поверхности молекулы, которые определяются исходя из типов атомов, входящих в состав соединения. Затем учитывается ряд коррекционных факторов и вычисляется конечная величина LogP. Так как построение топологий поверхности молекулы осуществляется благодаря рассмотрению вкладов отдельных атомов, то данный метод в меньшей степени чем XLogP3 и ALogPS зависит от структур соединений, которые использовались для оптимизации работы программы. Однако учет параметров атома *B* напрямую невозможен в рамках MLogP. Также вклад в построение необходимых топологий может вносить само строение BODIPY флуорофоров. Связь атома *B* с одним из атомов *N* представляют как условно ионную с изображением соответствующих зарядов. В то же время положительный заряд на одном из атомов *N* благодаря системе сопряжения делокализован и может быть представлена резонансная структура, при которой он располагается на другом *N* атоме. Для MLogP расчета соединения представляется в формате SMILES, где такие возможные резонансные структуры не учитываются. В отличие от методов, основанных на более разнообразных дескрипторах, это также может вызывать расхождение между рассчитанными и экспериментальными величинами.

С помощью квантово-механических расчетов найдены полярная (PSA) и гидрофобная (HSA) составляющие площади поверхности молекул **1–4**. Данные характеристики являются важными дескрипторами при оценке способности веществ проникать через биологические мембраны [46]. Зависимость LogP от величины HSA **1–4** совместно с картой электронной плотности соединения **1** представлены на рис. 3.

При рассмотрении влияния природы молекулярной поверхности на липофильность BODIPY флуорофоров более удобным является использование HSA, так как ее численное изменение среди рассмотренных соединений является более значимым. Согласно результатам расчетов, при увеличении HSA наблюдается тенденция к росту величины коэффициента LogP, что коррелирует с экспериментальными данными. Для **1** площадь HSA составляет 201 Å². При переходе к соединению **3** и замене метильного остатка на фенильный заместитель HSA увеличивается до 266 Å². Соответствующий инкремент увеличения HSA при взаимной замене данных заместителей составляет 65 Å². Аналогичным образом для **4** неполярная площадь поверхности составляет 283 Å², а усредненный инкремент замены водорода в молекуле BODIPY на метильную группу составляет 20 Å². Примерный вклад замены атома водорода на фенильный остаток можно оценить в 85 Å². Относительно соединения **1** введение ацетильного заместителя увеличивает HSA для **2** до 227 Å².

Согласно представленной на рис. 3, *b* карте электронной плотности соединения **1** в случае BODIPY флуорофоров, содержащих только углеводородные заместители, площадь PSA опре-

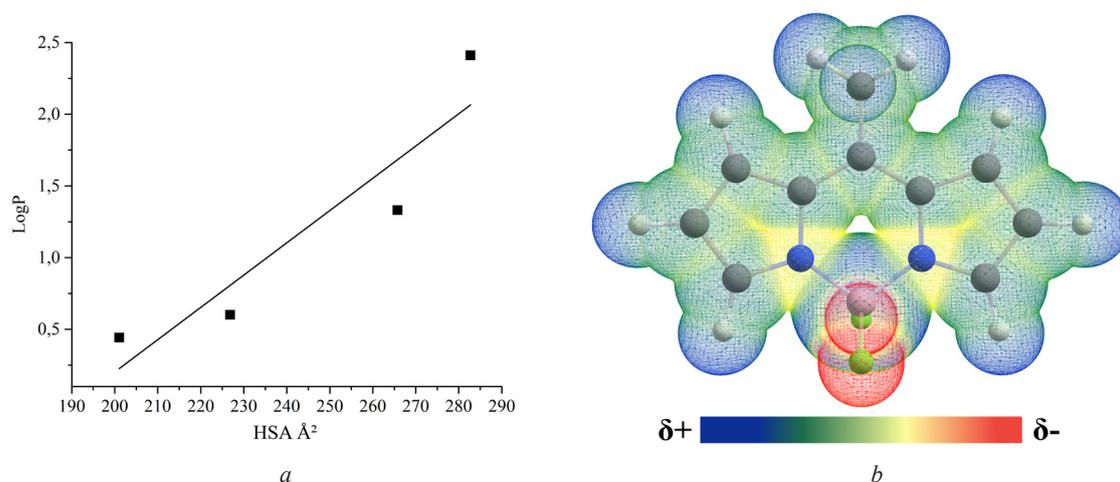


Рис. 3. *a* – зависимость LogP от площади HSA для производных **1–4**; *b* – проекция PBE0 def2-TZVP электронной плотности соединения **1** на Ван-дер-Ваальсовую поверхность

Fig. 3. *a* – LogP versus HSA plot for **1–4**; *b* – PBE0 def2-TZVP electrostatic potential map of **1** on the Van der Waals molecular surface

деляется доступностью $-N-BF_2-N-$ фрагмента. Для основанных на незамещенном пирроле соединений **1** и **3** площадь PSA составляет 51 \AA^2 . При переходе к **4** дополнительные метильные заместители создают стерические затруднения, тем самым сокращая PSA до 41 \AA^2 . Поэтому увеличение LogP для производного **4** связано не только с увеличением HSA, но и с сокращением PSA. В случае ацетилованного соединения **2** величина PSA увеличивается до 75 \AA^2 за счет атома кислорода ацетильной группы. Однако этого оказывается недостаточным для компенсации влияния уменьшения дипольного момента молекулы и увеличения HSA, вследствие чего наблюдается увеличение липофильности соединения. Для всех рассмотренных производных $\text{PSA} < 140 \text{ \AA}^2$, что также указывает на сохранение проницаемости биологических мембран для данных соединений [47].

Заключение. Выполнен синтез нескольких BODIPY флуорофоров. Для полученных веществ экспериментально рассмотрено их распределение в системе октанол-1–вода. Флуорофоры являются липофильными соединениями с коэффициентами LogP в диапазоне от 0,44 до 2,41. Описано влияние введенных заместителей на липофильность соединений и роль молекулярного дипольного момента для ацетилованного производного **2**. В сравнении с экспериментальными данными дана оценка возможности применения различных теоретических методов расчета LogP . Среди рассмотренных расчетных методов наиболее точным оказался SILICOS-IT с абсолютной ошибкой вычислений $\Delta\text{LogP} = 0,11$. Модель WLogP также показала хорошую линейную корреляцию с экспериментальными данными. Поэтому несмотря на высокие значения абсолютных ошибок вычислений, данные WLogP могут быть эффективно сопоставлены с экспериментальными при учете соответствующей поправки $\text{WLogP} = 2,243 + 0,775\text{LogP}$. С помощью квантово-механических вычислений найдены гидрофобная и полярная площади молекулярных поверхностей соединений. Экспериментальные величины LogP находятся в линейной корреляции с площадью гидрофобных участков молекул, а соответствующая площадь может быть использована в качестве дескриптора для определения липофильности BODIPY флуорофоров. Площадь фрагмента $-N-BF_2-N-$ составляет 51 \AA^2 для BODIPY флуорофоров, построенных на незамещенном пирроле. Данный участок определяет площадь полярной поверхности BODIPY производных, содержащих только углеводородные группы. Определены величины инкрементов метильного и фенильного заместителя для описания изменения соответствующей топологии поверхности молекулы. Полученные данные количественно описывают как саму липофильность выборки BODIPY, так и влияющие на нее структурные эффекты заместителей. Результаты могут быть использованы для рационального дизайна BODIPY красителей, а также получения флуоресцентно-меченых соединений с заданными свойствами.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Наука-М X21M-059».

Acknowledgements. This work was financially supported by the Belarusian republican foundation for fundamental research grant «X21M-059».

Список использованных источников

1. Mini-Review: Comprehensive Drug Disposition Knowledge Generated in the Modern Human Radiolabeled ADME Study / D. K. Spracklin [et al.] // *CPT Pharmacometrics Syst. Pharmacol.* – 2020. – Vol. 9, N 8. – P. 428–434. <https://doi.org/10.1002/psp4.12540>
2. Kassel, D. B. Applications of high-throughput ADME in drug discovery / D. B. Kassel // *Curr. Opin. Chem. Biol.* – 2004. – Vol. 8, N 3. – P. 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2004.04.015>
3. Food, gastrointestinal pH, and models of oral drug absorption / A. Y. Abuhelwa [et al.] // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2017. – Vol. 112. – P. 234–248. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.11.034>
4. Arnott, J. A. The influence of lipophilicity in drug discovery and design / J. A. Arnott, S. L. Planey // *Expert. Opin. Drug Discov.* – 2012. – Vol. 7, N 10. – P. 863–875. <https://doi.org/10.1517/17460441.2012.714363>
5. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings / C. A. Lipinski [et al.] // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2001. – Vol. 46, iss. 1–3. – P. 3–26. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(00\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00129-0)
6. Experimental determination of octanol-water partition coefficient (K_{OW}) of 39 liquid crystal monomers (LCMs) by use of the shake-flask method / M. Zhu [et al.] // *Chemosphere.* – 2022. – Vol. 287, Part 4. – P. 132407. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132407>
7. High-Throughput logP Determination by Ultrapformance Liquid Chromatography: A Convenient Tool for Medicinal Chemists / Y. Henchoz [et al.] // *J. Med. Chem.* – 2008. – Vol. 51, N 3. – P. 396–399. <https://doi.org/10.1021/jm7014809>

8. Cumming, H. Octanol–Water Partition Coefficient Measurement by a Simple ^1H NMR Method / H. Cumming, C. Rücker // *ACS Omega*. – 2017. – Vol. 2, N 9. – P. 6244–6249. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01102>
9. Fujita, T. A. New Substituent Constant, π , Derived from Partition Coefficients / T. Fujita, J. Iwasa, C. Hansch // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – Vol. 86, N 23. – P. 5175–5180. <https://doi.org/10.1021/ja01077a028>
10. Prediction of Hydrophobic (Lipophilic) Properties of Small Organic Molecules Using Fragmental Methods: An Analysis of ALOGP and CLOGP Methods / A. K. Ghose [et al.] // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – Vol. 102, N 21. – P. 3762–3772. <https://doi.org/10.1021/jp980230o>
11. Meylan, W. M. Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients / W. M. Meylan, P. H. Howard // *J. Pharm. Sci.* – 1995. – Vol. 84, N 1. – P. 83–92. <https://doi.org/10.1002/jps.2600840120>
12. Tetko, I. V. Prediction of n-octanol/water partition coefficients from PHYSPROP database using artificial neural networks and E-state indices / I. V. Tetko, V. Y. Tanchuk, A. E. P. Villa // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 2001. – Vol. 41, N 5. – P. 1407–1321. <https://doi.org/10.1021/ci010368v>
13. Kundi, V. Predicting Octanol–Water Partition Coefficients: Are Quantum Mechanical Implicit Solvent Models Better than Empirical Fragment-Based Methods? / V. Hundi, J. Ho // *J. Phys. Chem. B*. – 2019. – Vol. 123, N 31. – P. 6810–6822. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04061>
14. Kiernan, J. A. Dyes and other colorants in microtechnique and biomedical research / J. A. Kiernan // *Color. Technol.* – 2006. – Vol. 122, N 1. – P. 1–21. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2006.00009.x>
15. Combs, C. A. Fluorescence microscopy: a concise guide to current imaging methods / C. A. Combs // *Curr. Protoc. Neurosci.* – 2010. – Vol. 50, N 1. <https://doi.org/10.1002/0471142301.ns0201s50>
16. Loudet, A. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties / A. Loudet, K. Burgess // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107, N 11. – P. 4891–4932. <https://doi.org/10.1021/cr078381n>
17. Varied Length Stokes Shift BODIPY-Based Fluorophores for Multicolor Microscopy / A. M. Bittel [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – P. 4590. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22892-8>
18. A review: Red/near-infrared (NIR) fluorescent probes based on nucleophilic reactions of H_2S since 2015 / J. P. Wang [et al.] // *Luminescence*. – 2020. – Vol. 35, N 8. – P. 1156–1173. <https://doi.org/10.1002/bio.3831>
19. Minchin, J. E. N. Chapter 3 – In vivo Analysis of White Adipose Tissue in Zebrafish / J. E. N. Minchin, J. F. Rawls // *Methods Cell Biol.* – 2011. – Vol. 105. – P. 63–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381320-6.00003-5>
20. Recent progress in the development of fluorescent probes for hydrazine / K. H. Nguen [et al.] // *Luminescence*. – 2018. – Vol. 33, N 5. – P. 816–836. <https://doi.org/10.1002/bio.3505>
21. Vedamalai, M. Design and synthesis of the BODIPY–BSA complex for biological applications / M. Vedamalai, I. Gupta // *Luminescence*. – 2018. – Vol. 33, N 1. – P. 10–14. <https://doi.org/10.1002/bio.3365>
22. Near-Infrared Two-Photon Fluorescent Chemodosimeter Based on Rhodamine-BODIPY for Mercury Ion Fluorescence Imaging in Living Cells / B. Chen [et al.] // *ChemistrySelect*. – 2017. – Vol. 2, N 31. – P. 9970–9976. <https://doi.org/10.1002/slct.201702092>
23. Synthesis of Fluorescent BODIPY-Labeled Analogue of Miltefosine for Staining of *Acanthamoeba* / E. Courrier [et al.] // *ChemistrySelect*. – 2018. – Vol. 3, N 27. – P. 7674–7679. <https://doi.org/10.1002/slct.201801159>
24. Chloro-Functionalized Photo-crosslinking BODIPY for Glutathione Sensing and Subcellular Trafficking / D. P. Murale [et al.] // *ChemBioChem*. – 2018. – Vol. 19, N 10. – P. 1001–1005. <https://doi.org/10.1002/cbic.201800059>
25. Development of a bifunctional BODIPY probe for mitochondria imaging and in situ photo-crosslinking in live cell / D. P. Murale [et al.] // *Dye. Pigment*. – 2021. – Vol. 196. – P. 109830. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109830>
26. Synthesis and biological evaluation of cationic TopFluor cholesterol analogues / M. Jurásek [et al.] // *Bioorg. Chem.* – 2021. – Vol. 117. – P. 105410. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.105410>
27. Transition-Metal-Free CO-Releasing BODIPY Derivatives Activatable by Visible to NIR Light as Promising Bioactive Molecules / E. Palao [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138, N 1. – P. 126–133. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10800>
28. Synthesis, Optical Properties, Preliminary Antimycobacterial Evaluation and Docking Studies of Trifluoroacetylated 3-Pyrrolyl Boron-Dipyromethene / M. Horetski [et al.] // *ChemistrySelect*. – 2022. – Vol. 7, N 22. – P. e202200506. <https://doi.org/10.1002/slct.202200506>
29. The first comparative study of the ability of different hydrophilic groups to water-solubilise fluorescent BODIPY dyes / A. Romieu [et al.] // *New J. Chem.* – 2013. – Vol. 37. – P. 1016–1027. <https://doi.org/10.1039/C3NJ41093E>
30. Specific Two-Photon Imaging of Live Cellular and Deep-Tissue Lipid Droplets by Lipophilic AIEgens at Ultralow Concentration / G. Niu [et al.] // *Chem. Mater.* – 2018. – Vol. 30, N 14. – P. 4778–4787. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01943>
31. Monoalkoxy BODIPYs—A Fluorophore Class for Bioimaging / A. M. Courtis [et al.] // *Bioconjugate Chem.* – 2014. – Vol. 25, N 6. – P. 1043–1051. <https://doi.org/10.1021/bc400575w>
32. Computation of octanol-water partition coefficients by guiding an additive model with knowledge / T. Cheng [et al.] // *J. Chem. Inf. Model.* – 2007. – Vol. 47, N 6. – P. 2140–2148. <https://doi.org/10.1021/ci700257y>
33. Wildman, S. A. Prediction of Physicochemical Parameters by Atomic Contributions / S. A. Wildman, G. M. Crippen // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1999. – Vol. 39, N 5. – P. 868–873. <https://doi.org/10.1021/ci700257y>
34. Silicos-IT/Filter-IT [Electronic Resource]. – Mode of access: <https://github.com/silicos-it/filter-it>. – Date of access: 2 February 2023.
35. Simple Method of Calculating Octanol/Water Partition Coefficient / I. Moriguchi [et al.] // *Chem. Pharm. Bull.* – 1992. – Vol. 40, N 1. – P. 127–130. <https://doi.org/10.1248/cpb.40.127>
36. XLOGP3 online [Electronic Resource]. – Mode of access: <http://www.sioc-ccbq.ac.cn/skins/ccbqwebsite/software/x>. – Date of access: 2 February 2023.

37. ALogPS 2.1 [Electronic Resource]. – Mode of access: <http://www.vcclab.org/lab/alogps/>. – Date of access 3 February 2023.
38. SwissADME. [Electronic Resource]. – Mode of access: <http://www.swissadme.ch/index.php>. – Date of access: 3 February 2023.
39. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2011. – Vol. 2, N 1. – P. 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
40. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 / F. Neese // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2018. – Vol. 8, N 1. – P. e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
41. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110, N 13. – P. 6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
42. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 7. – P. 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>
43. Tsuzuki, S. Accuracy of intermolecular interaction energies, particularly those of hetero-atom containing molecules obtained by DFT calculations with Grimme's D2, D3 and D3BJ dispersion corrections // S. Tsuzuki, T. Uchimaru // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. – Vol. 22. – P. 22508–22519. <https://doi.org/10.1039/D0CP03679J>
44. Marenich, A. V. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions / A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar // J. Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113, N 18. – P. 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
45. Armarego W. L. F, Purification of Laboratory Chemicals / W. L. F Armarego, C. Chai. – Elsevier Inc. All, 2013. – 1002 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-64000-9>
46. Correlation of drug absorption with molecular surface properties / K. Palm [et al.] // J. Pharm. Sci. – 1996. – Vol. 85, N 1. – P. 32–39. <https://doi.org/10.1021/js950285r>
47. Matsson, P. How Big Is Too Big for Cell Permeability? / P. Matsson, J. Kihlberg // J. Med. Chem. – 2017. – Vol. 60, N 5. – P. 1662–1664. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00237>

References

1. Spracklin D. K., Chen D., Bergman A. J., Callegari E., Obach R. S. Mini-Review: Comprehensive Drug Disposition Knowledge Generated in the Modern Human Radiolabeled ADME Study. *CPT: Pharmacometrics & Systems Pharmacology*, 2020, vol. 9, no 8, pp. 428–434. <https://doi.org/10.1002/psp4.12540>
2. Kassel D. B. Applications of high-throughput ADME in drug discovery. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2004, vol. 8, no 3, pp. 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2004.04.015>
3. Abuhelwa A. Y., Williams D. B., Upton R. N., Foster D. J. Food, gastrointestinal pH, and models of oral drug absorption. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2017, vol. 112, pp. 234–248. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2016.11.034>
4. Arnott J. A., Planey S. L. The influence of lipophilicity in drug discovery and design. *Expert Opinion on Drug Discovery*, 2012, vol. 7, no 10, pp. 863–875. <https://doi.org/10.1517/17460441.2012.714363>
5. Lipinski C. A., Lombardo F., Dominy B. W., Feeney P. J. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, vol. 46, iss. 1-3, pp. 3–26. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(00\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(00)00129-0)
6. Zhu M., Su H., Bao Y., Li J., Su G. Experimental determination of octanol-water partition coefficient (K_{ow}) of 39 liquid crystal monomers (LCMs) by use of the shake-flask method. *Chemosphere*, 2022, vol. 287, part 4, pp. 132407. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132407>
7. Henchoz Y., Guillarme D., Rudaz S., Veuthey J.-L., Carrupt P.-A. High-Throughput logP Determination by Ultra-performance Liquid Chromatography: A Convenient Tool for Medicinal Chemists. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, vol. 51, no 3, pp. 396–399. <https://doi.org/10.1021/jm7014809>
8. Cumming H., Rücker C. Octanol–Water Partition Coefficient Measurement by a Simple ^1H NMR Method. *ACS Omega*, 2017, vol. 2, no 9, pp. 6244–6249. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01102>
9. Fujita T., Iwasa J., Hansch C. A New Substituent Constant, π , Derived from Partition Coefficients. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, vol. 86, no 23, pp. 5175–5180. <https://doi.org/10.1021/ja01077a028>
10. Ghose A. K., Viswanadhan V. N., Wendoloski J. J. Prediction of Hydrophobic (Lipophilic) Properties of Small Organic Molecules Using Fragmental Methods: An Analysis of ALOGP and CLOGP Methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, vol. 102, no 21, pp. 3762–3772. <https://doi.org/10.1021/jp980230o>
11. Meylan W. M., Howard P. H. Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1995, vol. 84, no 1, pp. 83–92. <https://doi.org/10.1002/jps.2600840120>
12. Tetko I. V., Tanchuk V. Y., Villa A. E. P. Prediction of n-octanol/water partition coefficients from PHYSPROP database using artificial neural networks and E-state indices. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2001, vol. 41, no 5, pp. 1407–1321. <https://doi.org/10.1021/ci010368v>
13. Kundi V., Ho J. Predicting Octanol–Water Partition Coefficients: Are Quantum Mechanical Implicit Solvent Models Better than Empirical Fragment-Based Methods?. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2019, vol. 123, no 31, pp. 6810–6822. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04061>

14. Kiernan J. A. Dyes and other colorants in microtechnique and biomedical research. *Coloration Technology*, 2006, vol. 122, no 1, pp. 1–21. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2006.00009.x>
15. Combs C. A. Fluorescence microscopy: a concise guide to current imaging methods. *Current Protocols in Neuroscience*, 2010, vol. 50, no 1. <https://doi.org/10.1002/0471142301.ns0201s50>
16. Loudet A., Burgess K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, no 11, pp. 4891–4932. <https://doi.org/10.1021/cr078381n>
17. Bittel A. M., Davis A. M., Wang L., Nederlof M. A., Escobedo J. O., Strongin R. M., Gibbs S. L. Varied Length Stokes Shift BODIPY-Based Fluorophores for Multicolor Microscopy. *Scientific Reports*, 2018, vol. 8, pp. 4590. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22892-8>
18. Wang J. P., Huo F., Yue Y., Yin C. A review: Red/near-infrared (NIR) fluorescent probes based on nucleophilic reactions of H₂S since 2015. *Luminescence*, 2020, vol. 35, no 8, pp. 1156–1173. <https://doi.org/10.1002/bio.3831>
19. Minchin J. E. N., Rawls J. F. Chapter 3 - In vivo Analysis of White Adipose Tissue in Zebrafish. *Methods in Cell Biology*, 2011, vol. 105, pp. 63–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381320-6.00003-5>
20. Nguyen K. H., Hao Y., Chen W., Zhang Y., Xu M., Yang M., Liu Y. N. Recent progress in the development of fluorescent probes for hydrazine. *Luminescence*, 2018, vol. 33, no 5, pp. 816 – 836. <https://doi.org/10.1002/bio.3505>
21. Vedamalai M., Gupta I. Design and synthesis of the BODIPY–BSA complex for biological applications. *Luminescence*, 2018, vol. 33, no 1, pp. 10–14. <https://doi.org/10.1002/bio.3365>
22. Shen B., Qian Y., Qi Z., Lu C., Cui Y. Near-Infrared Two-Photon Fluorescent Chemodosimeter Based on Rhodamine-BODIPY for Mercury Ion Fluorescence Imaging in Living Cells. *ChemistrySelect*, 2017, vol. 2, no 31. pp. 9970–9976. <https://doi.org/10.1002/slct.201702092>
23. Courrier E., Maret C., Charaoui-Boukerzaza S., Lambert V., De Nicola A., Muzuzu W., Ulrich G., Raberin H., Flori P., Moine B., He Z., Gain P., Thuret G. Synthesis of Fluorescent BODIPY-Labeled Analogue of Miltefosine for Staining of Acanthamoeba. *ChemistrySelect*, 2018, vol. 3, no 27, pp. 7674–7679. <https://doi.org/10.1002/slct.201801159>
24. Murale D. P., Hong S. C., Haque M. M., Lee J.-S. Chloro-Functionalized Photo-crosslinking BODIPY for Glutathione Sensing and Subcellular Trafficking. *ChemBioChem*, 2018, vol. 19, no 10, pp. 1001–1005. <https://doi.org/10.1002/cbic.201800059>
25. Murale D. P., Haque M. M., Hong S. C., Jang S., Lee J. H., An S. J., Lee J.-S. Development of a bifunctional BODIPY probe for mitochondria imaging and in situ photo-crosslinking in live cell. *Dyes and Pigments*, 2021, vol. 196, pp. 109830. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109830>
26. Jurásek M., Valečka J., Novotný I., Kejík Z., Fährnich J., Marešová A., Tauchen J., Bartůněk P., Dolenský B., Jakubek M., Drašar P. B., Králová J. Synthesis and biological evaluation of cationic TopFluor cholesterol analogues. *Bioorganic Chemistry*, 2021, vol. 117, pp. 105410. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.105410>
27. Palao E., Slanina T., Muchová L., Šolomek T., Vítek L., Klán P. Transition-Metal-Free CO-Releasing BODIPY Derivatives Activatable by Visible to NIR Light as Promising Bioactive Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, no 1, pp. 126–133. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10800>
28. Horetski M., Gorlova A., Plocińska R., Brzostek A., Faletrov Y., Dziadek J., Shkumatov V. Synthesis, Optical Properties, Preliminary Antimycobacterial Evaluation and Docking Studies of Trifluoroacetylated 3-Pyrrolyl Boron-Dipyrromethene. *ChemistrySelect*, 2022, vol. 7, no 22, pp. e202200506. <https://doi.org/10.1002/slct.202200506>
29. Romieu A., Massif C., Rihn S., Ulrich G., Ziessel R., Renard P.-Y. The first comparative study of the ability of different hydrophilic groups to water-solubilise fluorescent BODIPY dyes. *New Journal of Chemistry*, 2013, vol. 37, pp. 1016–1027. <https://doi.org/10.1039/C3NJ41093E>
30. Niu G., Zhang R., Kwong J. P. C., Lam J. W. Y., Chen C., Wang J., Chen Y., Feng X., Kwok R. T. K., Sung H. H.-Y., Williams I. D., Elsegood M. R. J., Qu J., Ma C., Wong K. S., Yu X., Tang B. Z. Specific Two-Photon Imaging of Live Cellular and Deep-Tissue Lipid Droplets by Lipophilic AIEgens at Ultralow Concentration. *Chemistry of Materials*, 2018, vol. 30, no 14, pp. 4778–4787. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01943>
31. Curtis A. M., Santos S. A., Guan Y., Hendricks J. A., Ghosh B., Szantai-Kis D. M., Reis S. A., Shah J. V., Mazitschek R. Monoalkoxy BODIPYs—A Fluorophore Class for Bioimaging. *Bioconjugate Chemistry*, 2014, vol. 25, no 6, pp. 1043–1051. <https://doi.org/10.1021/bc400575w>
32. Cheng T., Zhao Y., Li X., Lin F., Xu Y., Zhang X., Li Y., Wang R., Lai L. Computation of octanol-water partition coefficients by guiding an additive model with knowledge. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007, vol. 47, no 6, pp. 2140–2148. <https://doi.org/10.1021/ci700257y>
33. Wildman S. A., Crippen G. M. Prediction of Physicochemical Parameters by Atomic Contributions. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 1999, vol. 39, no 5, pp. 868–873. <https://doi.org/10.1021/ci700257y>
34. *Silicos-IT/Filter-IT*. Available at: <https://github.com/silicos-it/filter-it> (accessed 2 February 2023).
35. Moriguchi I., Hirono S., Liu Q., Nakagome I., Matsushita Y. Simple Method of Calculating Octanol/Water Partition Coefficient. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1992, vol. 40, no 1, pp. 127–130. <https://doi.org/10.1248/cpb.40.127>
36. *XLOGP3 online*. Available at: <http://www.sioc-ccb.ac.cn/skins/ccbwebsite/software/xlogp3/> (accessed 3 February 2023).
37. *ALogPS 2.1*. Available at: <http://www.vclab.org/lab/alogps/> (accessed 3 February 2023).
38. *SwissADME*. Available at: <http://www.swissadme.ch/index.php> (accessed 3 February 2023).
39. Neese F. The ORCA program system. *WIREs Comput Mol Sci*, 2011, vol. 2, no 1, pp. 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
40. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Computational Molecular Science*, 2018, vol. 8, no 1, pp. e1327. <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
41. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 110, no 13, pp. 6158–6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>

42. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, vol. 7, pp. 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/B508541A>

43. Tsuzuki S., Uchimaru T. Accuracy of intermolecular interaction energies, particularly those of hetero-atom containing molecules obtained by DFT calculations with Grimme's D2, D3 and D3BJ dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, vol. 22, pp. 22508–22519. <https://doi.org/10.1039/D0CP03679J>

44. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, vol. 113, no 18, pp. 6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>

45. Armarego W. L. F., Chai C. *Purification of Laboratory Chemicals*. Elsevier Inc. All, 2013. 1002 p. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-64000-9>

46. Palm K., Luthman K., Unge A.-L., Strandlund G., Artursson P. Correlation of drug absorption with molecular surface properties. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1996, vol. 85, no 1, pp. 32–39. <https://doi.org/10.1021/js950285r>

47. Matsson P., Kihlberg J. How Big Is Too Big for Cell Permeability?. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2017, vol. 60, no 5, pp. 1662–1664. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00237>

Информация об авторах

Хорецкий Матвей Сергеевич – мл. науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: matvey.horetski@gmail.com

Фролова Нина Степановна – науч. сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: biopharm@bsu.by

Шкуматов Владимир Макарович – член-корреспондент, д-р биол. наук, профессор, зав. лаб. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: biopharm@bsu.by

Information about the authors

Horetski Matvey S. – Junior Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: matvey.horetski@gmail.com

Frolova Nina S. – Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: biopharm@bsu.by

Shkumatov Vladimir M. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Biology), Professor, Head of the Laboratory. Research Institute for Physical-Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: biopharm@bsu.by

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERINGУДК 665.6.035.6
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-162-168>Поступила в редакцию 17.01.2023
Received 17.01.2023**О. В. Лукша, Н. П. Крутько, В. М. Чернецкая***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ГРУППОВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ
ОКИСЛЕННОГО БИТУМА В ПРИСУТСТВИИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ**

Аннотация. Изучены реологические свойства окисленного битума в присутствии волокнистых материалов на основе целлюлозы и хризотил-асбеста, используемых в качестве стабилизирующих добавок при производстве щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей. Установлено, что надмолекулярная структура волокон, характеризующая взаимодействие между макромолекулами, в значительной степени определяет эффективность их структурирующего действия для окисленного битума. Так, введение целлюлозного волокна приводит к повышению способности коллоидной структуры битума к одновременному возникновению упругой и пластической составляющих деформации, что обусловлено равномерным распределением волокна в дисперсионной среде битума вследствие проникновения углеводородных компонентов в межфибрилярное пространство целлюлозы и разрывам водородных связей между гидроксильными группами. В то же время наличие прочных структурных связей между макромолекулами хризотил-асбеста препятствует формированию прочной армирующей сетки в маслах битума и, как следствие, значения структурно-реологических параметров P_{k1} , P_{k2} и P_m композиции битум-хризотил-асбест в 1,5–2 раза ниже по сравнению со значениями для композиции битум/целлюлоза. Результаты исследования группового состава и структурно-реологических свойств битумных композиций после прогрева при $T = 163$ °С свидетельствуют о более высокой стабильности битумно-целлюлозной структуры к процессам термоокислительной деструкции по сравнению со структурой, сформированной в присутствии хризотил-асбеста. Методом тонкослойной хроматографии установлено, что концентрация масел в композиции битум-хризотил-асбест выше по сравнению с композицией битум-целлюлоза, свидетельствуя о том, что ослабление реологических свойств и термостабильности в присутствии хризотил-асбеста не связано с особенностями микроструктуры его волокон, склонной, по мнению ряда исследователей, к избирательной диффузии масел в капилляры фибрилл.

Ключевые слова: структурно-реологические свойства, термоокислительная деструкция, битумные композиции, групповой химический состав

Для цитирования. Лукша, О. В. Реологические свойства и групповой химический состав окисленного битума в присутствии волокнистых материалов различной структуры / О. В. Лукша, Н. П. Крутько, В. М. Чернецкая // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 162–168. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-162-168>

O. V. Luksha, N. P. Krut'ko, V. M. Chernetskaya*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***RHEOLOGICAL PROPERTIES AND GROUP CHEMICAL COMPOSITION OF OXIDIZED BITUMEN
IN THE PRESENCE OF FIBROUS MATERIALS OF VARIOUS STRUCTURES**

Abstract. The rheological properties of oxidized bitumen in the presence of fibrous materials based on cellulose and chrysotile asbestos used as stabilizing additives in the production of crushed stone-mastic asphalt concrete mixtures have been studied. It has been established that the supramolecular structure of fibers characterizing the interaction between macromolecules largely determines the effectiveness of their structuring action for oxidized bitumen. Thus, the introduction of cellulose fiber leads to an increase in the ability of the bitumen colloidal structure to the simultaneous occurrence of elastic and plastic components of deformation. This is due to the uniform distribution of the fiber in the dispersion medium of bitumen due to the penetration of hydrocarbon components of bitumen into the interfibrillary space of cellulose and the rupture of hy-

drogen bonds between hydroxyl groups. The presence of strong structural bonds between chrysotile-asbestos macromolecules prevents the formation of strong reinforcing mesh in bitumen oils. As a result, the values of the structural and rheological parameters P_{k1} , P_{k2} and P_m of the bitumen/chrysotile-asbestos composition are 1.5–2 times lower compared to the values for the bitumen/cellulose composition. The results of the study of the group composition and structural-rheological properties of bitumen compositions after heating at $T = 163$ °C indicate a higher stability of the bitumen-cellulose structure to the processes of thermal oxidative degradation compared to the structure formed in the bitumen/chrysotile-asbestos composition. By the method of thin-layer chromatography, it was found that the concentration of oils in the bitumen/chrysotile-asbestos composition is higher as compared to the bitumen/cellulose composition, indicating that the weakening of rheological properties and thermal stability in the presence of chrysotile-asbestos is not related to the microstructure of its fibers, which, according to some researchers, is prone to selective diffusion of oils into the capillaries of fibrils.

Keywords: Structural and rheological properties, thermos-oxidative aging, bitumen-mastic compositions, group chemical composition

For citation. Luksha O. V., Krut'ko N. P., Chernetskaya V. M. Rheological properties and group chemical composition of oxidized bitumen in the presence of fibrous materials of various structures. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 2, pp. 162–168 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-162-168>

Введение. Особенностью щебеночно-мастичных асфальтобетонных смесей (ЩМАС) является наличие в их составе специальных стабилизирующих добавок, которые, структурируя дисперсионную среду битума, препятствуют сегрегации ЩМАС [1]. В основном для этих целей используются органические добавки, большей частью волокна целлюлозы [2], кроме того, особое место среди стабилизаторов занимают минеральные волокнистые материалы (асбестовые отходы, хризотил и др.). Как отмечают некоторые исследователи, ЩМАС с добавками асбеста обладают повышенными показателями физико-механических свойств [3]. В отличие от целлюлозных волокон с ленточной структурой фибриллярных элементов, волокна хризотил-асбеста представляют собой тончайшие полые цилиндры, «свернутые» из листов кремнекислородных тетраэдров [4, 5]. Внешний диаметр таких цилиндров составляет 20–30 нм, внутренний – 8–10 нм. Известно, что при взаимодействии битума с минеральными пористыми материалами может протекать избирательная фильтрация компонентов битума в капилляры и поры [6]. Учитывая, что диаметр капилляров хризотил-асбеста соизмерим по величине с размерами компонентов битума, капиллярная диффузия является вполне вероятным процессом. Проникновение внутрь фибриллы наименее вязких компонентов битума может привести к «обезмасливанью» битумно-минеральной смеси и тем самым способствовать ее ускоренному старению и образованию усталостных трещин.

Цель настоящей работы – изучение влияния макро- и микроструктуры волокнистых добавок на основе хризотил-асбеста и целлюлозы на изменение группового химического состава окисленного битума и эффективность их структурирующего и термостабилизирующего действия.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования использовали битум нефтяной дорожный 70/100 по ГОСТ 33133–2014, целлюлозные волокна ARBOCEL ZZ 8–1 и волокна хризотил-асбеста А-6–30.

Изучение структурно-реологических свойств проводили с использованием ротационных вискозиметров Brookfield типа HBDV–E и «Реотест–2» при температуре 70 °C. Значения динамической вязкости вычисляли по формуле

$$\eta = \frac{P}{D} \cdot 100,$$

где η – динамическая вязкость, мПа·с; P – сдвигающее напряжение, 10^{-1} Па; D – скорость сдвига, c^{-1} .

Химический состав битума определен методом тонкослойной хроматографии с использованием аналитической системы Iatrosan МК-6S. Определение плотности и абсорбции волокнистых материалов проводили в соответствии с «ПНСТ 71-2015 Дороги автомобильные общего пользования. Материалы минеральные мелкозернистые для приготовления асфальтобетонных смесей».

Результаты и их обсуждение. С реологической точки зрения коллоидная структура битума характеризуется величиной, формой и взаимодействием ее элементов, которые в зависимости от приложенного напряжения резко меняют свои структурно-механические свойства [7, 8]. В связи с этим представляет интерес провести исследования влияния структуры волокон целлюлозы и хризотил-асбеста на ход реологических кривых течения битумных композиций (рис. 1) и значения их структурно-реологических параметров (табл. 1).

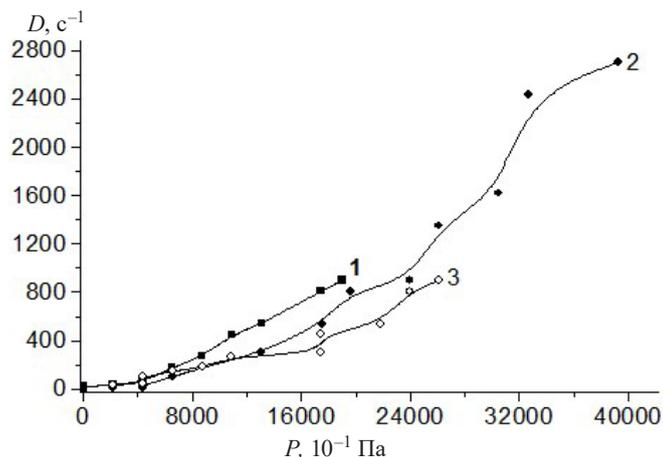


Рис. 1. Реологические кривые течения битума и его композиций: 1 – битум; 2 – битум+1 % хризотил-асбеста; 3 – битум+1 % целлюлозы

Fig. 1. Rheological flow curves of bitumen and its compositions: 1 – bitumen; 2 – bitumen+1% chrysotile asbestos; 3 – bitumen+1% cellulose

Установлено, что исследуемые волокнистые добавки обладают эффективным структурирующим действием для окисленного битума, что подтверждается повышением в несколько раз значений структурно-реологических показателей по сравнению с исходным битумом. При этом наиболее резкое увеличение прочности структурных связей в битумной композиции наблюдается при введении целлюлозного волокна (ЦВ) – значение прочности практически неразрушенной структуры P_{k1} в 5 раз превышает P_{k1} исходного битума и практически в 2 раза для композиции битум–хризотил-асбест (ХА). Кроме того, разрушение структурных связей битумной композиции в присутствии целлюлозы происходит при более высоких скоростях сдвига (D) – 2430 с^{-1} при граничном напряжении $P_m = 40216 (10^{-1} \text{ Па})$, в то время как структура композиции с хризотил-асбестом разрушается при $P_m = 26144 (10^{-1} \text{ Па})$ и $D = 900 \text{ с}^{-1}$, что свидетельствует о ее меньшей деформационной прочности.

Сравнительный анализ значений плотностей (S_d , S_s , S_a) волокнистых добавок и процента абсорбции (Абс) индустриального масла марки И-40, приведенных в табл. 2, показал, что процент абсорбции (Абс) ЦВ в 20 раз превышает этот параметр для хризотил-асбеста, что обусловлено низкими значениями их объемной плотности S_d , объемной плотности в водонасыщенном, поверхностно-сухом состоянии S_s и максимальной плотности S_a – в 4,0, 5,9 и 2 раза соответственно.

Углеводородные компоненты битума, проникая в межфибрилярное пространство целлюлозы, легко разрывают водородные связи между гидроксильными группами, вследствие чего они равномерно распределяются в дисперсионной среде битума. При этом образуется прочная

Т а б л и ц а 1. Структурно-реологические параметры битума и битумно-мастичных композиций при $70 \text{ }^\circ\text{C}$

T a b l e 1. Structural and rheological parameters of bitumen and bitumen-mastic compositions at $70 \text{ }^\circ\text{C}$

Образец	$P_{k1}, (10^{-1} \text{ Па})$	$P_{k2}, (10^{-1} \text{ Па})$	$P_m, (10^{-1} \text{ Па})$
Битум	830	2500	13000
Битум +1 % ЦВ	4357	26453	40216
Битум+1 % ХА	2171	16732	26144

Т а б л и ц а 2. Результаты определения плотностей стабилизирующих добавок и процент абсорбции масла

T a b l e 2. The results of determining the densities of stabilizing additives and the percentage of oil absorption

Образец / Показатель	$S_d, \text{ г/см}^3$	$S_s, \text{ г/см}^3$	$S_a, \text{ г/см}^3$	Абс, %
Добавка на основе хризотил-асбеста	2,371	1,015	2,681	4,87
Добавка на основе целлюлозных волокон	0,581	0,171	1,355	97,97

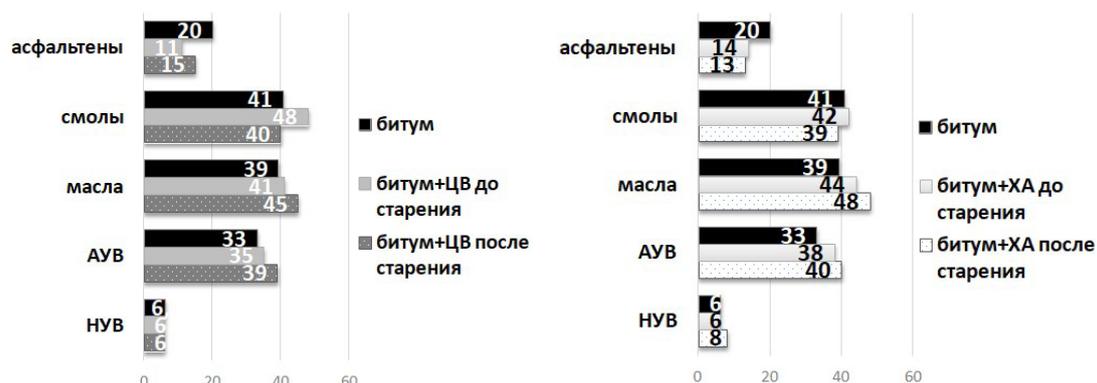


Рис. 2. Результаты группового химического анализа

Fig. 2. Results of group chemical analysis

армирующая сетка, способная под воздействием нагрузки к одновременному возникновению упругой и пластической составляющих деформации, характеризуемых показателем P_{k2} . Волокна хризотил-асбеста состоят из огромного количества элементарных кристаллов (волоконец), оси волоконности которых хотя и взаимно параллельны, но относительно этой оси повернуты под произвольными углами. Наличие более прочных структурных связей между макромолекулами хризотил-асбеста препятствует равномерному его распределению в дисперсионной среде битума. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что надмолекулярная структура волокон, характеризующая взаимодействие между макромолекулами, в значительной степени определяет эффективность их структурирующего действия для окисленного битума.

Под влиянием поверхностных сил на поверхности агрегатов микрофибрилл происходит адсорбция асфальтенов, вследствие чего наблюдается изменение группового химического состава битума (рис. 2), причем в присутствии целлюлозы процесс адсорбции асфальтенов происходит более интенсивно. Методом тонкослойной хроматографии определен химический состав битума после его отфильтровывания при $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ из битумно-мастичных композиций (рис. 2), содержащих стабилизирующие добавки в количестве, рекомендованном к использованию (приложение Б ГОСТ 31015) при проектировании ЦМАС.

Установлено, что концентрация асфальтенов в битуме при использовании целлюлозы уменьшается на 9 %, а хризотил-асбеста только на 6 %, при этом содержание масел в композиции битум–хризотил-асбест на 3 % выше по сравнению с битумно-целлюлозными композициями. Этот факт позволяет сделать предположение, что диффузии масел в капилляры фибрилл хризотил-асбеста не происходит. Полученные данные коррелируют с результатами сравнительного анализа значений измерения вязкости неразрушенной структуры битума и битумно-мастичных композиций (рис. 3). Идентичность хода кривых зависимости вязкости от скорости сдвига для битума и композиции битум–хризотил-асбест в области низких деформаций (для неразрушенной структуры) η_0 свидетельствует об отсутствии избирательной диффузии волокнами хризотил-асбеста, поскольку снижение содержания масла в системе привело бы к повышению вязкости и снижению упруго-пластических свойств битума [9].

В процессе термоокислительного старения ($T = 163\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 ч) количество асфальтенов в композиции битум–хризотил-асбест практически не изменяется (14 % – до старения и 13 % – после термоокисления), а в присутствии целлюлозных волокон увели-

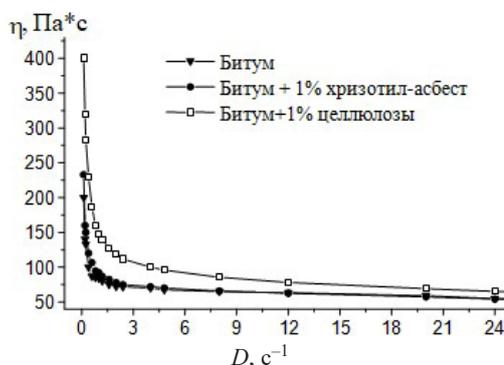


Рис. 3. Зависимости вязкости от скорости сдвига для битума и композиции битум–хризотил-асбест в области низких деформаций

Fig. 3. Dependence of viscosity on shear rate for bitumen and bitumen–chrysotile-asbestos compositions in the area of low deformations

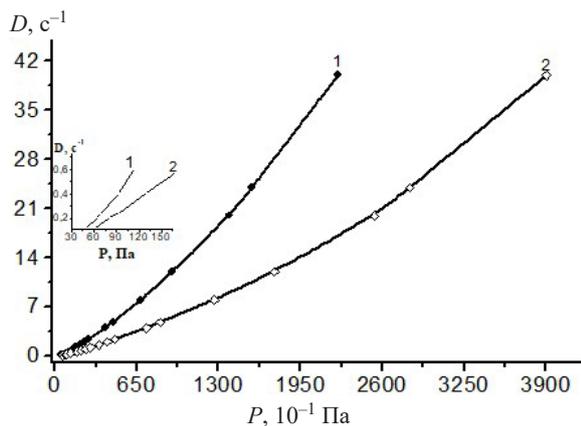


Рис. 4. Реологические кривые течения композиции битум–целлюлоза: 1 – до термоокисления; 2 – после термоокисления

Fig. 4. Rheological flow curves of the bitumen–cellulose composition 1 – before thermal oxidation; 2 – after thermal oxidation

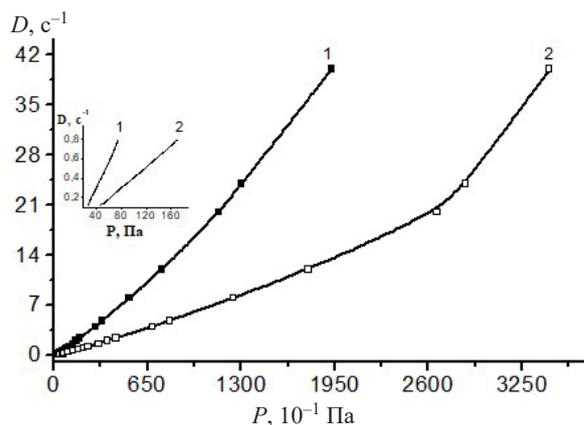


Рис. 5. Реологические кривые течения композиции битум–хризотил–асбест: 1 – до термоокисления; 2 – после термоокисления

Fig. 5. Rheological flow curves of bitumen–chrysotile–asbestos composition: 1 – before thermal oxidation; 2 – after thermal oxidation

чивается на 4 %, что обусловлено переходом в них смол. Как следствие, наблюдается повышение отношения асфальтенов к сумме смол и масел от 0,12 до 0,17. В качестве количественной оценки структурных изменений битумных композиций после термоокислительного старения использовали рассчитанные значения динамической вязкости битума и битумных композиций после старения (рис. 4, 5, табл. 4).

Т а б л и ц а 4. Значения динамической вязкости битума и битумных композиций при 70 °С

Table 4. Values of dynamic viscosity of bitumen and bitumen compositions at 70 °С

Образец	η_0^* , Па·с до старения	η_0^* , Па·с после старения	$\frac{\eta_0^* \text{ до старения}}{\eta_0^* \text{ после старения}}$
Битум	200,0	300,0	1,5
Битум–целлюлоза	400,0	500,0	1,25
Битум–хризотил–асбест	233,0	400,0	1,72

Установлено, что в присутствии волокон целлюлозы повышение динамической вязкости в процессе старения происходит менее интенсивно, чем у исходного битума и у композиций с хризотил-асбестом. Отношения значений динамической вязкости $\frac{\eta_0^* \text{ до старения}}{\eta_0^* \text{ после старения}}$ располагаются в ряду битум–целлюлоза < битум < битум–хризотил–асбест. Этот факт свидетельствует о том, что сформированная битумно-целлюлозная структура обладает не только высокой устойчивостью к воздействию сдвигающих деформаций, но проявляет высокую стабильность к термоокислительному старению. Результаты исследования группового химического состава битума, выделенного из битумно-мастичных композиций (рис. 2), свидетельствуют, что в присутствии целлюлозного волокна процесс адсорбции асфальтенов из битума происходит интенсивнее, чем в присутствии хризотил-асбеста, что обуславливает более существенное снижение содержания асфальтенов в дисперсионной среде битума и, как следствие, ослабление их способности к коалесценции и повышение стабильности к термоокислительной деструкции.

По результатам анализа группового состава композиции битум–хризотил–асбест можно заключить, что микроструктура волокон хризотил-асбеста не является причиной структурной нестабильности битумно-мастичной композиции, поскольку уменьшение содержания низкомолекулярных компонентов (масел) в составе битума не наблюдается, соответственно их диффузии внутрь фибрилл хризотил-асбеста не происходит. Термоокислительная нестабильность компо-

зиции битум–хризотил-асбест, вероятно, может быть обусловлена наличием загрязняющих минеральных примесей, среди которых выделяют оксиды железа, алюминия и кальция. Наиболее отрицательно могут влиять на физико-механические свойства хризотил-асбеста карбонаты кальция, которые, цементируя элементарные кристаллы, вызывают увеличение их агрегатной связности, снижение эластичности и, как следствие, нестабильность к термоокислительному старению битумной композиции с хризотил-асбестом.

Заключение. Установлено, что эффективность структурирующего действия волокнистых стабилизирующих добавок в значительной степени определяется их надмолекулярной структурой. В присутствии целлюлозных волокон битумно-мастичная композиция обладает повышенной способностью к одновременному возникновению упругой (обратимой) и пластической (необратимой) составляющих деформации вследствие приложения нагрузки. Это повышает эффективность стабилизации избыточного битума в составе ЩМАС, не позволяя ему истекать из смеси, предотвращать расслаивание асфальтобетонной смеси в процессе приготовления, транспортировки и укладки, повышать устойчивость ЩМАС к сдвиговым деформациям.

Методами тонкослойной хроматографии установлено, что концентрация масел в битуме при использовании хризотил-асбеста на 3 % выше по сравнению с битумно-целлюлозными композициями, что свидетельствует об отсутствии диффузии масел в капилляры фибрилл хризотил-асбеста. Полученные данные коррелируют с результатами сравнительного анализа значений измерения вязкости неразрушенной структуры битума и битумно-мастичными композициями.

На основании анализа результатов исследования группового состава битума и структурно-реологических свойств битумных композиций после прогрева при $T = 163$ °С в течение 5 ч установлено, что сформированная битумно-целлюлозная структура обладает не только высокой устойчивостью к воздействию сдвигающих деформаций, но и проявляет высокую стабильность к термоокислительной деструкции по сравнению с композицией битум–хризотил-асбест. Установлено, что микроструктура волокон хризотил-асбеста не оказывает негативного влияния на стабильность композиции битум–хризотил-асбест к термоокислительной деструкции.

Список использованных источников

1. Соломенцев, А. Б. Оценка битумоудерживающей способности стабилизирующих добавок для щебеночно-мастичного асфальтобетона в асфальтовяжущем / А. Б. Соломенцев, И. А. Баранов // Строительство и реконструкция. – 2010. – №4 (30). – С. 53–58.
2. Лукша, О. В. Структурно-реологические свойства целлюлозно-битумных композиций / О. В. Лукша // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 5. – С. 66–68.
3. Смирнов, М. М. Асфальтобетонные смеси с добавкой асбоволокна / М. М. Смирнов // Автомобильные дороги. – 1991. – № 1. – С. 18–19.
4. Микроструктура целлюлозы и ее изучение методом релаксации ЯМР / Ю. Б. Грунин [и др.] // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 397–405.
5. Урюпин, О. Н. Структура нанопроволок InSb в каналах хризотилового асбеста / О. Н. Урюпин, Н. Ф. Картенко, Н. Ю. Табачкова // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, вып. 7. – С. 1002–1006.
6. Лукашевич В. Н. Увеличение срока службы асфальтобетонных покрытий за счет двухстадийного введения органических связующих в процессе производства асфальтобетонных смесей / В. Н. Лукашевич // Строительные материалы. – 2003. – № 1. – С. 24–25.
7. Dialer, K. Über die Beziehung von molekulargewicht und viskosität bei polyvinylacetaten / K. Dialer, W. Stabentheiner // Die Makromolekulare Chemie. – 2003. – Vol. 2, iss. 3. – P. 271–278. <https://doi.org/10.1002/macp.1948.020020305>
8. Rheological analysis of bitumens by shear rheometer: effect of the thermal history on the results / V. Mouillet [et al.] // Proceedings of the 3rd Eurasphalt and Eurobitume Congress Held Vienna, May 2004. – Vienna, 2004. – Vol. 2. – С. 1411–1420.
9. Прогнозирование старения полимерных композиционных материалов / С. И. Иванов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, вып. 10. – С. 1731–1733.

References

1. Solomentsev A. B., Baranov I. A. Estimate of the asphalt-restraining capacity in stabilizing additives for macadam-mastic bituminous concrete in asphalt-binding one. *Stroitel'stvo i rekonstrukciya = Building and reconstruction*, 2010, no. 4 (30), pp. 53–58 (in Russian).
2. Luksha O. V. Structural and rheological properties of cellulose-bitumen compositions. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2005, no. 5, pp. 66–68 (in Russian).

3. Smirnov M. M. Asphalt concrete mixtures with the addition of asbestos fiber. *Avtomobil'nye dorogi* [Highways], 1991, no. 1, pp.18–19 (in Russian).
4. Grunin Yu. B., Grunin L. Yu., Nikol'skaya E. A., Talantsev V. I. Microstructure of cellulose: NMR relaxation study. *Polymer science. Series A*, 2012, vol. 54, no. 3, pp. 201–208. <https://doi.org/10.1134/s0965545x12030030>
5. Uryupin O. N., Kartenko N. F., Tabachkova N. Yu. On the structure of InSb nanowires in the channels of chrysotile asbestos. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 7, pp. 974–978. <https://doi.org/10.1134/s1063782614070215>
6. Lukashevich V. N. Increasing the service life of asphalt concrete coatings by the two-stage introduction of organic binders in the production of asphalt concrete mixtures. *Stroitel'nye materialy = Construction Materials Russia*, 2003, no. 1, pp. 24–25 (in Russian).
7. Dialer K., Stabentheiner W. Über die Beziehung von molekulargewicht und viskosität bei polyvinilacetaten. *Die Makromolekulare Chemie*, 2003, vol. 2, pp. 271–278. <https://doi.org/10.1002/macp.1948.020020305> (in German).
8. Mouillet V., Lapalu L., Planche J. P., Durrieu F. Rheological analysis of bitumens by dynamic shear rheometer: effect of the thermal history on the results. *Proceedings of the 3rd Eurasphalt and Eurobitume Congress Held Vienna, May 2004. Vol. 2. Vienna, 2004*, pp. 1411–1420.
9. Ivanov S. V., Trachevskii V. V., Titova O. S., Zozulya L. A. Prognostication of aging of polymeric composite materials. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, iss. 10, pp. 1712–1714. <https://doi.org/10.1134/s1070427206100326>

Информация об авторах

Лукша Ольга Валерьевна – канд. хим. наук., зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Крутько Николай Павлович – академик, зав. отделом. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Чернецкая Виктория Мечеславовна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: maverick119@tut.by

Information about the authors

Luksha Olga V. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Krut'ko Nicolay P. – Academician, Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Chernetskaya Viktoria M. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maverick119@tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 666.616;552.11
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-169-176>

Поступила в редакцию 18.11.2022
Received 18.11.2022

С. Е. Баранцева, Ю. А. Климош, А. В. Поспелов, И. М. Азаренко, М. А. Курилович

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩАЯ ВСКРЫШНАЯ ПОРОДА – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА СТЕКОЛ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Аннотация. Приведены результаты исследования по применению глауконитсодержащих вскрышных пород Новодворского месторождения базальтов и туфов Пинского района Брестской области для получения стекол различного назначения. Разработаны составы сырьевых композиций в системе глауконитсодержащая порода–мел–оксид железа–кальцинированная сода, оптимизированы пределы массового количества сырьевых компонентов шихты и основных оксидов в стеклах. Установлено, что главным критерием получения качественных стекол является рациональное сочетание тугоплавких и легкоплавких оксидов, что обеспечивает однородность стекол, выработочную вязкость, способность формоваться различными способами, отсутствие склонности к кристаллизации, черный цвет в массе, а также комплекс удовлетворительных физико-химических свойств. Результаты исследования подтвердили перспективность использования глауконитсодержащих вскрышных пород для синтеза стекол различного назначения, что будет способствовать рациональному использованию полезных и попутных ископаемых Новодворского месторождения базальтов и туфов Республики Беларусь, а также улучшению экологической ситуации прилегающих к месторождению регионов.

Ключевые слова: глауконитсодержащая порода, дендрограмма кластеризации, минералы, сырьевая композиция, стекло, технологические характеристики, физико-химические свойства

Для цитирования. Глауконитсодержащая вскрышная порода – перспективное сырье для синтеза стекол различного назначения / С. Е. Баранцева [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 169–176. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-169-176>

S. E. Barantseva, Yu. A. Klimosh, A. V. Pospelov, I. M. Azaranka, M. A. Kurylovich

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

GLAUCONITE-CONTAINING OVERBURDEN IS A PROMISING RAW MATERIAL FOR THE SYNTHESIS OF GLASSES FOR VARIOUS PURPOSES

Abstract. The results of a study on the use of glauconite-containing overburden rocks of the Novodvorskoje deposit of the Pinsk district of the Brest region to produce glasses for various purposes are presented. The compositions of raw materials in the system «glauconite-containing rock – chalk – iron oxide – soda ash» have been developed, the limiting amount of the raw components and basic oxides in glasses have been optimized. It has been established that the main criterion for obtaining high-quality glasses is a rational combination of refractory and low-melting oxides, which ensures the homogeneity of glasses, working viscosity, the ability to form in various ways, the absence of a tendency to crystallization, black color in the mass, as well as a complex of satisfactory physical and chemical properties. The results of the study confirmed the prospects of using the glauconite-containing overburden for the synthesis of glasses for various purposes, which will contribute to the rational use of natural resources and associated minerals of the Novodvorskoje deposit of the Republic of Belarus, and will improve the environmental situation in the areas adjacent to the deposit.

Keywords: glauconite-containing rock, clustering dendrogram, minerals, raw material composition, glass, technological characteristics, physical and chemical properties

For citation. Barantseva S. E., Klimosh Yu. A., Pospelov A. V., Azaranka I. M., Kurylovich M. A. Glauconite-containing overburden is a promising raw material for the synthesis of glasses for various purposes. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnyh nauk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 2, pp. 169–176 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-2-169-176>

Введение. Открытое месторождение базальтов и туфов Новодворское Пинского района Брестской области Республики Беларусь характеризуется следующим геологическим разрезом: в верхней части вскрышные породы представлены строительными песками с примесью гравия, в ниж-

ней – глауконитсодержащими песками, алевритами и алевролитами; ниже залегают базальты и сапонитсодержащие туфы. Основными полезными ископаемыми являются базальты и туфы, а попутными – глауконитсодержащие породы.

Базальты и туфы этого месторождения изучены достаточно подробно [1] и подтверждена перспективность получения широкой линейки силикатных материалов, в частности пористых теплоизоляционных, керамических, а также минеральных волокон, стеклокристаллических материалов и каменного литья.

Глауконитсодержащие вскрышные породы для синтеза стекол различного назначения – архитектурно-строительного, художественного дизайна, окрашенного в массу, ранее не применялись, поэтому сведения в литературе весьма ограничены. Описано лишь использование этих пород и перспективы получения теплоизоляционных пористых материалов, сырьевые композиции которых содержат в качестве основного компонента глауконитсодержащие осадочные вскрышные породы Новодворского месторождения [2].

Цель исследования – разработка рецептуры сырьевых композиций и технологических параметров получения стекол с использованием глауконитсодержащих пород Новодворского месторождения, которые по своему химическому и минеральному составу являются кремнийсодержащим компонентом, пригодным для их получения.

Методика исследования. Известно [4], что на основе создания структуры развития кластера (дендрограммы) объединяется любая группа объектов или явлений, которые составляют единое целое. Это может успешно применяться и для решения технологических задач. При проведении исследований для развития кластера использовали дерево целей (рис. 1), представляющее собой структурированный иерархический перечень, в котором цели более низкого уровня подчинены целям более высокого уровня и служат для достижения генеральной цели, в нашем случае полу-



Рис. 1. Дендрограмма кластеризации

Fig. 1. Dendrogram of clustering

Т а б л и ц а 1. Качественный минеральный состав глауконитсодержащей валовой вскрышной породы
 Table 1. Qualitative mineral composition of glauconite-containing bulk overburden

Минералы породы	Структурная химическая формула
Кварц	SiO ₂
Глауконит	K(Fe ³⁺ , Al, Fe ²⁺ , Mg), [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O
Полевые шпаты: альбит, анортит, ортоклаз	Na[AlSi ₃ O ₈], Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈], K[AlSi ₃ O ₈]
Каолинит	Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈
Мусковит	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂
Сидерит	FeCO ₃
Фосфаты	(CH ₃ O) _n P(O)(OH) _{3-n}

чения образцов из стекла различного назначения с заданными характеристиками с использованием глауконитсодержащей породы.

Стекла синтезировали при температуре (1450±10) °С и выдержке в течение 1 ч из шихт, приготовленных в соответствии с разработанной рецептурой, образцы изготавливали отливкой в формы или на металлическую плиту, а также вытягиванием из расплава с последующим отжигом при температуре (500±10) °С в течение 1 ч для снятия внутренних напряжений и сохранения их целостности.

Химический оксидный состав глауконитсодержащего сырья и стекла оптимального состава определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM–5610 LV, оснащенного системой локального химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония). Расчет составов стекол и определение комплекса их физико-химических свойств проводили согласно методикам [3].

Экспериментальная часть. Основными критериями, обеспечивающими получение стекол с заданными физико-химическими свойствами, являются химический и минеральный состав породы. Вскрышная порода, залегающая над базальтами и туфами, представлена тремя пластами: глауконитсодержащими алевритами (пласт 1), кварцевым песком (пласт 2) и алевритами (пласт 3), которые характеризуются близким химическим составом, поэтому использовали валовую пробу, что при промышленной разработке месторождения не потребует их селективной добычи. Усредненный состав валовой породы, которой присвоен индекс «ОВ», представлен следующими оксидами, мас. %: SiO₂ 74,75; Al₂O₃ 8,11; TiO₂ 0,77; FeO 7,10; CaO 1,19; MgO 1,75; K₂O 1,92; Na₂O 0,33; MnO 0,14; Ag₂O 0,28; CuO 1,74; п. п. п. 1,90.

Химический состав глауконитсодержащего сырья характеризуется высоким содержанием оксидов кремния и алюминия, что свидетельствует о возможности его использования в качестве компонента сырьевых композиций стекол различного назначения. Качественный и усредненный количественный минеральный состав валовой экспериментальной пробы представлен в табл. 1 и на рис. 2 [5].

Исходя из химического состава вскрышной глауконитсодержащей породы, а именно присутствия оксида железа, предполагалось получение окрашенного в массе стекла черного цвета типа марблит.

Первая часть исследования посвящена синтезу модельных стекол в системе SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃–CaO–Na₂O. Установлено, что оптимальная область технологичных стекол, полученных при температуре варки (1450+20) °С, находится в пределах содержания оксидов, мас. %: SiO₂ 65–70, Al₂O₃ 5–10, Fe₂O₃ 5–10 при постоянном содержании CaO и Na₂O в количестве 5 и 15 соответственно (рис. 3).



Рис. 2. Диаграмма количественного распределения минеральных составляющих глауконитсодержащих вскрышных пород Новодворского месторождения

Fig. 2. Circle diagram of the quantitative distribution of mineral components of glauconite-containing overburden rocks of the Novodvorskoye deposit

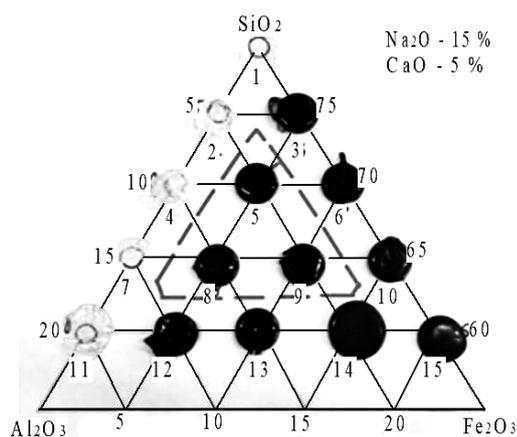


Рис. 3. Образцы экспериментальных стекол модельной системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

Fig. 3. Samples of experimental glasses of the model system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

мнению, оптимальный состав стекла может быть синтезирован в области системы SiO_2 60–65 %, Al_2O_3 5–10 %, Fe_2O_3 5–10 % при постоянном содержании CaO и Na_2O в количестве 5 и 15 % соответственно.

Для более конкретного уточнения содержания оксидных компонентов, исходя из установленных пределов (рис. 3), был проведен синтез стекол № 16 и 17, составы которых представлены, мас. %: SiO_2 66,5; Al_2O_3 6,75; Fe_2O_3 6,75 и SiO_2 67,0; Al_2O_3 2,5; Fe_2O_3 10,5 соответственно при постоянном содержании CaO и Na_2O в количестве 5 и 15 мас. %. Стекла хорошо провариваются и могут служить основой для перехода из оксидной модельной системы на сырьевую композицию с использованием глауконитсодержащей вскрышной породы.

Вторая часть исследования посвящена решению вопроса перехода от сырьевых композиций стекол модельной системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ на сырьевые композиции, содержащие природные компоненты, включающие валовую глауконитсодержащую породу (ОВ), доломит, соду кальцинированную, мел, а также песок кварцевый, оксид железа (III) и глинозем. Синтез стекловых шихт проводили по традиционной технологии, варку стекла осуществляли в газовой печи периодического действия (температура варки 1450–1470 °С, выдержка 1 ч). Последовательность процесса оптимизации составов стекол с использованием глауконитсодержащей вскрышной породы заключалась в вариации содержания исходных сырьевых компонентов серии «С» (табл. 2). Расчетный оксидный химический состав стекол серии «С» приведен в табл. 3.

Т а б л и ц а 2. Составы сырьевых композиций серии «С» с использованием глауконитсодержащей валовой породы

Table 2. Compositions of raw compositions of the «С» series using glauconite-containing bulk rock

Индекс состава	Компоненты, мас. %						
	ОВ	доломит	мел	сода	песок кварцевый	оксид железа	глинозем
1С	70	5	5	20	–	–	–
2С	65	10	5	20	–	–	–
3С	65	5	10	20	–	–	–
4С	60	15	5	20	–	–	–
5С	60	10	10	20	–	–	–
6С	60	5	15	20	–	–	–
7С	72,65	–	5,75	20,6	–	–	1,0
8С	33,25	–	7,0	21,5	32,5	5,75	–

Анализ изученных стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ показал, что образцы стекол № 1, 2, 4, 7 и 11 бесцветны из-за отсутствия оксида железа, однако не полностью осветляются и провариваются, поскольку суммарное содержание тугоплавких оксидов составляет 80 % и сохраняется за счет эквивалентного уменьшения SiO_2 и увеличения одновременно Al_2O_3 . Стекла № 10, 14 и 15 отличаются повышенной склонностью к кристаллизации, проявляющейся образованием на поверхности слегка ирризирующей матовой пленки. Стекла № 12 и 13 отличаются меньшей технологичностью, связанной с повышением их вязкости по мере увеличения количества вводимого оксида алюминия. Наиболее технологичными являются стекла составов № 3, 5 и 6, однако с использованием в дальнейшем в качестве основного компонента валовой глауконитсодержащей породы не представляется возможным сохранить их оксидный состав из-за сложности химического состава породы. Таким образом, по нашему

Т а б л и ц а 3. Расчетный оксидный состав стекол серии «С»

T a b l e 3. Calculated oxide composition of glasses of the «С» series

Индекс состава	Содержание оксидов, мас.%											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	CuO	TiO ₂	Ag ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	Σ
1С	58,40	7,07	9,61	5,35	2,26	0,18	1,41	0,52	0,23	1,44	13,52	100
2С	55,94	6,86	9,16	7,21	3,45	0,18	1,38	0,50	0,23	1,23	13,86	100
3С	55,76	6,80	9,14	8,68	2,23	0,18	1,38	0,50	0,23	1,23	13,87	100
4С	53,25	6,62	8,69	9,16	4,72	0,17	1,30	0,47	0,21	1,17	14,24	100
5С	53,07	6,56	8,68	10,67	3,47	0,17	1,30	0,47	0,21	1,17	14,23	100
6С	52,93	6,50	8,67	12,13	2,22	0,17	1,30	0,47	0,21	1,17	14,23	100
7С	60,50	7,17	9,82	4,06	1,11	0,19	1,47	0,53	0,21	1,32	13,61	100
8С	65,68	2,45	9,31	4,90	0,67	0,17	0,98	0,30	0,08	0,74	14,71	100

Анализ результатов определения свойств стекол серии «С», синтезированных с использованием глауконитсодержащей валовой породы, и их технологических характеристик (степени однородности расплава, отсутствия непровара, выработочной вязкости, способности формоваться) подтвердили практическую аналогию со свойствами стекол оптимальной области модельной системы (рис. 3), при этом наиболее перспективным является состав 8С.

Для облегчения процесса осветления, гомогенизации расплава и обеспечения необходимой выработочной вязкости стекол в составе сырьевой композиции 8С варьировали содержание щелочного компонента в сторону его увеличения, вводимого кальцинированной содой (табл. 4). Расчетный оксидный состав стекол с вариативным увеличением количества Na₂O приведен в табл. 5.

Т а б л и ц а 4. Составы сырьевых композиций с вариативным содержанием щелочного компонента

T a b l e 4. Compositions of raw compositions with a variable content of the alkaline component

Индекс состава	Компоненты, мас.%				
	ОВ	мел	сода	песок кварцевый	оксид железа
8С1	38,5	8,11	27,95	38,4	5,9
8С2	38,5	8,11	30,5	38,4	5,9
8С3	38,5	8,11	33,05	38,4	5,9

Т а б л и ц а 5. Расчетный оксидный состав стекол с вариативным содержанием щелочного компонента

T a b l e 5. Calculated oxide composition of glasses with variable contents of the alkaline component

Индекс состава	Содержание оксидов, мас.%											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	CuO	TiO ₂	Ag ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	Σ
8С ₁	63,42	3,10	9,88	4,72	0,71	0,05	0,20	0,29	0,08	0,71	16,84	100
8С ₂	61,84	3,03	9,65	4,61	0,69	0,04	0,19	0,28	0,07	0,70	18,89	100
8С ₃	60,26	2,95	9,40	4,49	0,67	0,04	0,18	0,27	0,07	0,68	20,97	100

Установлено, что в процессе варки вышеприведенных стекол и их выработки отмечалось улучшение технологических характеристик и способности формоваться без склонности к кристаллизации в ряду увеличения содержания щелочного компонента в составах стекол 8С₁→8С₂→8С₃ (табл. 5).

Технологические свойства стекол составов 8С₁, 8С₂ и 8С₃ непосредственно связаны с содержанием щелочного компонента, который оказывает существенное влияние на стоимость шихты. В связи с этим для дальнейшей оптимизации глауконитсодержащих сырьевых композиций выбран состав стекла 8С₂, содержащий 18,89 мас.% Na₂O, для введения которого требуется 30,5 мас.% кальцинированной соды.

Следует отметить, что при выборе и обосновании перспективных составов к дальнейшему апробированию следует учитывать наиболее рациональный экономический фактор, заключаю-

щийся также в стремлении к максимально возможному содержанию в сырьевой композиции глауконитсодержащей вскрышной породы, которая является попутным полезным ископаемым Новодворского месторождения. Это обеспечит наряду с использованием основного полезного ископаемого – базальтов и туфов наиболее эффективную промышленную разработку пород и их использование. Составы сырьевых композиций и расчетные оксидные составы стекол приведены в табл. 6 и 7.

Т а б л и ц а 6. Составы сырьевых композиций стекол с вариативным содержанием глауконитсодержащей породы и кварцевого песка

Table 6. Compositions of raw compositions of glasses with variable content of glauconite-containing rock and quartz sand

Составы	Наименование сырьевых компонентов и их содержание, г				
	ОВ	Fe ₂ O ₃	мел	сода	песок
8C _{2/10}	42,34	5,9	8,11	30,5	34,56
8C _{2/20}	46,18	5,9	8,11	30,5	30,72
8C _{2/30}	50,02	5,9	8,11	30,5	26,88
8C _{2/40}	53,86	5,9	8,11	30,5	23,04
8C _{2/50}	57,70	5,9	8,11	30,5	19,20

Т а б л и ц а 7. Расчетный оксидный состав стекол с вариативным содержанием валовой породы и кварцевого песка

Table 7. Calculated oxide composition of glasses with variable content of bulk rock and quartz sand

Составы	Содержание оксидов, мас.%										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Ag ₂ O	CuO
8C _{2/10}	62,74	3,30	0,31	9,35	4,70	0,71	0,78	17,23	0,06	0,11	0,71
8C _{2/20}	61,78	3,60	0,34	9,69	4,75	0,78	0,85	17,25	0,06	0,12	0,77
8C _{2/30}	60,82	3,90	0,37	10,04	4,80	0,84	0,92	17,28	0,07	0,13	0,84
8C _{2/40}	59,86	4,20	0,40	10,38	4,85	0,91	0,99	17,30	0,07	0,14	0,90
8C _{2/50}	58,89	4,50	0,43	10,72	4,89	0,97	1,07	17,33	0,08	0,16	0,97

На рис. 4 приведены фотографии экспериментальных образцов стекол с эквивалентной заменой кварцевого песка на глауконитсодержащую породу (ОВ) в сырьевых композициях. Образцы стекла 8C_{2/30} отличаются отсутствием кристаллизации при выработке и наиболее качественной поверхностью.

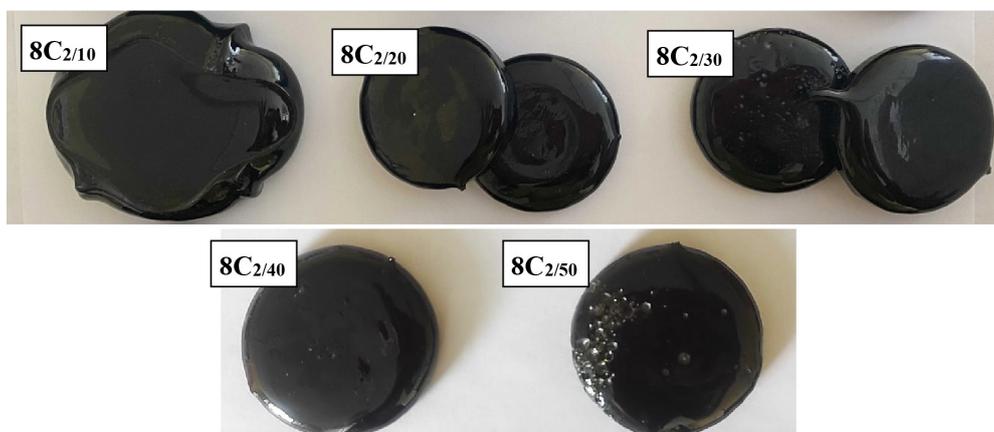


Рис. 4. Экспериментальные образцы стекол с эквивалентной заменой кварцевого песка на глауконитсодержащую породу (ОВ) в сырьевых композициях

Fig. 4. Experimental samples of glasses with equivalent replacement of quartz sand with glauconite-bearing rock (OM) in raw compositions

Оценка технологических свойств стекол и визуальные характеристики полученных образцов (однородность, состояние поверхности и ее зеркальность, отсутствие включений и склонности к кристаллизации, черный цвет в массе, прозрачность в тонком слое и его благородный зелено-вато-бутылочный цвет) позволили подтвердить оптимальность стекла $8C_{2/30}$ (рис. 5).

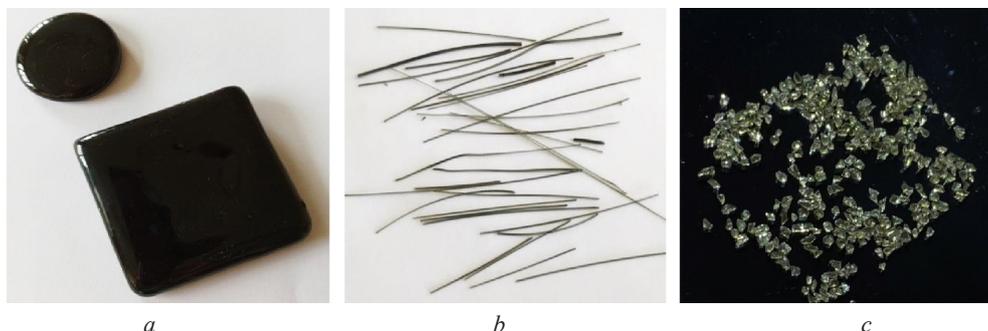


Рис. 5. Фотографии образцов стекла оптимального состава $8C_{2/30}$: *a* – монолитные образцы стекла; *b* – прозрачные нитеобразные образцы диаметром 0,3–1,0 мм, полученные методом вытягивания из расплава; *c* – осколочная фракция стекла (1–3 мм)

Fig. 5. Photographs of glass samples of optimal composition $8C_{2/30}$: *a* – monolithic glass samples; *b* – transparent filamentous samples with a diameter of 0,3–1,0 mm obtained by drawing from the melt; *c* – fragmented glass fraction (1–3 mm)

Химический состав стекла $8C_{2/30}$, мас. %: SiO_2 65,70; Al_2O_3 3,18; FeO 5,10; Na_2O 22,10; K_2O 0,73; CaO 2,64; TiO_2 0,56 в достаточной степени согласованности коррелирует с расчетным составом, приведенным в табл. 7. Технологические характеристики и показатели физико-химических свойств стекла $8C_{2/30}$, приведенные в табл. 8, свидетельствуют о возможности его широкого использования в строительстве, художественном дизайне и других областях [6].

Т а б л и ц а 8. Физико-химические свойства стекла оптимального состава

T a b l e 8. Physical and chemical properties of glass of optimal composition

Свойства	Показатель
<i>Технологические</i>	
Температура варки стекла, °С	1450–1470
Температура выработки, °С	1210–1230
Температура отжига, °С	500–510
<i>Физико-химические</i>	
Интервал размягчения, °С	530–550
Плотность, кг/м ³	2400–2500
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	70–75
Термостойкость, °С	85–90
Гидролитическая стойкость	III класс (твердые аппаратные стекла)

Заклучение. Таким образом, проведены экспериментально-теоретические исследования по синтезу стекол с использованием глауконитсодержащих вскрышных пород, разработаны составы сырьевых композиций в системе глауконитсодержащая порода–мел–оксид железа–кальцинированная сода и синтезированы стекла, соответствующие основным требованиям научно-технической документации. Установлены пределы массового содержания сырьевых компонентов шихты, основных оксидов стекол, при этом главным критерием получения качественных стекол является присутствие щелочного компонента, от которого зависят их технологические характеристики и физико-химические свойства.

Результаты исследования подтвердили перспективность использования глауконитсодержащих вскрышных пород Новодворского месторождения Республики Беларусь, которые по геологоструктурной позиции, химическому и минеральному составу являются приемлемым отечественным сырьевым компонентом для синтеза стекол различного назначения. При промышленной

разработке месторождения будет обеспечиваться рациональное использование как полезных (базальты и туфы), так и попутных (вскрышные глауконитсодержащие пески, алевриты и алевролиты) ископаемых, что позволит внести существенный вклад в улучшение экологической ситуации прилегающих к месторождению регионов из-за минимизации количества образующихся при добыче отходов.

Список использованных источников

1. Использование магматических пород Республики Беларусь для синтеза стекол, петроситаллов и каменного литья / С. Е. Баранцева [и др.] // Стекло и керамика. – 2019. – № 7. – С. 31–36.
2. Теплоизоляционный пористый материал на основе глауконитсодержащих песков и алевритов Новодворского месторождения Республики Беларусь / С. Е. Баранцева [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 4. – С. 463–471. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-574-463-471>
3. Бобкова, Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов: учеб. пособие / Н. М. Бобкова, Л. Ф. Папко. – Минск: БГТУ, 2005. – 196 с.
4. Дворцин, М. Д. Технодинамика: Основы теории формирования и развития технологических систем / М. Д. Дворцин, В. Н. Юсим. – М.: Дикси, 1993. – 317 с.
5. Глауконитсодержащие породы поискового участка Пинский (Беларусь) / О. Ф. Кузьменкова [и др.] // Геология и минерально-сырьевые ресурсы запада Восточно-Европейской платформы: проблемы изучения и рационального использования. – Минск: СтройМедиаПроект, 2017. – С. 172–176.
6. Стекло: справочник / под ред. Н. М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1973. – С. 154–158; 390–409.

References

1. Barantseva S. E., Poznyak A. I., Klimosh Yu. A., Gundilovich N. N. Use of Igneous Rock from Belarus for Synthesis of Glasses, Petrositalls, and Cast Stone. *Glass and Ceramics*, 2019, vol. 76, no. 7–8, pp. 265–269. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00180-9>
2. Barantseva S. E., Pazniak A. I., Klimosh Y. A., Azaranka I. M., Hundzilovich N. N., Pospelov F. V. Heat-insulating porous material based on glauconite-containing sands and aleurites of the Novodvorskoye deposit of the Republic of Belarus. *Vestsi Natsyunal'най akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2021, vol. 57, no. 4, pp. 463–471 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-463-471>
3. Bobkova N. M., Papko L. F. *Chemical technology of glass and glass-ceramics: workbook*. Minsk: BSTU, 2005. 196 p. (in Russian).
4. Dvortsin M. D., Yusim V. N. *Technodynamics: Fundamentals of the theory of formation and development of technological systems*. Moscow: Diksi Publ., 1993. 317 p. (in Russian).
5. Kuz'menkova O. F., Strel'tsova G. D., Minenkova T. M., Lappo G. A., Kachanko G. B., Laptsevich A. G., Lugin V. G., Mankevich S. S. Glauconite-bearing rocks of the Pinsky prospect (Belarus). *Geologiya i mineral'no-syr'evye resursy zapada Vostochno-Evropeiskoi platformy: problemy izucheniya i ratsional'nogo ispol'zovaniya = Geology and Mineral Raw Materials of the West of Eastern European Platform: Problems of Rational Nature Management Study*. Minsk: StroyMediaProekt Publ., 2017, pp. 172–176 (in Russian).
6. Pavlushkin N. M. (ed.). *Glass. A Handbook*. Moscow: Stroyizdat Publ., 1973, pp. 154–158; 390–409 (in Russian).

Информация об авторах

Баранцева Светлана Евгеньевна – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetlana.e.barantseva@gmail.com

Климош Юрий Александрович – канд. техн. наук, доцент, декан. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Пospelov Андрей Владимирович – мл. науч. сотрудник. Центр физико-химических методов исследования, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Andrei29088@mail.ru

Азаренко Ирина Михайловна – мл. науч. сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ir_az@mail.ru

Курилович Мария Андреевна – стажер мл. науч. сотрудника. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kurilovich.maria@mail.ru

Information about the authors

Barantseva Svetlana E. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlana.e.barantseva@gmail.com

Klimosh Yuri A. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Dean. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klim-aspir@mail.ru

Pospelov Andrey V. – Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Andrei29088@mail.ru

Azaranka Irina M. – Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ir_az@mail.ru

Kurylovich Maryia A. – Trainee Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kurilovich.maria@mail.ru