

ISSN 2782-1900



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

**ТОМ 4
ВЫПУСК**

**1
2023**

ИЗДАНИЕ
ЯРОСЛАВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ОТ ХИМИИ К ТЕХНОЛОГИИ ШАГ ЗА ШАГОМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том 4
Выпуск 1

Ярославль 2023

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

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор:	Д. Б. БЕРЕЗИН (д.х.н., профессор, г. Иваново)
Заместитель главного редактора:	И.Г. АБРАМОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль)
Ответственный секретарь:	О.С. ГОРЯЧЕВА (к.х.н, доцент, г. Ярославль)
Редакционная коллегия:	Т.Н. АНТОНОВА (д.х.н., профессор, г. Ярославль), Н.В. ДВОРЕЦКИЙ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) А.А. ИЛЬИН (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.А. ИНДЕЙКИН (к.х.н., профессор, г. Ярославль) М.К. ИСЛЯЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) А.Б. КАПРАНОВА (д.ф.-м.н., профессор, г. Ярославль), Е.Р. КОФАНОВ, (д.х.н., профессор, г. Ярославль) Е.В. КУДРИК (д.х.н., профессор, г. Иваново) Е.А. КУРГАНОВА (д.х.н., г. Ярославль) А.В. КУСТОВ (д.х.н., профессор, г. Иваново). В.Е. МАЙЗЛИШ (д.х.н., профессор, г. Иваново) П.Б. РАЗГОВОРОВ (д.т.н., профессор, г. Ярославль) Н.В. РУСАКОВА (д.х.н., с.н.с., г. Одесса, Украина) А.С. СЕМЕЙКИН (д.х.н., профессор, г. Иваново) С.М. САФАРМАМАНДОВ (д.х.н., профессор, г. Душанбе, Таджикистан) А.В. ТАРАСОВ (д.х.н., профессор, г. Ярославль) С.И. ФИЛИМОНОВ (д.х.н., доцент, г. Ярославль) J. SNUPAREK (PhD, г. Пардубице, Чехия)
Редакторы:	М.А. Канакотина, В.Б. Доронина
Англ. перевод:	Л.А. Тюкина (к.фил.н.)
Компьютерная вёрстка:	А.С. Фролов (к.х.н.)
Корректор:	О.А. Юрасова
Адрес редакции:	150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, Ярославский государственный технический университет
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Зарегистрирован:	ЭЛ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Периодичность:	4 раза в год
Форма:	цифровое издание
Подписка и распространение:	свободный доступ
Представитель редакции:	Абрамов Игорь Геннадьевич Телефон +7 (4852) 443547; abramovig@ystu.ru
Представитель технической поддержки:	Фролов Александр Сергеевич frolovas@ystu.ru

PUBLISHED BY
YAROSLAVL STATE TECHNICAL UNIVERSITY

**FROM CHEMISTRY
TOWARDS TECHNOLOGY
STEP-BY-STEP**

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

**Volume 4
Issue 1**

Yaroslavl 2023

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

EDITORIAL OFFICE

Editor in chief:	D.B. BEREZIN (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo)
Deputy Editor in Chief:	I.G. ABRAMOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Yaroslavl)
Executive Secretary:	O.S. GORJACHEVA (Candidate of Chemical Sc., Associate Prof., Yaroslavl)
Editorial Team:	T.N. ANTONOVA (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl), N.V. DVORETSKY (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) A.A. ILYIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. INDEIKIN (Candidate of Chemical Sc., prof., Yaroslavl) M.K. ISLYAIKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) A.B. KAPRANOVA (Doctor of Physics and Mathematics, Prof., Yaroslavl), E.R. KOFANOV, (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) E.A. KURGANOVA (Doctor of Chemical Sciences, Yaroslavl) A.V. KUSTOV (Doctor of Chemical Sciences, Professor, Ivanovo). V.E. MAIZLISH (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) P.B. RAZGOVOROV (Doctor of Technical Sciences, Prof., Yaroslavl) N.V. RUSAKOVA (Doctor of Chemistry, Sen. Researcher, Odessa, Ukraine) A.S. SEMEYKIN (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Ivanovo) S.M. SAFARFAMADOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Dushanbe, Tajikistan) A.V. TARASOV (Doctor of Chemical Sciences, Prof., Yaroslavl) S.I. FILIMONOV (Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Prof., Yaroslavl) J. SNUPAREK (PhD, Pardubice, Czech Republic)
Editors:	M.A. KANAKOTINA, V.B. DORONINA
English translation:	L.A. TYUKINA (Candidate of Philological Sciences)
Computer layout:	A.S. FROLOV (Candidate of Chemical Sciences)
Proofreader:	O.A. YURASOVA
Editorial office address:	150023, Yaroslavl, Moskovsky ave., 88 Yaroslavl State Technical University
http:	chemintech.ru
ISSN	2782-1900
Registered:	ЭИ № ФС 77 – 80088; 31.12.2020
Frequency:	4 issues a year
Form:	online edition
Subscription and distribution:	free access
Editorial Representative:	Igor G. Abramov +7 (4852) 443547 abramovig@ystu.ru
Technical Support Representative:	Aleksandr S. Frolov frolovas@ystu.ru



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева, Н. Г. Иванова, В. В. Баранов, А. Н. Кравченко*
8 Влияние Н/D-изотопного замещения в растворителе и температуры на некоторые термодинамические свойства тетраметилэтилентетрамина (лекарственное средство *теотропин*) в водных растворах
- М. Рахимова, Э. Ф. Файзуллозода, Дж. А. Давлатшоева, Г. Б. Эшова*
25 Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы Fe(II) – Fe(III) – глицин – Na(H)ClO₄ – H₂O на состав образующихся комплексов
- Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, А. Р. Софронов*
32 Влияние химического модифицирования хлопковой целлюлозы аминоксусной кислотой на сорбцию ионов Cu(II) и Fe(II)
- Д. М. Богданова, Л. И. Савина, Р. С. Бегунов*
43 Ориентация моновосстановления динитропроизводных бензофенона
- Д. В. Ситанов*
51 Физические аспекты формирования химически активной среды в плазме хлора при импульсном питании разряда
- Е. А. Смирнова*
64 Термодинамика процессов растворения бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах
- М.Е. Соловьев, В.Ф. Каблов, С.Л. Балдаев, М.О. Федорова*
70 Моделирование кинетики термодеструкции резин при пиролизе резиновых отходов



СОДЕРЖАНИЕ / TABLE OF CONTENTS

- 86 *E. V. Ivanov, E. Yu. Lebedeva, N. G. Ivanova, V. V. Baranov, A. N. Kravchenko*
Effect of solvent H/D-isotope substitution and temperature on some thermodynamic properties of tetramethylenediethylentetramine (pharmaceutical *theotropin*) in aqueous solutions
- 101 *M. Rakhimova, E.F. Faizullozoda, J.A. Davlatshoev, G.B. Eshova*
Influence of concentration parameters of solution of the homogeneous system Fe(II) - Fe(III) - glycine - Na(H)ClO₄ - H₂O on the composition of complexes formed
- 107 *T. E. Nikiforova, V. A. Kozlov, A. R. Sofronov*
Effect of chemical modification of cotton cellulose by aminoacetic acid on the sorption of Cu(II) and Fe(II) ions
- 117 *D. M. Bogdanova, L. I. Savina, R. S. Begunov*
Orientation of benzophenone dinitro derivatives mono-reduction
- 124 *D. V. Sitanov*
Physical aspects of the chemically active medium formation in chlorine plasma under pulse discharge energization
- 136 *E.A. Smirnova*
Thermodynamics of butadiene-1,3 dissolution processes in aqueous-ammonia solutions
- 142 *M. E. Solovyov, V. F. Kablov, S. L. Baldaev, M. O. Fedorova*
Modelling of rubber thermal degradation kinetics during the pyrolysis of rubber waste



Научная статья

УДК 544.35.038:544.353.2+544.582.6:546.212.027

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_08

ВЛИЯНИЕ H/D-ИЗОТОПНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В РАСТВОРИТЕЛЕ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАМЕТИЛЕНДИЭТИЛЕНТЕТРАМИНА (ЛЕКАРСТВЕННОЕ СРЕДСТВО ТЕОТРОПИН) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Е. В. Иванов¹, Е. Ю. Лебедева¹, Н. Г. Иванова², В. В. Баранов³, А. Н. Кравченко³

Евгений Викторович Иванов, канд. хим. наук, старший научный сотрудник; Елена Юрьевна Лебедева, канд. хим. наук, научный сотрудник; Надежда Геннадьевна Иванова, канд. хим. наук, доцент; Владимир Владимирович Баранов, канд. хим. наук, научный сотрудник; Ангелина Николаевна Кравченко, д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия, evi@isc-ras.ru, eyl@isc-ras.ru

²Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, Иваново, Россия, nadezhda.ing@gmail.com

³Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия, ase1313@mail.ru, kani@ioc.ac.ru

Ключевые слова:

теотропин; стандартные объем и расширяемость; стандартная энтальпия растворения; обычная и тяжелая вода; H/D изотопный эффект растворителя

Аннотация. При температурах 278,15 К, 288,15 К, 298,15 К, 308,15 К и 318,15 К и атмосферном давлении $p = 0,1$ МПа измерены плотности растворов фармацевтического средства «теотропин» или тетраметилендиэтилентетрамин (ТМДЭТА) в тяжелой воде (D_2O) в интервале содержаний растворенного вещества в шкале молярности от 0,01 до 0,12 моль·(кг растворителя)⁻¹. Погрешность измерения плотности с помощью денсиметра Anton Paar DMA 5000 М (оснащенного колеблющейся U-образной трубкой) составляла не более 0,03 кг·м⁻³. Определены стандартные (при бесконечном разбавлении) молярные объемы и изобарные расширяемости ТМДЭТА как растворенного в D_2O вещества, а также соответствующие D_2O - H_2O изотопные эффекты растворителя (ИЭ). Последние были рассчитаны с использованием ранее полученных данных по объемным свойствам системы ($H_2O + ТМДЭТА$). Установлено, что незначительные по величине ИЭ в стандартном молярном объеме ТМДЭТА возрастают с повышением температуры. На основании анализа вкладов в стандартный молярный объем ТМДЭТА в рамках теории масштабных частиц (ТМЧ) подтверждено, что молекула этого растворенного вещества взаимодействует с водой (особенно в среде D_2O) сильнее, чем менее разветвленная молекула гексаметилентетрамина (ГМТА) или фармакологически активного «уротропина», являющегося родственным соединением аминального (клеткоподобного) строения. Совместное обсуждение объемно- и энтальпийно-изотопных характеристик процесса гидратации ТМДЭТА (и ГМТА) в рамках ТМЧ привело к выводу о том, что структурная матрица D_2O должна лучше подходить для включения в нее более «объемистой» молекулы ТМДЭТА.

**Для цитирования:**

Иванов Е.В., Лебедева Е.Ю., Иванова Н.Г., Баранов В.В., Кравченко А.Н. Влияние Н/Д-изотопного замещения в растворителе и температуры на некоторые термодинамические свойства тетраметилендиэтилететрамина (лекарственное средство *теотропин*) в водных растворах // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 8-24. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

Указанное в заголовке гетероциклическое соединение, тривиально называемое тетраметилендиэтилететрамином (ТМДЕТА), является одним из биоактивных адамантанов (1,3,6,8-тетраазатрицикло[4.4.1.1^{3,8}]додекан или [1⁴.2²]адаманзан) – аналогов адамантана с азотом в узле разветвленного положения (рис. 1) [1]. Наиболее известным родственным макроциклическим соединением, имеющим подобную «клеточную» или *аминальную* структуру молекулы, является *уротропин* или гексаметилентетрамин (ГМТА) [2] (рис. 1). В отличие от последнего ТМДЕТА имеет в своих молекулярных циклах две дополнительные метиленовые группы, образующие боковые цепи (см. рис. 1).

ТМДЭТА нашел полезное применение в качестве эффективного антисептического фармпрепарата *теотропин* [3, 4], а также прекурсора в синтезе некоторых технологически значимых *аза*-аминопроизводных. Как и широко используемое родственное лекарственное средство *уротропин* (*гексамин*), которое основано на упомянутом выше ГМТА (1,3,5,7-тетраазатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]декане), ТМДЭТА представляет особый интерес и в качестве гидратированного растворенного вещества в физикохимии растворов [5-7]. Это связано как с заметной растворимостью его в воде [8], так и с совместным присутствием гидрофильных и гидрофобных фармакофорных групп в молекулах ТМДЭТА (рис. 1), которые по-разному влияют на структуру водного окружения. Однако имеющаяся информация о структурно-термодинамических особенностях гидратации ТМДЭТА пока весьма ограничена.

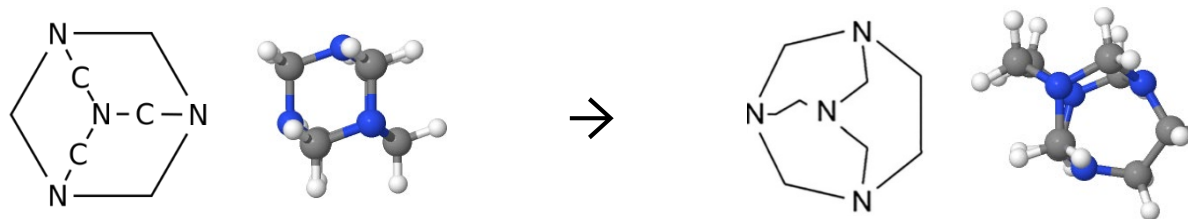


Рис. 1. Схематически упрощенные 2D- и 3D-структуры молекул ГМТА (слева) и ТМДЭТА (справа)

Ранее [7, 9] были подробно обсуждены результаты calorиметрического исследования растворов ТМДЭТА в обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O) воде. В работе [7] рассмотрены два основных момента: каким образом индуцируемые процессом растворения энталпийно-изотопные эффекты соотносятся с характером гидратации ТМДЭТА и как они коррелируют с таковыми эффектами для растворов ГМТА в H_2O и D_2O [10]? В частности обнаружено, что в случае замены растворенного вещества ГМТА на ТМДЭТА в водной среде усиливаются эффекты структурообразования. При этом, несмотря на образование достаточно прочных гетерокомпонентных водородных связей $N \cdots D(H)-O$ в водных растворах ТМДЭТА, в процессе гидратации этого соединения, по-видимому,



преобладают гидрофобные эффекты [7]. Вместе с тем, основываясь на данных по энтальпийным эффектам гидратации, авторы [9] классифицировали ТМДЭТА в целом как «смешанное растворенное вещество».

Общеизвестно, что в силу квантовой (колебательной) природы изотопных эффектов (ИЭ), вызывающей изменение донорно-акцепторной способности молекул воды [7, 10, 11], D-связи прочнее (но более подвержены разрушению под действием температуры), чем H-связи. Отсюда, учитывая результаты недавнего исследования систем $\{H_2O(D_2O) + ГМТА\}$ [2], важная дополнительная информация о структурно-упаковочных эффектах, индуцируемых межмолекулярными взаимодействиями в водных растворах ТМДЭТА, может быть получена с использованием экспериментального подхода, разумно сочетающего в себе «структуро-невозмущающие» методы изотопного $H_2O \rightarrow D_2O$ -замещения в растворителе и прецизионной денсиметрии. Единственное к настоящему моменту исследование рассматриваемых нами H/D-изотопно-различающихся водных систем было проведено Ромеро и Меца [6, 12] при четырех «нерегулярных» температурах: $T = 293,15, 298,15, 300,15$ и $305,15$ К. Кроме того, ранее [13] мы получили сведения о температурных зависимостях стандартных (при бесконечном разбавлении) молярных объемах V_2^0 и расширяемостях $E_{p,2}^0 = (\partial V_2^0 / \partial T)_p$ ТМДЭТА в обычной воде в диапазоне $T = (278,15 - 318,15)$ К с шагом 10 К.

Между тем, как подчеркивалось в наших предыдущих комментариях [7, 13], подлинная природа термодинамических (в том числе объемных) ИЭ, индуцированных растворением (сольватацией) ТМДЭТА в водной среде, до сих пор остается невыясненной. Для получения более надежных и детальных выводов по обозначенной проблеме нами было проведено дополнительное высокоточное денсиметрическое исследование растворов ТМДЭТА в D_2O в том же диапазоне температур, что и в случае системы $(H_2O + ТМДЭТА)$ [13].

Основная часть

Подробное описание соединений, использованных в наших экспериментах, а также процедур измерения плотности и приготовления растворов можно найти ниже в экспериментальной части.

Результаты измерений плотности сведены в таблицу 1. В этой же таблице приведены данные по кажущимся молярным объемам $V_{\phi,2}$ ТМДЭТА в D_2O . Содержание ТМДЭТА в растворе выражали в виде аквамолярности m_{aq} , которая соответствует количеству молей растворенного вещества, приходящихся на 55,50843 моля D_2O или H_2O (для растворов в обычной воде m_{aq} совпадает с молярностью m) [14-16]. Выбор этой шкалы имеет определяющее значение при интерпретации термодинамических функций переноса, включая соответствующие ИЭ [2, 15, 16]. Неопределенность в оценке m_{aq} составила $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ моль на $55,50843 M_1$, что отвечает достоверности пятого знака после запятой в значении m_{aq} (см. табл. 1).



Таблица 1. Экспериментальные значения плотности $\rho_s/(\text{кг}\cdot\text{м}^{-3})$ и кажущегося молярного объема $V_{\phi,2}(\text{м}^3\cdot\text{моль}^{-1})$ для растворов ТМДЭТА в D_2O в выбранных диапазонах аквамолярности $m_{\text{aq}}[\text{моль}\cdot(55,50843\cdot M_1)^{-1}]$ и температуры $T(\pm 0,01 \text{ K})$ и при $p = (99,6 \pm 0,8) \text{ кПа}$

m_{aq}	$T = 278,15 \text{ K}$		$T = 288,15 \text{ K}$		$T = 298,15 \text{ K}$		$T = 308,15 \text{ K}$		$T = 318,15 \text{ K}$	
	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$
0 ^a	1105,543	-	1105,795	-	1104,380	-	1101,659	-	1097,869	-
0,01089	1105,719	137,56	1105,958	138,26	1104,539	138,96	1101,812	139,61	1098,022	140,28
0,02345	1105,922	137,53	1106,156	138,24	1104,721	138,94	1101,998	139,59	1098,198	140,26
0,04041	1106,184	137,50	1106,412	138,21	1104,972	138,91	1102,237	139,56	1098,433	140,23
0,05352	1106,408	137,47	1106,616	138,18	1105,166	138,89	1102,425	139,53	1098,620	140,20
0,06506	1106,587	137,45	1106,787	138,16	1105,335	138,87	1102,590	139,51	1098,780	140,18
0,07977	1106,820	137,42	1107,007	138,13	1105,549	138,84	1102,795	139,49	1098,980	140,16
0,08037	1106,826	137,42	1107,011	138,13	1105,549	138,84	1102,809	139,48	1099,002	140,16
0,09928	1107,141	137,38	1107,310	138,10	1105,834	138,80	1103,077	139,45	1099,260	140,12
0,10184	1107,180	137,38	1107,354	138,09	1105,870	138,80	1103,113	139,44	1099,304	140,12
0,11743	1107,428	137,35	1107,585	138,06	1106,104	138,76	1103,340	139,42	1099,515	140,09

^aСодержание дейтерия соответствует $(99,93 \pm 0,02)$ атом. %.

Для расчета $V_{\phi,2}$ была использована формула [2, 15, 17], выражающая *общий* объем бинарного раствора V_s , в шкале аквамолярных концентраций m_{aq} :

$$V_s(m_{\text{aq}}) = [55,50843M_1 + M_2m_{\text{aq}}]/\rho_s = V_1^* + V_{\phi,2}m_{\text{aq}}, \quad (1)$$

где $V_1^* = 55,50843M_1/\rho_1$ - объем чистого растворителя (тяжелой воды) в шкале m_{aq} , M_1 и M_2 - молярные массы компонентов, а ρ_1 и ρ_s - значения плотности растворителя и раствора, соответственно.

Согласно [2, 17],

$$V_s^E(m_{\text{aq}}) = v_{22}m_{\text{aq}} + v_{222}m_{\text{aq}}^2 + \dots \quad (2)$$

где $V_s^E(m_{\text{aq}})$ - избыточный объем двухкомпонентного раствора, отнесенный к 55,50843 молям изотополога воды. Переменные параметры v_{22} и v_{222} в вириальном разложении (2) можно рассматривать как объемные вклады в V_s^E , обусловленные образованием парных и тройных агрегатов при взаимодействии молекул растворенного вещества между собой под влиянием растворителя.

С другой стороны [2, 17],

$$V_s^E(m_{\text{aq}}) = V_s(m_{\text{aq}}) - V_1^* - V_2^0m_{\text{aq}}. \quad (3)$$

Принимая во внимание уравнения (1)–(3), можно прийти к следующему выражению:

$$V_{\phi,2}m_{\text{aq}} = V_s(m_{\text{aq}}) - V_1^* = V_2^0m_{\text{aq}} + v_{22}m_{\text{aq}}^2 + v_{222}m_{\text{aq}}^3 + \dots \quad (4)$$

Согласно уравнениям (1) и (4) выводы, касающиеся интерпретации $V_s^E(m_{\text{aq}})$, в целом справедливы и для величины $V_{\phi,2}(m_{\text{aq}})$. При этом основанный на МНК-тестировании по критерию Фишера статистический анализ показал, что численные значения вклада v_{222} в уравнении (4) относительно малы и ими можно пренебречь.

Использование этой (так называемой «рациональной») методики, очевидно, имеет определенные преимущества перед «традиционной» процедурой экстраполяции в области больших разведений. Так, исходя из уравнения (4), экспериментальные значения $V_{\phi,2}$ находятся в узком диапазоне доверительных интервалов относительно линии,



пересекающей ординату в заданной нами известной точке: V_1^* . Данный факт позволяет исключить влияние так называемого эффекта «граммофонной трубы», вызванного резким возрастанием неопределенности в $V_{0,2}$ при $m_{aq} \rightarrow 0$ [15, 16]. Здесь важно также подчеркнуть, что в отличие от «традиционного» способа вычисления $V_{0,2}$ [13, 16], экспериментальное значение плотности (ρ_s) в уравнении (1) используется только один раз. Полученные таким образом значения V_2^0 и v_{22} вместе с погрешностями их определения {в виде полуширины 95%-го доверительного интервала, $\pm\sigma(V_2^0)$ и $\pm\sigma(v_{22})$ }, скомпилированы в таблице 2.

Таблица 2. Стандартные молярные объемы $10^6 V_2^0$ ($\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$) и объемные параметры взаимодействия $10^6 v_{22}$ ($\text{м}^3 \cdot 55.50843 M_1 \cdot \text{моль}^{-2}$) для систем ($\text{H}_2\text{O} + \text{ТМДЭТА}$) и ($\text{D}_2\text{O} + \text{ТМДЭТА}$) при изученных температурах $T (\pm 0.01 \text{ К})$ и при $p = (99.6 \pm 0.8) \text{ кПа}$

T, К	ТМДЭТА в обычной воде [13]		ТМДЭТА в тяжелой воде		$\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ -изотопный эффект (δ)	
	$10^6 V_2^{0a}$	$-10^6 v_{22}$	$10^6 V_2^{0a}$	$-10^6 v_{22}$	$10^6 \delta V_2^0$	$-10^6 \delta v_{22}$
278,15	$137,41 \pm 0,02$	$4,26 \pm 0,06$	$137,57 \pm 0,02$	$1,92 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,03$	$2,34 \pm 0,08$
288,15	$138,06 \pm 0,02$	$4,20 \pm 0,06$	$138,28 \pm 0,02$	$1,89 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,03$	$2,31 \pm 0,09$
298,15	$138,65 \pm 0,02$ <i>$137,53 \pm 0,05$</i>	$4,19 \pm 0,06$	$138,98 \pm 0,02$ <i>$139,02 \pm 0,05$</i>	$1,85 \pm 0,09$	$0,33 \pm 0,03$	$2,34 \pm 0,11$
308,15	$139,30 \pm 0,02$	$4,15 \pm 0,06$	$139,63 \pm 0,02$	$1,83 \pm 0,08$	$0,33 \pm 0,03$	$2,32 \pm 0,10$
318,15	$139,95 \pm 0,02$	$4,11 \pm 0,06$	$140,30 \pm 0,02$	$1,79 \pm 0,06$	$0,35 \pm 0,03$	$2,32 \pm 0,08$

^aДанные из ссылки [6] выделены курсивом.

Как упоминалось выше, единственным денсиметрическим исследованием растворов ТМДЭТА в H_2O и D_2O , проведенным до нас при четырех нерегулярных температурах, в том числе при $T = 298,15 \text{ К}$ (см. табл. 2), оставалась работа авторов [6]. Сравнивая значения V_2^0 в тяжелой воде из [6] с полученными нами, можно сделать вывод о полном соответствии между ними. В то же время аналогичные величины в обычной воде расходятся примерно на $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ [13] (см. табл. 2), что свидетельствует о существующих различиях в методике эксперимента. Как и в предыдущих работах [7, 13], мы придавали здесь первостепенное значение экспериментальным подходам к измерению плотности растворов и приготовлению образцов растворенных веществ и растворителей с проверкой их качества. Это обусловлено тем, что с термодинамической точки зрения замена $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ является одним из наиболее «тонких инструментов» для изучения свойств бинарного водного раствора [2, 7]. Поэтому особенно важным было проведение всех экспериментов и расчетов в одинаковых условиях.

Характер эволюции ИЭ $\delta V_2^0(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ с ростом температуры в водном растворе ТМДЭТА иллюстрируется данными таблицы 2 и рис. 2. Там же можно найти зависящие от температуры данные авторов [6] по рассматриваемым объемно-изотопным эффектам для этой системы, а также сведения о полученной нами ранее функции $\delta V_2^0 - T$ для ГМТА как растворенного в воде вещества [2]. Пожалуй, наиболее интересным здесь является то, что, в отличие от знакопеременных значений $\delta V_2^0(T)$ в последнем случае, рассматриваемый ИЭ для ТМДЭТА имеет положительный знак и слегка возрастает при повышении температуры в выбранном T -диапазоне. Такого рода ситуация не соответствует общепринятому поведению преимущественно гидрофобного растворенного вещества [18], молекулы которого, как правило, образуют «гидратные комплексы» в D_2O меньшего



объема, чем в обычной воде. При этом в интервале $T = 308,15\text{--}318,15\text{ К}$ различия в ИЭ δV_2^0 для сравниваемых аминал-содержащих водных систем практически исчезают (см. рис. 2).

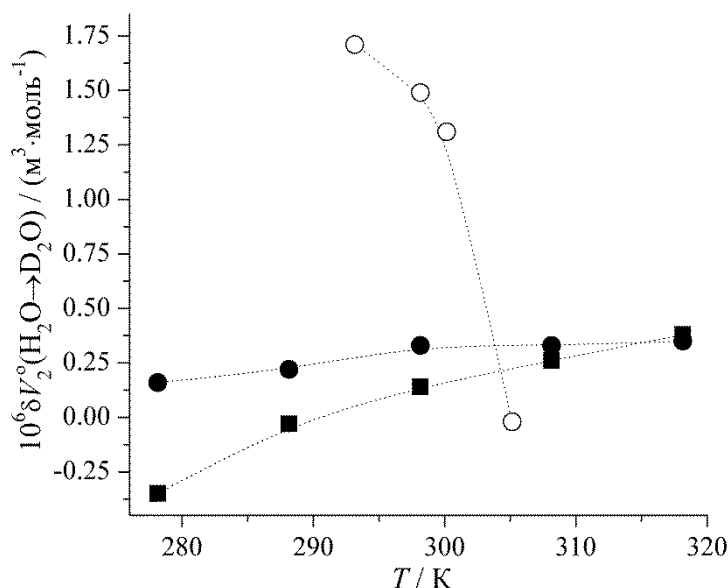


Рис. 2. Н/D-изотопные эффекты растворителя в стандартном молярном объеме ТМДЭТА (● – наши данные из табл. 2 и ссылки [13]; ○ – ссылка [6] и ГМТА; ■ – ссылка [2]) в водной среде в зависимости от температуры. Погрешность в оценке отображенного значения соответствует размеру заполненного (или полого) символа

Как следует из рис. 2 сравнение результатов авторов [6] с полученными нами указывает на заметные несоответствия в характере изменения δV_2^0 для водного раствора ТМДЭТА в зависимости от температуры. Достаточно сказать, что заимствованные из [6] объемно-изотопные эффекты превышают наши значения при $T \leq 300\text{ К}$ на $1 \cdot 10^{-6}\text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и более (рис. 2). Однако при переходе к $T = 305\text{ К}$ эта разница резко уменьшается и даже становится отрицательной (по знаку). Столь необычная ситуация подобна той, которая наблюдалась ранее при сравнении функций $\delta V_2^0(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}) - T$, построенных Ромеро и Меса [6, 12] и одним из нас (Е. Ивановым) [2], для растворенного в воде ГМТА. Указанные ИЭ из [6] также резко уменьшаются с ростом температуры с той лишь разницей, что они имеют необъяснимо более высокие (в 2–4 раза) численные значения, чем в случае водного раствора ТМДЭТА при $T < 305\text{ К}$ (полые символы для δV_2^0 на рис. 2). Напротив, наши результаты (заполненные символы на рис. 2) указывают на весьма незначительное влияние $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ замещения на объемные эффекты гидратации в сравниваемых аминал-содержащих водных растворах {причем, с положительной производной $(\partial \delta V_2^0 / \partial T)_p$ }. Инверсия знака объемно-изотопного эффекта δV_2^0 с отрицательного на положительный для ГМТА при $T \approx 290\text{ К}$ (см. рис. 2), вероятнее всего, связана с изотопными различиями в термической устойчивости сольватов с достоверно установленной структурой типа $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ [19]. В обычной воде такие агрегаты в целом стабильны до $T \approx 287\text{ К}$ [2, 19]. Данный вывод не противоречит результатам изучения соответствующих энтальпийно-изотопных эффектов, предполагающих дуалистический характер гидратации этого растворенного адамантана, в зависимости от температуры [10]. В свою очередь, данные по термодинамическим ИЭ, представленные на рис. 2



и в нашей предыдущей работе [7], дают основание полагать, что более гидрофобный в структурном отношении ТМДЭТА не образует с водой аналогичных водородно-связанных смешанных агрегатов клатратного типа в исследованном интервале температур. Однако для подтверждения или опровержения этого заключения необходимо основываться и на других подходах.

Мы также склонны полагать, что наблюдаемое «расхождение» в функциях $\delta V_2^0 - T$ (см. рис. 2) может быть связано с конфигурационным фактором, а именно, с различной способностью аминальных молекул встраиваться в исходную структурную матрицу каждого из Н/D-изотопологов воды [2, 7, 10]. Тяжелая вода за счет образования дейтериевых связей имеет более ажурную (с бóльшим свободным объемом) и менее расширяемую структуру [2, 11, 20]. Отсюда можно предположить, что жидкая среда D₂O более приспособлена в структурном отношении для включения в ее более объемной молекулы ТМДЭТА, и наоборот, если речь идет о стандартном растворе ГМТА в тяжелой воде, по крайней мере до температур, близких к $T = 290$ К [2,10]. В свою очередь, при $T = 308,15$ - $318,15$ К изотопные различия в δV_2^0 между сравниваемыми аминал-содержащими водными системами, по сути, нивелируются (см. рис. 2). Кроме того, приведенные выше выводы в значительной степени позволяют объяснить, почему ИЭ в энтальпии образования полости $\delta \bar{H}_{cav}(H_2O \rightarrow D_2O)$ в рамках теории масштабной частицы (ТМЧ) отрицательны как для ТМДЭТА, так и для ГМТА [7].

В качестве незаменимой дополнительной информации нам представляются данные о свободном или *исключенном* объеме в указанных гидратных комплексах: $d = V_{w,2}/V_2^0$ [13, 21], а также об изобарной расширяемости их структур: $E_{p,2}^0 = (\partial V_2^0 / \partial T)_p$.

Для расчета параметра плотности упаковки (d) мы воспользовались оценкой ван-дер-ваальсового объема растворенного вещества: $V_{w,2} = v_{w,2} N_A$, где N_A - постоянная Авогадро, как суммы средневзвешенных объемов атомных приращений в «объем молекулы» $v_{w,2}$ с использованием Кембриджской структурной базы данных [22]. Оцененные таким образом значения $V_{w,2}$ составили $\sim 92,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\sim 73,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ для ТМДЭТА и ГМТА соответственно. Результаты определения d для сравниваемых Н/D-изотопно-различающихся водных систем приведены в таблице 3, а соответствующие ИЭ $\delta d(H_2O \rightarrow D_2O)$ из этой таблицы для удобства анализа представлены на рис. 3.

Таблица 3. Значения параметра плотности упаковки $d = V_{w,2}/V_2^0$ для стандартных растворов ТМДЭТА и ГМТА в обычной и тяжелой воде при обычных температурах (T)

T, К	ТМДЭТА			ГМТА [2]		
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O→D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O→D ₂ O
278,15	0,6732	0,6724	-0,0008	0,6723	0,6745	0,0022
288,15	0,6700	0,6689	-0,0011	0,6670	0,6672	0,0002
298,15	0,6671	0,6656	-0,0015	0,6625	0,6617	-0,0008
308,15	0,6640	0,6625	-0,0015	0,6586	0,6570	-0,0016
318,15	0,6610	0,6593	-0,0017	0,6553	0,6530	-0,0023

Сравнение табличных значений d показывает, что доля исключенного объема в структурной упаковке аминал-содержащего гидратного комплекса несколько уменьшается при переходе от ГМТА к ТМДЭТА, за исключением соответствующей замены в



среде D_2O при $T = 278,15$ К. Такая же тенденция, хотя и в гораздо меньшей степени, проявляется и при замещении D_2O на H_2O (см. рис. 3). Различия в параметре d становятся более выраженными с повышением температуры. Что касается образования относительно более рыхлой упаковки сольватного комплекса в D_2O (см. рис. 3), то природа этого необычного эффекта пока не нашла разумного объяснения.

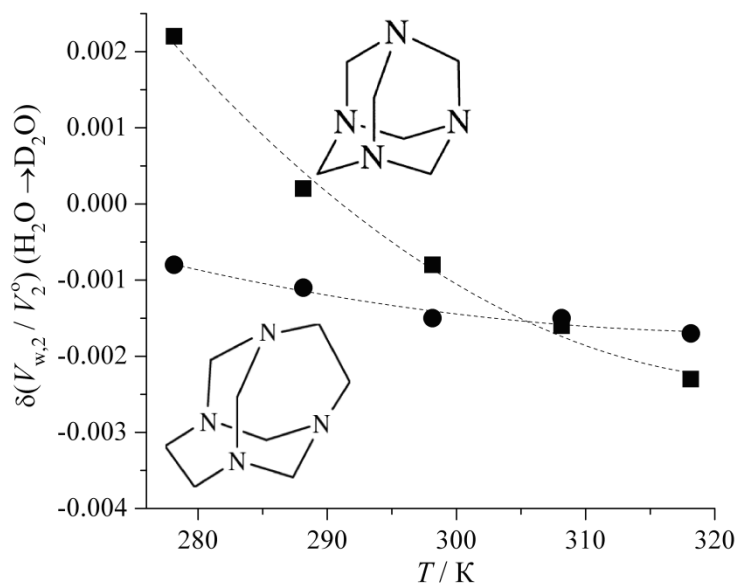


Рис. 3. Влияние H/D-изотопных эффектов растворителя на параметр плотности упаковки в стандартных водных растворах ТМДЭТА (●) и ГМТА (■) в зависимости от температуры. Ошибка в оценке отображаемого значения соответствует размеру заполненного символа

Очевидно, что это связано с особенностями как образования более протяженных и прочных (за счет большей кооперативности) D-связей, так и реорганизации растворителя вокруг более объемных гидрофобных молекул ТМДЭТА при образовании дейтерозамещенного сольватоккомплекса. Как мы предположили выше, это может быть связано с чисто конфигурационным фактором включения более циклически-разветвленной молекулы аминала в структуру тяжелой воды. В свою очередь, факт образования более плотной структуры воды вокруг молекул ТМДЭТА по сравнению с таковой около молекул ГМТА (см. табл. 3) находится в согласии с тенденцией изменения энтальпийных эффектов, индуцированных взаимодействием растворенного вещества с растворителем, в рамках ТМЧ $\{\bar{H}_{int}$ and $\delta\bar{H}_{int}(H_2O \rightarrow D_2O)\}$ [7]. Согласно [7], это связано с усилением взаимодействия растворенного вещества с растворителем, которое в целом более выражено в среде D_2O .

Наличие достаточно сильного взаимодействия между молекулами ТМДЭТА и воды было подтверждено ранее результатами исследования коэффициентов активности γ и парциальных молярных энергий Гиббса \bar{g}_2^E [5] в интересующей нас системе при различных температурах. Причем, по оценке авторов [5], гидрофобная составляющая играет доминирующую роль в процессе гидратации как ТМДЭТА, так и ГМТА.

Для получения данных о $E_{p,2}^0$ функция $V_2^0 - T$ была аппроксимирована уравнением первого порядка [2]:

$$V_2^0(T) = V_2^0(T^*) + E_{p,2}^0(T - \theta), \quad (5)$$



где $\theta = 298,15 \text{ K}$ – температура *сравнения* (средневзвешенная). Из уравнения (5) следует, что $(\partial V_2^0 / \partial(T - \theta))_p = E_{p,2}^0$. Учитывая это, независимые от температуры значения $E_{p,2}^0(\theta)$ для ТМДЭТА в обычной и тяжелой воде составили $(0,063 \pm 0,002) \cdot 10^{-6}$ и $(0,068 \pm 0,002) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ соответственно. Полученные ранее [2] соответствующие значения $E_{p,2}^0(\theta)$ для ГМТА в H_2O и D_2O равны $(0,071 \pm 0,001) \cdot 10^{-6}$ и $(0,088 \pm 0,005) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Из сравнения величин $E_{p,2}^0$ следует, что гидратный комплекс, образованный ТМДЭТА, термически более устойчив, чем в случае растворенного в воде ГМТА. Ситуация, при которой $E_{p,2}^0(\text{D}_2\text{O}) > E_{p,2}^0(\text{H}_2\text{O})$, возникает в результате более значительного объемного расширения пространственной сетки D-связей [2, 18]. При этом, если $\delta E_{p,2}^0(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ для ГМТА имеет достаточно высокое значение, близкое к $0,02 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ {или $\sim 20\%$ от $E_{p,2}^0(\text{D}_2\text{O})$ }, то соответствующий ИЭ для ТМДЕТА составляет лишь на одну треть от этого. Относительная сопоставимость $E_{p,2}^0(\text{H}_2\text{O})$ и $E_{p,2}^0(\text{D}_2\text{O})$ в последнем случае свидетельствует о приблизительно одинаковом влиянии температуры на структурные упаковки гидратных комплексов, образованных за счет H- и D-связей. Однако это может быть обусловлено и взаимной компенсацией термически индуцированных вкладов в объемно-изотопный эффект.

Особое значение для анализа функций $E_{p,2}^0 - T$ и $\delta E_{p,2}^0 - T$, полученных в данной работе, имеет применение известного термодинамического соотношения, предложенного Хеплером [23], в соответствии с которым при учете уравнения (5):

$$\left(\partial C_{p,2} / \partial p\right)_T = -T \left(\partial E_{p,2}^0 / \partial(T - \theta)\right)_p, \quad (6)$$

где $C_{p,2}$ – стандартная (парциальная при бесконечном разбавлении) молярная изобарная теплоемкость растворенного вещества.

В соответствии с указанным подходом растворенные вещества, «разрушающие структуру» и «образующие структуру», должны иметь соответственно отрицательные и положительные производные $E_{p,2}^0$ и $\delta E_{p,2}^0$ по температуре. В случае, когда $(\partial E_{p,2}^0 / \partial(T - \theta)) \approx 0$ (в пределах ошибки определения), это может служить «показателем» того, что ни один из упомянутых выше эффектов не играет доминирующей роли в бесконечно разбавленном растворе ТМДЭТА. Отсюда вытекает вывод, что гидрофобные и гидрофильные эффекты играют одинаково заметную роль в процессе гидратации ТМДЭТА. В то же время умозаключения, сделанные только на основе «критерия Хеплера» или иной объемной характеристики растворенного вещества (включая соответствующие ИЭ), не представляются однозначными, поскольку зависят от степени чувствительности выбранного свойства к дальнедействующим эффектам в изучаемой водной среде [2, 13]. Следовательно, необходимо в качестве дополнения рассматривать другие подходы, что мы и попытались сделать ниже, используя выражения ТМЧ [24].

Очевидно, что возможности использования ТМЧ для анализа объемных эффектов в таких сильноассоциированных (через водородные связи) жидкостях, как водные растворы, весьма ограничены [7, 9, 24]. Однако некоторых трудностей можно избежать, если объемные свойства растворенного вещества исследовать совместно в H_2O и D_2O . Полученные при этом ИЭ дают полезную информацию о зависящих от структуры особенностях взаимодействия растворенного вещества с растворителем [7].



Подобно молярной энтальпии сольватации $\Delta_{\text{solV}}H_2^0$ [7, 9], значение V_2^0 в рамках ТМЧ может быть представлено в виде двух основных составляющих: объема, связанного с образованием полости \bar{V}_{cav} и объемного вклада от взаимодействия растворенного вещества с растворителем \bar{V}_{int} [13]:

$$V_2^0 = \bar{V}_{\text{cav}} + \bar{V}_{\text{int}} + \beta_{T,1}RT, \quad (7)$$

где *корректирующий* член $\beta_{T,1}RT$ отвечает изменению стандартного состояния между газом и раствором (R - газовая постоянная, а $\beta_{T,1}$ - коэффициент изотермической сжимаемости изотополога воды [20]).

Объемный вклад \bar{V}_{cav} в V_2^0 обычно определяется по выражению [13]:

$$\bar{V}_{\text{cav}} = \beta_{T,1}RT[y/(1-y) + 3yz(1+z)/(1-y)^2 + 9y^2z^2/(1-y)^3] + \pi N_A d_2^3/6, \quad (8)$$

где $y = \pi N_A d_1^3/(6V_1)$ - коэффициент упаковки молекул растворителя (H_2O или D_2O), d_1 и d_2 - «диаметры масштабированных сфер» для молекул обоих компонентов раствора, $z = d_2/d_1$, а V_1 - молярный объем растворителя. Значение $d_2 = 8,35 \cdot 10^{-10}$ м для ТМДЭТА было заимствовано из наших предыдущих работ [7, 13]. То же самое касается и величины d_2 (ГМТА), равной $7,28 \cdot 10^{-10}$ м. При этом постулировалось, что значения d_2 не зависят от выбранной температуры. В свою очередь, значения d_1 , оцененные для Н/Д-изотопологов воды как зависящие от температуры диаметры *твердых сфер* [7], сведены в таблицу 4 вместе со значениями V_1 и $\beta_{T,1}$, заимствованными из работы Келла [20].

Таблица 4. Параметры уравнения (8) для вычисления $\bar{V}_{\text{cav}} / (\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1})$ для жидких бинарных систем $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ТМДЕТА (НМТА)}\}$ и $\{\text{D}_2\text{O} + \text{ТМДЕТА (НМТА)}\}$ при различных температурах $T (\pm 0.01 \text{ K})$ и $p \approx 0.1 \text{ МПа}$

T, K	$10^6 V_1, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$		$10^{11} \beta_{T,1}^*, \text{ Па}^{-1}$		$10^{10} d_1, \text{ м}^c$	
	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O
278,15	18,016	18,114	49,28	51,55	2,724	2,716
288,15	18,031	18,110	46,78	48,42	2,730	2,723
298,15	18,069	18,134	45,24	46,48	2,733	2,727
308,15	18,123	18,178	44,42	45,38	2,731	2,726
318,15	18,193	18,241	44,15	44,90	2,729	2,725

В таблице 5 приведены данные о зависящих от температуры значениях \bar{V}_{cav} и \bar{V}_{int} , рассчитанных для каждого из растворенных в H_2O и D_2O адамантанов.

Таблица 5. Объемные составляющие V_2^0 , вычисленные по уравнениям (7) и (8), для растворов ТМДЭТА и ГМТА в обычной и тяжелой воде при различных температурах $T (\pm 0.01 \text{ K})$ и $p \approx 0.1 \text{ МПа}$

T, K	Тетраэтилендиэтилететрамин				Гексаметилентетрамин [2]			
	$10^6 \bar{V}_{\text{cav}}, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$		$-10^6 \bar{V}_{\text{int}}, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$		$10^6 \bar{V}_{\text{cav}}, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$		$-10^6 \bar{V}_{\text{int}}, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	
	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O
278,15	264,98	265,71	128,71	129,33	184,68	185,26	76,94	77,92
288,15	264,67	264,98	127,73	127,86	184,44	184,68	75,81	76,12
298,15	264,83	264,93	127,30	127,10	184,57	184,65	75,20	75,17
308,15	264,90	264,89	126,74	126,42	184,62	184,62	74,61	74,37
318,15	265,67	265,60	126,89	126,49	185,22	185,17	74,68	74,27



Анализ данных таблицы 5 показывает, что значения \bar{V}_{cav} положительны и более чем в два раза превышают (по абсолютной величине) отрицательные значения \bar{V}_{int} , поскольку $V_2^0 \ll \bar{V}_{\text{cav}}$. Как и в случае V_2^0 , «объем полости» увеличивается с размером молекулы растворенного аминала. Однако, в отличие от резкого возрастания \bar{H}_{cav} при тепловом расширении структуры растворенного вещества [7], температурные зависимости \bar{V}_{cav} как для ТМДЭТА, так и для ГМТА имеют характерные особенности. Так, изменения $\bar{V}_{\text{cav}}(T)$ в целом не превышают $\sim 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ в исследованном температурном интервале. При этом зависимости \bar{V}_{cav} от T для обоих адаманзанов имеют слабо выраженный минимум вблизи $T \approx 290 \text{ К}$ в H_2O , смещающийся в сторону более высоких температур до $T = 308 \text{ К}$ в D_2O , где имеет место инверсия знака ИЭ в $\bar{V}_{\text{cav}}(T)$ с отрицательного на положительный. То же самое происходит и со значениями \bar{V}_{int} при более высоких температурах (см. табл. 5).

Столь нетривиальное поведение функций $\bar{V}_{\text{cav}} - T$ очевидно связано с отмеченными выше различиями в свойствах обычной и тяжелой воды и, следовательно, в способности клеткообразных молекул растворенного вещества встраиваться в исходную структурную матрицу каждого из сравниваемых растворителей. Одной из возможных причин здесь может быть более выраженная способность молекул тяжелой воды к образованию водородно-связанного сольватного комплекса с молекулой ТМДЭТА (ГТМА) [6, 7]. Другой причиной может являться «изотопный сдвиг» по шкале температур между областями аномальных изменений в V_1 и $\beta_{T,1}$, а также d_1 для жидких H_2O и D_2O (см. табл. 5). Поскольку эти величины напрямую связаны с пространственным распределением молекул H_2O и D_2O в структурной упаковке каждой из сольватирующих сред, такое объяснение представляется вполне разумным. Согласно нашим предыдущим выводам [7], это также согласуется с тем, что значения $\bar{H}_{\text{cav}}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$, которые возрастают по величине при переходе от ГМТА к ТМДЭТА, для обоих адаманзанов отрицательны.

Подобно \bar{H}_{int} [7, 9, 10], отрицательный знак у \bar{V}_{int} (см. табл. 5) означает, что взаимодействия ТМДЭТА - $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ и ГМТА - $\text{H}_2\text{O}(\text{D}_2\text{O})$ в целом более сильные, чем взаимодействия между молекулами изотополога воды. Это является причиной роста структурированности водного окружения каждого из растворенных веществ. Тенденция изменения \bar{V}_{int} при замене ГМТА на ТМДЭТА подтверждает сделанные нами выше выводы о более выраженном межмолекулярном взаимодействии в гидратокомплексе, содержащем более разветвленный адаманзан. Основную роль в увеличении структурированности растворителя (H_2O или D_2O) вокруг ТМДЭТА, по-видимому, играет эффект гидрофобной гидратации [5, 7-9], поскольку различие между двумя сравниваемыми адаманзанами состоит в двух дополнительных группах $>\text{CH}_2$ в молекуле клеткоподобного типа (см. рис. 1).

Учитывая структурно-зависимый характер термодинамических (как упаковочных, так и энергетических) характеристик процесса сольватации [18, 25] можно предположить наличие очевидной взаимосвязи между ИЭ в \bar{V}_{cav} и \bar{H}_{cav} , а также \bar{V}_{int} и \bar{H}_{int} для ТМДЕТА или НМТА, растворенного в воде. Безусловно, «картина эволюции» каждой из таких функций будет заметно меняться при переходе от одной температуры к другой. Соответствующие корреляции представлены на рис. 4, а, б.

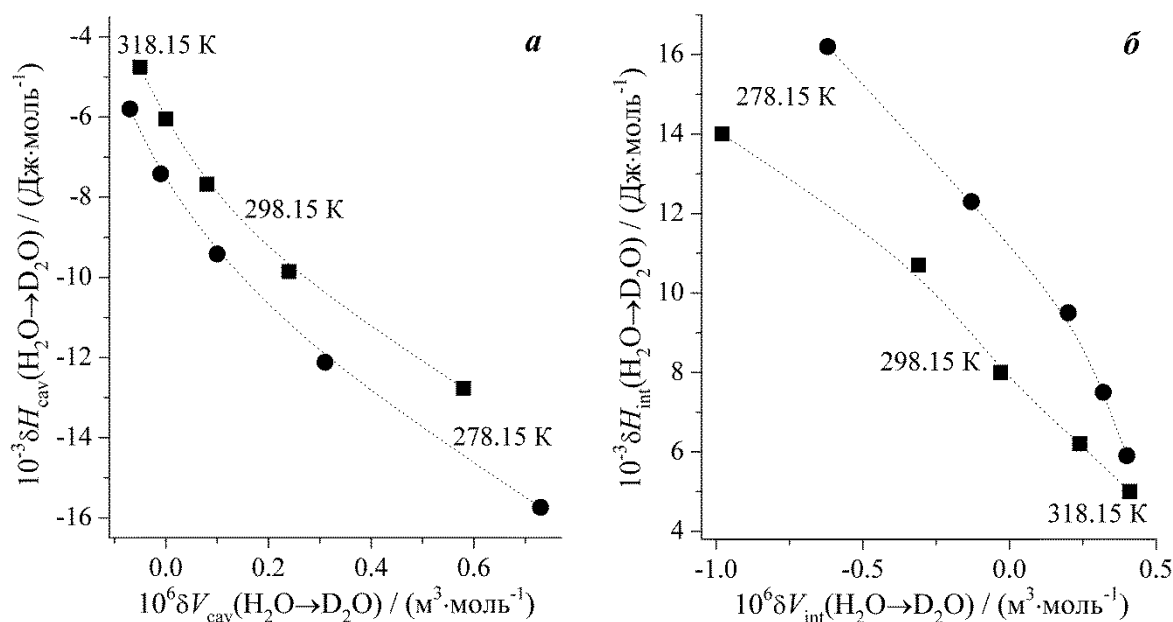


Рис. 4. Взаимосвязь между объемными и энтальпийными изотопными эффектами в ТМЧ-вкладах от образования полости (а) и взаимодействия растворенное вещество-растворитель (б) для водных растворов ТМДЭТА(●) и ГМТА (■) в исследованной области температур. Ошибка в оценке отображаемого значения соответствует размеру заполненного символа

Представленные на рис. 4, а результаты показывают, что влияние $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ -изотопного замещения в растворителе на тенденции изменения функции $\bar{H}_{cav}(T) - \bar{V}_{cav}(T)$ в большей степени проявляется в случае раствора ТМДЭТА в воде и при более низких температурах. Несколько иная ситуация имеет место в случае сравнения корреляционных зависимостей между $\delta \bar{H}_{int}(T)$ и $\delta \bar{V}_{int}(T)$. В отличие от температурных зависимостей $\delta \bar{H}_{int}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ (см. рис. 4, б), диапазон изменения соответствующего объемно-изотопного эффект а сужается при замене ГМТА на ТМДЭТА. Мы полагаем, что это связано с перераспределением вкладов в термодинамические эффекты взаимодействия при дейтерировании молекул воды. Как мы отмечали выше, причиной тому, в первую очередь, может быть усиление гидрофобных эффектов за счет более прочных связей $\text{D} \cdots \text{O} \cdots \text{D}$ [2, 7, 10, 18]. Согласно выводам [7], данное обстоятельство, во многом объясняет тот факт, что значения $\delta \bar{H}_{int}(T)$ положительны и возрастают при переходе как к алмазану с более объемной молекулой, так и к более низким температурам (см. рис. 4, б). В свою очередь, относительный вклад $\text{N} \cdots \text{H}(\text{D}) \cdots \text{O}$ -связи в процесс структурообразования, по-видимому, выше в водном растворе ГМТА вследствие упаковочно-стерических особенностей процесса гидратации этого алмазана [2, 10, 26].

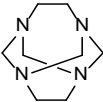
Отмеченный факт более выраженных объемных изменений, индуцированных $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ -изотопным замещением при взаимодействии ГМТА с водной средой, соответствует способности этого растворенного вещества взаимодействовать с молекулами растворителя посредством водородных связей. Промотированная указанным замещением разница в $\delta \bar{V}_{int}$ между сравниваемыми соединениями аминального типа с повышением температуры становится все менее отчетливой и практически исчезает при $T = 318,15 \text{ K}$ (см. рис. 4, б).



Экспериментальная часть

Очищенный кристаллический образец ТМДЭТА (табл. 6) был осушен при $T = 323$ К в вакуумированном шкафу в течение двух суток, а затем был измельчен. Полученный порошок хранился в светонепроницаемом вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Температура плавления образца, определенная с помощью капиллярного устройства Sanyo Gallenkamp, была (456.0 ± 0.5) К. Литературные данные: (455.7 ± 0.5) К [7] и (456.5 ± 0.5) К [27].

Таблица 6. Происхождение и чистота исследованного образца ТМДЭТА

Характеристика	Растворенное вещество (в индивидуальном кристаллическом состоянии)
Структура, молекулярная брутто-формула и молярная масса M_2 , g·mol ⁻¹	 $C_8H_{16}N_4$; $M_2 = 168.2420$
Reg. № CAS	51-46-7
Название по ИЮПАК	1,3,6,8-Тетраазатрицикло[4.4.1.1 ^{3,8}]додекан
Источник получения	Оригинальный синтез [7, 13, 28], выполненный одним из нас (В.В. Барановым)
Исходная чистота в молярных долях (м.д.)	≥ 0.98 (после синтеза)
Метод очистки	Двойная перекристаллизация из этанола (Fluka: puriss) с последующей стадией промывания охлажденным диэтиловым эфиром (Fluka: ACSreagent) [2, 7, 13]
Конечная чистота в молярных долях (м.д.)	≥ 0.996 (с содержанием остаточной воды < 0.0001 м.д. по методу Карла Фишера)
Метод анализа	Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

Аутентичность подготовленного для экспериментов препарата ТМДЭТА была также охарактеризована посредством измерения его ЯМР-¹H и ЯМР-¹³C спектров в ДМСО-*d*₆ (относительно тетраметилсилана) при $T = (300 \pm 1)$ К с использованием спектрометров Bruker AM (Германия) с частотой 300 и 125 МГц, соответственно. Результаты наших ЯМР-спектроскопических экспериментов были сопоставлены с имеющимися в других источниках. Полученные ¹H-химсдвиги, δ /м.д., составившие 3,78 (с, 8Н, 4СН₂) и 3,09 (с, 8Н, 4СН₂), достаточно хорошо согласуются с литературными данными: 3,98 (с, 8Н) и 3,26 (с, 8Н) [28] и 3,89 (с, 8Н) и 3,17 (с, 8Н) [29]. ЯМР-¹³C спектр, отвечавший значениям δ /м.д. = 58,12 (СН₂) и 73,19 (СН₂), также вполне удовлетворительно согласуется с аналогичными данными из работ [28, 29]: 58,57 и 73,74 [28], и 58,58 и 73,54 соответственно. Некоторые расхождения между полученными нами и другими значениями δ , по-видимому, связаны с особенностями методики ЯМР-измерений. Для получения надежных количественных результатов в наших экспериментах было предусмотрено достаточное время между ЯМР-сканированиями.

Вода природного изотопного состава перед экспериментами была деионизирована и дважды перегнана до удельной электропроводности $\kappa = 1,3 \cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹. Тяжелая вода (Chemical Lines, Россия) с содержанием D₂O = $(99,93 \pm 0,02)\%$ мас. и $\kappa = 3,0 \cdot 10^{-6}$ См·см⁻¹ (данные производителя) использовалась как таковая. Содержание дейтерия в образце D₂O контролировали по простой аддитивной схеме, основанной на сравнении



экспериментально полученных данных по плотности с таковыми для абсолютно дейтерозамещенной тяжелой воды при различных температурах [20]. Содержание остаточной H_2O в тяжелой воде учитывалось при расчете молярной массы $M_1(\text{D}_2\text{O})$ в процессе приготовления H/D-изотопно-различающихся водных растворов ТМДЭТА.

Растворы ТМДЭТА в H_2O и в D_2O необходимого состава готовили взвешиванием с погрешностью $5 \cdot 10^{-5}$ г на аналитических весах AND GH-202 (Япония). Для этих целей использовались герметичные стеклянные колбы (объемом ~ 40 см³) и сухой прозрачный перчаточный бокс.

Плотности растворов ρ_s измеряли с помощью денсиметра Anton Paar DMA 5000 M (Австрия), снабженного колеблющейся U-образной трубкой (из стекла «пирекс») с объемом ~ 2 см³. Температура в измерительной ячейке поддерживалась постоянной до 0,01 К. Все денситометрические эксперименты проводили при атмосферном давлении $p = (99,6 \pm 0,8)$ кПа. Процедуры проведения эксперимента и калибровки подробно описаны в других источниках [2, 13, 15, 18]. Все измерения плотности проводились в *изоплечном* режиме, основанном на сканировании по всем температурам конкретного раствора, заполнившего денсиметрическую ячейку, с повторением сканирования следующего раствора. Качество «местной» воды, применяемой в экспериментах, систематически проверяли путем сравнения ее плотности с эталоном плотности «Сверхчистая вода» (от компании Anton Paar). При пятикратном измерении значения $\rho_s(m_{\text{aq}})$ воспроизводились с точностью до 0,005 кг·м⁻³. Погрешность измерения, обусловленная наличием в компонентах раствора микропримесей, оценивалась как менее 0,01 кг·м⁻³. То же самое относилось и к влиянию неопределенностей при получении нужной концентрации растворенного вещества. Таким образом, с учетом влияния всех возможных факторов общая погрешность измерения ρ_s не превышала 0,03 кг·м⁻³, что в целом не противоречит рекомендациям [30] по использованию аналогичной установки для денсиметрических экспериментов.

Выводы

Основная цель настоящего исследования заключалась в получении дополнительной информации об объемных характеристиках ТМДЭТА (тетраметилдиэтилететрамина) или препарата *теотропин* как растворенного в тяжелой (D_2O) воде вещества с использованием результатов прецизионного измерения плотности указанных растворов и ранее полученных соответствующих данных для системы ($\text{H}_2\text{O} + \text{ТМДЭТА}$) в тех же условиях. Установлено, что, как и в случае ГМТА (гексаметилтетрамина) или *уротропина* – растворенного вещества адамантанового типа с аналогичной аминальной (клеткоподобной) молекулярной структурой $-\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$, изотопное замещение в растворителе оказывает незначительное влияние на стандартный молярный объем ТМДЭТА в воде. В отличие от инверсии знака (с отрицательного на положительный) в объемно-изотопном эффекте (ИЭ) для ГМТА в воде при $T \approx 290$ К, ИЭ для ТМДЭТА оказался положительным и возрастающим с ростом температуры. Эта необычная ситуация не отвечает обычному поведению преимущественно гидрофобного растворенного вещества,



молекулы которого образуют гидратные комплексы в D_2O , как правило, меньшего объема, чем в обычной воде. В свою очередь, изотопные различия в стандартном молярном объеме сравниваемых аминал-содержащих водных систем практически исчезают вблизи $T = 318$ К.

Эффект разрыхления молекулярной упаковки образующегося в D_2O сольватного комплекса ТМДЭТА пока не нашел разумного объяснения. Очевидно, это связано с особенностями как образования более прочных гетерокомпонентных D-связей, так и реорганизации растворителя вокруг более объемных гидрофобных молекул ТМДЭТА. В свою очередь, факт образования более плотной водной структуры вокруг молекул ТМДЭТА, по сравнению с таковой около молекул ГМТА, соответствует тенденции изменения энтальпийных эффектов, индуцированных взаимодействием растворенного вещества с растворителем в рамках теории масштабных частиц (ТМЧ). А именно, это может быть связано с усилением взаимодействия растворяемого вещества с растворителем, которое в целом более выражено в среде D_2O . Результаты анализа вкладов в стандартный молярный объем в рамках ТМЧ позволяют предположить, что структурная матрица D_2O лучше приспособлена для включения в нее более объемной молекулы ТМДЭТА, чем это имеет место в случае молекулы размещения ГМТА. В свою очередь, за счет перераспределения между гидрофильной и гидрофобной составляющими объемного эффекта сольватации при дейтерировании молекул воды структурные превращения, вызванные взаимодействием ГМТА с водной средой, по-видимому, более выражены.

Наиболее интересным представляется тот факт, что ИЭ в объемном ТМЧ-вкладе от взаимодействия растворенного вещества с растворителем претерпевают инверсию знака с отрицательного на положительный вблизи $T = 298$ К в случае ГМТА и при более высокой температуре для ТМДЭТА. Данный факт, вероятно указывающий на диапазон температур, в котором водородно-связанные агрегаты состава ГМТА·6 H_2O (или ГМТА·6 D_2O) теряют свою устойчивость, ставит под сомнение существование подобного рода агрегатов кластерного типа в водных растворах ТМДЭТА как более гидрофобного аминального растворенного вещества (по крайней мере, при выбранных температурах). К сожалению, альтернативная информация о наличии в водном растворе ТМДЭТА структурно-упорядоченных устойчивых агрегатов (сольватов) в настоящее время отсутствует.

Кроме этого, одним из основных нерешенных остается вопрос о том, действительно ли ТМДЭТА ведет себя как преимущественно гидрофобное растворенное вещество, которое способно образовывать и прочные водородные связи с водой, и как последние соотносятся со связями, образующимися в водных растворах ГМТА? Для подтверждения некоторых наших умозаключений была бы весьма полезна дополнительная информация экспериментального и теоретического толка о структурном состоянии ТМДЭТА (как гидратированного вещества) в водной среде. Отсюда, наше дальнейшее исследование будет направлено на получение зависящих от температуры данных об энтальпиях разбавления растворов ТМДЭТА и ГМТА в H_2O и D_2O с последующей оценкой энтальпийных коэффициентов парного взаимодействия растворенное вещество – растворенное вещество.



Список источников

1. **Zwier J.M., Brouwer A.M., Buma W.J., Troisi A., Zerbetto F.** Structure and photophysics of an old, new molecule: 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1(3,8)]dodecane // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 149-158. DOI: 10.1021/ja016971b.
2. **Ivanov E.V.** Temperature-dependent standard volumetric properties of hexamethylenetetramine in ordinary and deuterated water: A study resolving debatable issues being commented in the [Journal of Molecular Liquids, 248 (2017) 48-52] // *J. Mol. Liq.* 2018. Vol. 272. P. 218-225. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.09.046.
3. **Васильев Д.А., Хайруллин И.Н., Золотухин С.Н., Феоктистова Н.А., Курьянова Н.Х.** Изучение бактерицидного и бактериостатического действия теотропина на микроорганизмы различной морфологической структуры // *Вестник Ульяновской гос. сельскохозяй. академии.* 2011. Т. 1, вып. 13. С. 75-78.
4. **Балышева В.И., Нестеров Е.А., Луницин А.В., Живодеров С.П., Горшкова Т.Ф., Лаптева О.Г., Балышев В.М., Колбасов Д.В.** Эффективность трехвалентной инактивированной вакцины против катаральной лихорадки крупного рогатого скота и мелких жвачных животных // *Доклады Рос. акад. сельскохоз. наук.* 2013. Т. 39, вып 4. С. 49-51.
5. **Blanco L.H., Dávila M.T.** Osmotic and activity coefficients of two macrocyclic amins in aqueous solution at 288.15, 293.15, 298.15 and 303.15 K // *Fluid Phase Equil.* 2010. Vol. 293. P. 237-241. DOI: 10.1016/j.fluid.2010.03.012.
6. **Romero C.M., Mesa H.J.** Effect of temperature on the partial molar volumes and viscosities of two macrocyclic amins in water and deuterium oxide // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 242. P. 244-248. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.06.101.
7. **Ivanov E.V., Batov D.V., Lebedeva E.Yu., Baranov V.V.** Some interaction-related thermodynamic properties of aqueous tetramethylenediethylenetetramine (drug *teotropine*) solutions: Effect of the solvent H/D isotope substitution and temperature // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 326. P. 115274/1-115274/8. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115274.
8. **Blanco L.H., Sanabria N.R.** Solubility of 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane (TATD) in water at temperatures between 275 K and 303 K // *J. Chem. Eng. Data.* 2007. Vol. 52. P. 2288-2290. DOI: 10.1021/je700304z.
9. **Salamanca Y.P., Blanco L.H., Vargas E.F.** Enthalpies of solution of 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane in aqueous solution as a function of concentration and temperature // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. Vol. 114. P. 451-455. DOI: 10.1007/s10973-012-2870-9.
10. **Ivanov E.V., Batov D.V.** Unusual behavior of temperature-dependent solvent H/D isotope effects in the enthalpy and heat capacity of hexamethylenetetramine (*urotropine*) hydration // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 285. P. 508-514. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.104.
11. **Soper A.K., Benmore C.J.** Quantum differences between heavy and light water // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. 065502/1-065502/4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.065502.
12. **Ivanov E.V.** Some comments on the paper "Effect of temperature on the partial molar volumes and viscosities of two macrocyclic amins in water and deuterium oxide" by Carmen M. Romero and Holman J. Mesa [Journal of Molecular Liquids, 242 (2017) 244-248] // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 248. P. 48-52. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.09.125 (and references therein).
13. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Y., Baranov V.V., Kravchenko A.N.** Volume properties of tetramethylenediethylenetetramine (pharmaceutical *teotropine*) in aqueous solutions between 278.15 and 318.15 K // *J. Mol. Liq.* 2022. Vol. 174. P. 106-860/1-106860/6. DOI: 10.1016/j.jct.2022.106860.
14. **Ansari M.S., Hafiz-ur-Rehman.** Aquamolality: a useful concentration unit // *Phys. Chem. Liq.: Int. J.* 2011. Vol. 49. P. 743-745. DOI: 10.1080/00319104.2010.509723.
15. **Абросимов В.К., Иванов Е.В.** Денсиметрия растворов // *Теоретические и экспериментальные методы химии растворов.* М.: Проспект, 2011. С. 425-463.
16. **Иванов Е.В.** Понятие сольвомолярности как этап в развитии представлений о структурно-термодинамических характеристиках растворов: к юбилейным датам со дня рождения Г.А. Крестова и создания носящего его имя Института химии растворов РАН // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т.1, вып. 64. С. 6-15. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6461 (and references therein).



17. **Wüzbürger S., Sartorio R., Guarino G., Nisi M.** Volumetric properties of aqueous solutions of polyols between 0.5 and 25 °C // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1988. Vol. 84. P. 2279-2287. DOI: 10.1039/F19888402279.
18. **Ivanov E.V., Lebedeva E.Yu., Petrovskaya S.G., Baranov V.V., Kravchenko A.N., Ivanova N.G.** Volume-related interaction parameters for dilute solutions of *Mebicaret* (2,4-dimethyl-6,8-diethylglycoluril) in normal and heavy water between 278.15 K and 318.15 K // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 242. P. 160-167. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.07.003 (and references therein).
19. **Mak T.C.W.** Hexamethylenetetramine hexahydrate: a new type of clathrate hydrate // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43. P. 2799-2805. DOI: 10.1063/1.1697212.
20. **Kell G.S.** Effect of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1977. Vol. 6, pp. 1109-1131. DOI: 10.1063/1.555561.
21. **Lepori L., Gianni P.** Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solvents in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach // *J. Solution Chem.* 2000. Vol. 29. P. 405-447. DOI: 10.1023/A:1005150616038.
22. **Кузьмин В.С., Кацер С.Б.** Метод расчета ван-дер-ваальсовских объемов органических молекул // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1992. № 4. С. 922-931.
23. **Hepler L.G.** Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions // *Can. J. Chem.* 1969. Vol. 47. P. 4613-4617. DOI: 10.1139/v69-762.
24. **Pierotti R.A.** A scaled particle theory of aqueous and nonaqueous solutions // *Chem. Rev.* 1976. Vol. 76. P. 717-726. DOI: 10.1021/cr60304a002.
25. **Ivanov E.V.** Thermodynamic interrelation between excess limiting partial molar characteristics of a liquid nonelectrolyte // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. Vol. 47. P. 437-440. DOI: 10.1016/j.jct.2011.11.018.
26. **Маленков Г.Г., Торяник А.И.** Исследование молекулярной структуры водных растворов гексаметилентетрамина // *Журн. структ. химии.* 1976. Т. 17, вып. 1. С. 58-62.
27. **Кузнецов А.И., Шуккур А.Х., Камара К.** Синтез 4,5-дигидро-1,6:3,8-диметано-1,3,6,8-бензотетразецина // *Изв. РАН. Сер. химическая.* 2008. № 7. С. 1544-1546.
28. **Peori M.B., Vaughan K., Hooper D.** Synthesis and characterization of novel *bis*-triazenes: 3,8-di[2-aryl-1-azanyl]-1,3,6,8-tetraazabicyclo[4.4.1]undecanes and 1,3-di-2-[(4-methoxyphenyl)-1-diazenyl]imidazolidine. The reaction of diazonium ions with ethylenediamine/formaldehyde mixtures // *J. Org. Chem.* 1998. Vol. 63. P. 7437-7444. DOI: 10.1021/jo981276g.
29. **Clavijo J.A., Blanco L.H.** Effect of two macrocyclic aminals on the temperature of maximum density of water // *J. Solution Chem.* 2012. Vol. 41. P. 680-689. DOI: 10.1007/s10953-011-9736-9.
30. **Wagner Z., Bendová M., Rotrekl J., Sýkorová A., Čanji M., Parmar N.** Density and sound velocity measurement by an Anton Paar DSA 5000 density meter: Precision and long-time stability // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 329. 155547/-155547/17. DOI:10.1016/j.molliq.2021.115547.

Поступила в редакцию 13.02.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 21.03.2023



Научная статья

УДК 544.144.4:544.342

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_25

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРА ГОМОГЕННОЙ СИСТЕМЫ Fe(II) – Fe(III) – ГЛИЦИН – Na(H)ClO₄ – H₂O НА СОСТАВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ КОМПЛЕКСОВ

М. Рахимова, Э. Ф. Файзуллозода, Дж. А. Давлатшоева, Г. Б. Эшова

Мубашира Рахимова, д-р хим. наук, профессор; Эркин Файзулло Файзуллозода, канд. хим. наук, доцент; Джахонгул Асанхоновна Давлатшоева, канд. хим. наук, доцент; Гулрухсор Бобоназаровна Эшова, канд. хим. наук, ст. преп.

Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан, muboshira09@mail.ru.

Ключевые слова:

железо (II), железо (III), глицин, комплексы, константа образования, ионная сила, метод окредметрия, окислительная функция

Аннотация: Методом окислительного потенциала Кларка-Никольского изучены процессы комплексообразования в системе Fe(II) – Fe(III) – глицин – Na(H)ClO₄ – H₂O при температуре 308.16 К, ионной силе раствора 0,75(Na(H)ClO₄), C_{Fe(III)} = C_{Fe(II)} = 1·10⁻³ и C_{Gly} = 3·10⁻³ моль/л в интервале рН 0.5–8.5. Получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы от концентрационных параметров: рН, рC_{Fe(III)}, рC_{Fe(II)}, рC_L. Показано, что в изученной системе формируются координационные соединения **Fe(III)** состава: [FeHL(H₂O)₅]³⁺, [Fe(HL)₂(H₂O)₄]³⁺, [Fe₂(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺, [Fe^{III}Fe^{II}(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]³⁺, а также **Fe(II)**: [Fe(HL)(H₂O)₅]²⁺, [Fe(HL)(OH)((H₂O)₄]⁺, [Fe^IFe^{III}(HL)₂(OH)₂(H₂O)₈]³⁺. Для расчета констант образования комплексов использован метод последовательного приближения теоретической и экспериментальной окислительной функций с применением программы Excel.

Для цитирования:

Рахимова М., Файзуллозода Э.Ф., Давлатшоева Дж.А., Эшова Г.Б. Влияние концентрационных параметров раствора гомогенной системы Fe(II) – Fe(III) – глицин – Na(H)ClO₄ – H₂O на состав образующихся комплексов // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 4. С. 15-21. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

Глицин является бидентатным биологически активным лигандом. Он может координировать по амино- и карбоксильной группам, формировать при этом с ионами металлов гомоядерные, биядерные и гетероядерные комплексы [1].

Изучение протолитических свойств глицина в экспериментальных условиях образования координационных соединений и построение диаграммы распределения ионных форм аминокислоты показывают, что катионная форма глицина (NH₃CH₂COOH)⁺ присутствует в растворе лишь в смеси с биполярным ионом (NH₃CH₂COO)[±] при любом



значении $pH < 4.0$, в области $pH > 4.0$ он существует в виде цвитер-иона, а при $pH > 9.0$ – в виде аниона $(NH_2CH_2COO)^-$ [2].

Методом потенциометрии при ионной силе раствора 0.01 моль/л и при высоких значениях pH показано формирование комплексов состава $[FeL]^+$ и $[FeL_2]^0$, где L^- – глицинат-ион [3]. Рассчитаны ступенчатые константы нестойкости равные $5.0 \cdot 10^{-5}$ и $3.0 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

В работе [4] для системы $Fe^{II}-Fe^{III}-Gly$ при ионной силе 0.5 моль/л и в широком интервале $pH = 1.4-10.6$, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{Gly} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л показано образование глицинатных комплексов железа (II): $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$ ($\lg\beta = -0.70 \pm 0.04$), $[FeL(H_2O)_4]^+$ ($\lg\beta = 6.00 \pm 0.02$), $[Fe_2(L)_4(OH)_2(H_2O)_6]^{2-}$ ($\lg\beta = 3.98 \pm 0.02$), $[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$ ($\lg\beta = -9.50 \pm 0.03$), а также железа (III): $[FeOH]^{2+}$ ($\lg\beta = -2.70 \pm 0.02$), $[FeHL]^{3+}$ ($\lg\beta = 1.00 \pm 0.04$), $[Fe(HL)_2]^{3+}$ ($\lg\beta = 0.70 \pm 0.04$), $[Fe(HL)_2OH]^{2+}$ ($\lg\beta = 1.20 \pm 0.03$), $[Fe_3L_6(OH)_2]^+$ ($\lg\beta = 42.00 \pm 0.02$), $[Fe_2L_4(OH)_2]^0$ ($\lg\beta = 3.28 \pm 0.02$), $[Fe(OH)_2]^+$ ($\lg\beta = -4.59 \pm 0.04$).

При ионной силе 1.0 моль/л и температуре 298 К показано образование глицинатных комплексов трехвалентного железа с цвитер-ионом состава: $[Fe(HL^\pm)]^{3+}$ ($\lg\beta = 1.47$), $[Fe(HL^\pm)_2]^{3+}$ ($\lg\beta = 3.49$), $[Fe(HL^\pm)A]^{2+}$ ($\lg\beta = 0.32$) [5].

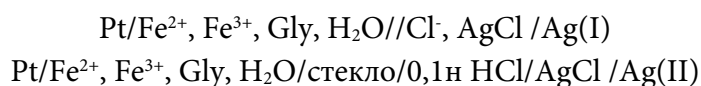
Целью настоящей работы является изучение процессов комплексообразования в системе $Fe(II) - Fe(III) -$ глицин – $Na(H)ClO_4 - H_2O$ при температуре 308.16 К и ионной силе раствора $I = 0.75$ моль/л.

Экспериментальная часть

Для изучения процессов образования глицинатных комплексов железа (II) и железа (III) был использован метод окислительного потенциала Кларка–Никольского [6-8]. При проведении экспериментов использовались перхлораты железа (III) и железа (II), исходные концентрации которых определялись трилонометрическим и бихроматометрическим методами соответственно [9, 10]. Концентрация исходной эквимолекулярной смеси перхлоратов железа (II) и железа (III) уточнялась бихроматометрическим методом путём восстановления железа (III) до железа (II) с помощью редуктора Джонсона [11]. Концентрация $NaClO_4$ предварительно очищенной перекристаллизацией определялась весовым методом [12]. Хлорная кислота $HClO_4$ марки «х.ч.» использовалась без предварительной очистки. Концентрация гидроксида натрия определялась методом прямого титрования 0.1 М раствором соляной кислоты HCl из фиксонала [13].

Согласно методу оксидометрии [6-8] необходимо получение экспериментальных зависимостей электродвижущей силы (E , mV) от следующих концентрационных переменных: $pH(-\lg h)$, $pC_{Fe(III)}(-\lg C_{Fe(III)})$, $pC_{Fe(II)}(-\lg C_{Fe(II)})$ и $pC_L(-\lg C_{HL})$, где h – активность ионов водорода; $C_{Fe(III)}$ – концентрация окисленной формы металла; $C_{Fe(II)}$ – концентрация восстановленной формы металла, а C_{HL} – концентрация глицина.

Методика эксперимента заключается в измерении ЭДС гальванических элементов I и II.



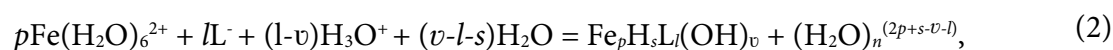
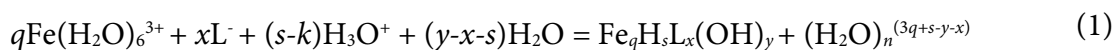


Измерения ЭДС гальванических элементов проводились на иономере ЭВ-74 с точностью ± 1 mV. Значения рН исследуемых растворов контролировались стеклянным электродом по калибровочной кривой. Значения стандартного потенциала хлорсеребряного электрода были взяты из справочника [14], а рассчитанная величина $v = 2.303RT/F$ при температуре 308.16 К равна 59.16 mV.

Обсуждение результатов

Метод оксредметрии широко используется в ходе исследования реакций комплексообразования [4, 15-17].

Реакцию комплексообразования железа (II) и железа (III) со всеми формами глицина с учетом гидролитических процессов можно представить в виде



где q – ядерность комплексов железа (III); l – число лигандов; s – число протонированных групп лиганда в комплексе; k – число координированных OH^- -групп; p – ядерность комплексного соединения железа (II); v – число координированных OH^- -групп. Указанные частицы являются базисными, так как они все сосуществуют в исследуемой системе и оказывают влияние друг на друга.

Для определения состава комплексов, образующихся в исследуемой системе, а также значений базисных частиц (q , p , s , l , k) согласно теории метода оксредметрии были получены экспериментальные зависимости ЭДС (E , mV) от рН раствора при ионной силе 0,75 моль/л и различных концентрациях железа (рис. 1).

Полученные результаты показывают, что с повышением рН до 2,0 ЭДС системы не меняется. Согласно теории метода оксредметрии это свидетельствует об отсутствии процесса комплексообразования. Далее ЭДС системы уменьшается. В соответствии с уравнением Нернста это говорит о возникновении процесса комплексообразования, который протекает до рН около 9,0. Следует отметить, что с уменьшением концентрации Fe (III), часть металла окисленной формы расходуется на формирование комплекса, количество свободного металла уменьшается, а потенциал электрода (ЭДС в том числе) – уменьшается. С другой стороны, с уменьшением концентрации восстановленной формы металла электродный потенциал увеличивается согласно уравнению Нернста, а ЭДС системы повышается (кривые 1-3, рис. 1).

Во всех полученных экспериментальных зависимостях E от рН, формируются наклоны, которые согласно теории оксредметрии соответствуют последовательному формированию линейных участков с тангенсами угла: 0, $-v$, $-2v$, $-v$, 0, свидетельствующих о ступенчатом комплексообразовании Fe (III) и Fe (II) (рис. 2). Эти зависимости позволяют определить общее количество гидроксильных и глицинатных координированных лигандов вокруг центрального иона комплексообразователя.

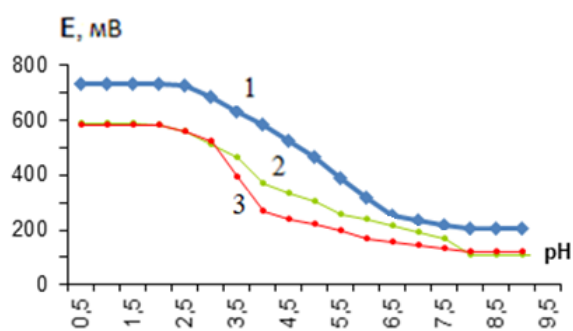


Рис. 1. Зависимость ЭДС от рН в системе: Fe(II) – Fe(III) – глицин – Na(H)ClO₄ – H₂O при температуре 308.16 К и ионной силе раствора 0,75; $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$. Кривые относятся: 1 - $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$; 2 - $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$; 3 - $C_{\text{Gly}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Установлено, что процесс комплексообразования в изученной системе является ступенчатым и протекает в широком интервале рН от 2,0 до 9,0. Далее система становится неустойчивой и ЭДС системы резко падает.

Получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС от показателя концентрации окисленной формы железа (pC_{Ox}). Они имеют прямолинейный характер с наклоном $-v$ (кривые 1, 3-4, рис. 3) и $-v/2$ (кривая 2, рис. 3). Согласно теории метода это свидетельствует об образовании в исследуемых растворах моно- и биядерных координационных соединений Fe (III).

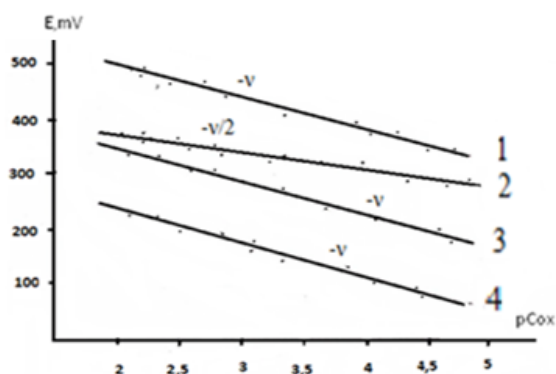


Рис. 3. Зависимость ЭДС (E , mV) от $pC_{\text{Fe(III)}}$ для системы Fe (II) – Fe (III) – Gly – H₂O при $T = 308.16$ К; $I = 0.75$ и $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к рН: 1 - 3.0; 2 - 4.5; 3 - 6.0; 4 - 8.0

Через экспериментальные точки зависимостей E - pC_{red} при различных рН можно провести один линейный участок с угловым коэффициентом v , что отвечает образованию моноядерных координационных соединений железа (II) во всем изученном интервале рН (рис. 4).

Число молекул глицина, входящих во внутреннюю координационную сферу как лиганды, устанавливалось на основании совместного рассмотрения экспериментальных зависимостей E - pC_L (рис. 5).

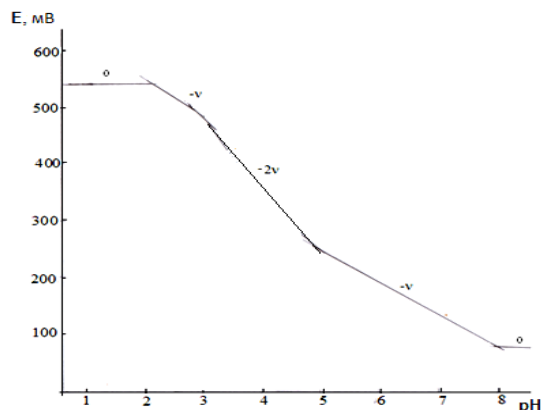


Рис. 2. Зависимость ЭДС (E , mV) от рН для системы Fe(II) – Fe(III) – Gly – H₂O при $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ и $I = 0.75$ моль/л.

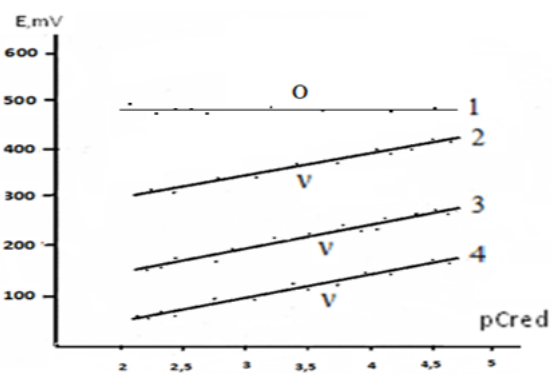


Рис. 4. Зависимость ЭДС (E , mV) от $pC_{\text{Fe(II)}}$ для системы Fe (II) – Fe (III) – Gly – H₂O при $T = 308.16$ К; $I = 0.75$ и $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к рН: 1 - 3.0; 2 - 4.5; 3 - 6.0; 4 - 8.0



На приведенных кривых (см. рис. 5) в зависимости от рН и концентрации глицина можно выделить прямолинейные участки с угловыми коэффициентами v , $2v$. Сравнение этих наклонов с теорией метода показывает, что в состав координационных соединений по мере увеличения концентрации глицина могут входить один и два лиганда.

Состав образующихся координационных соединений установлен по результатам анализа наклонов экспериментальных кривых и стехиометрической матрицы значений их угловых коэффициентов (табл. 1, 2).

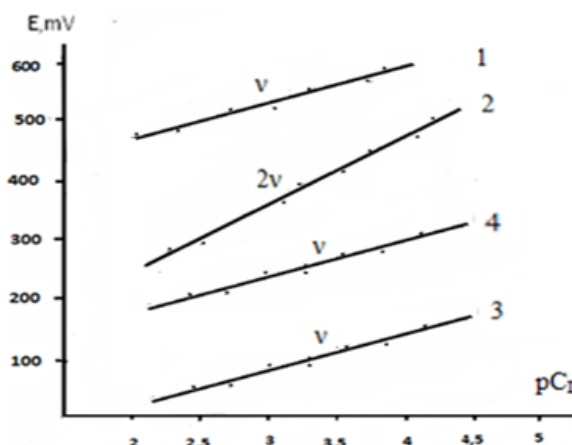


Рис. 5. Зависимость ЭДС (E , mV) от pC_L для системы Fe(II) – Fe(III) – Gly – H₂O при $T = 308.16$ К; $I = 0.75$ и $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к рН: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 8.0

Таблица 1. Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы Fe(II) – Fe(III) – глицин – вода для комплексов Fe(III) при $T = 308.16$ К, $I = 0.75$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№, п/п	Область линейного участка по шкале рН	Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
		рН	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
1	0.5–2.2	-	-	-	-	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$
2	2.0–3.5	- v	- v	-	v	$[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$
3	3.5–5.0	- $2v$	- v	-	$2v$	$[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$
4	5.0–6.8	- $2v$	- $v/2$	-	v	$[Fe_2(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$
5	6.8–8.5	- $2v$	- v	v	v	$[Fe^{III}Fe^{II}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$

Таблица 2. Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимостей ЭДС от концентрационных переменных системы Fe(II) – Fe(III) – глицин – вода для комплексов Fe(II) при $T = 308.16$ К, $I = 0.75$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№, п/п	Область линейного участка по шкале рН	Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
		рН	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
1	0.5–3.5	-	-	-	-	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
2	3.5–5.8	- $2v$	-	v	v	$[Fe(HL)(H_2O)_5]^{2+}$
3	5.8–7.0	- $2v$	-	v	v	$[Fe(HL)(OH)((H_2O)_4)]^+$
4	7.2–8.5	- $2v$	- v	v	v	$[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$

На основе стехиометрической матрицы с учетом первой производной общего уравнения окислительного потенциала системы от концентрационных параметров составлена химическая модель существующих в изученной системе равновесий (табл. 3).



Таблица 3. Химическая модель ионных равновесий системы Fe(II) – Fe(III) – глицин – вода при $T = 308.16 \text{ K}$, $I = 0.75$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

№, п/п	Численные значения модельных параметров					Состав комплексов
	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	
	Fe(III)	Fe(II)	H	L	OH	
1	1	0	1	1	0	$[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$
2	1	0	2	2	0	$[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$
3	2	0	2	2	2	$[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$
4	1	1	2	2	2	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$
5	0	1	1	1	0	$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
6	0	1	1	1	1	$[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})((\text{H}_2\text{O})_4)]^+$
7	1	1	2	2	2	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$

Химические модели могут быть использованы для составления компьютерных программ и расчета модельных параметров реакций формирования комплексных соединений: констант образования, мольных долей, максимальной степени накопления и областей доминирования.

Выводы

1. Методом окредметрии Кларка–Никольского изучены процессы комплексообразования в системе Fe(II) – Fe(III) – глицин – вода при $T = 308.16 \text{ K}$, $I = 0.75$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ и $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Gly}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2. Установлено, что процесс комплексообразования в изученной системе является ступенчатым и протекает в широком интервале pH от 2,0 до 9,0. Далее система становится неустойчивой и ЭДС системы резко падает.

3. Получены экспериментальные зависимости ЭДС системы от концентрационных параметров pH, pC_{ox} , pC_{red} , pC_L , составлена стехиометрическая матрица (математическая модель) численных значений их наклонов, анализ которых позволил определить состав формирующихся комплексов.

4. Показано, что в изученной системе формируются координационные соединения **Fe(III)** состава: $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, а также **Fe(II)**: $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})((\text{H}_2\text{O})_4)]^+$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$.

5. Выявлено, что повышение pH до нейтральной среды увеличивает возможность образования смешаннолигандных гидроксокомплексов как **Fe(III)**, так и **Fe(II)**, что не наблюдается в кислой среде.

Список источников

1. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.
2. Юсупов З.Н., Эшова Г.Б., Саидов С.С. Влияние ионной силы на значения константы ионизации аминоэтановой кислоты // Доклады АН Республики Таджикистан. 2008. Т. 51, № 8. С. 620-625.
3. Квятковская Л.В., Эшова Г.Б., Рахимова М.М., Давлатшоева Дж.А. Исследование комплексообразования в системе железо(II) – глицин – вода при ионной силе 1.0 моль/л // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2014. № 1-4(153). С. 86-95.



4. **Рахимова М.** Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 и 02.00.01 / Рахимова Мубаширхон. Душанбе, 2013. 32 с.
5. **Якубов Х.М., Щербакова В.И., Пальчевский В.В., Бухаризода Р.А.** Глицинатные комплексы железа // Доклады Академии наук Таджикской ССР. 1975. Т. XVIII, № 4. С. 36-38.
6. **Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М.** Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
7. **Захарьевский М.С.** Оксредметрия. Л.: Химия, 1967. 118 с.
8. **Якубов Х.М.** Применение оксредметрии к изучению комплексообразования. Душанбе: Дониш, 1966. 121 с.
9. **Пршибил Р.** Комплексоны в химическом анализе / пер. с чеш. под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1960. С. 383-386.
10. **Заворотный В.Л., Калачева Н.А.** Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. 34 с.
11. **Шумахер И.** Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГНТИХЛ, 1963. 276 с.
12. **Сусленикова В.М., Киселева Е.К.** Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1968. 45-71 с.
13. **Коростелев П.П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: АН СССР, 1962. 311 с.
14. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия, 1974. 200 с.
15. **Yasakau K.A., Ferreira M.G.S., Maltseva A., Volovitch P., Lamaka S.V., Mei D., Zheludkevich M.L., Orvi H.** The effect of carboxylate compounds on Volta potential and corrosion inhibition of Mg containing different levels of iron // *Corrosion Science*. 2022. Vol. 194. P. 109937. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109937.
16. **Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Юсупов Н.З., Исмаилова М.А., Файзуллаев Э.** Координационные соединения железа с анионами одноосновных органических кислот. Модели процессов их образования // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 6. С. 813-818 = **Rakhimova M.M., Nurmatov T.M., Yusupov N.Z., Ismailova M.A., Faizullaev E.** Iron complexes with monocarboxylate anions: models of their formation // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 58, no. 6. P. 719-723. DOI: 10.7868/S0044457X13060214.
17. **Rakhimova M., Faizulloev E., Mametova A., Gafforova H., Askalieva N., Dzhumanazarova A., Zhakupova G., Abdullaeva Z.** Complex formation in the Fe (II)-Fe (III)-acrylamide-water system and chemical models // *J. Coord. Chem.* 2020. Vol. 73, no. 7. P. 1077-1085. DOI:10.1080/00958972.2020.1766682.

Поступила в редакцию 28.12.2022

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 21.03.2023



Научная статья

УДК 544.7

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_32

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

Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов, А. Р. Софронов

Татьяна Евгеньевна Никифорова, д-р хим. наук, доцент; Козлов Владимир Александрович, д-р хим. наук, профессор; Артемий Романович Софронов, магистрант
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
tatianaenik@mail.ru; kozlov@isuct.ru; artemijsofronov@gmail.com

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

Аннотация. Представлены результаты модифицирования хлопковой целлюлозы глицином. Модифицирование проводили через стадию окисления целлюлозы метaperиодатом натрия с образованием диальдегид-целлюлозы и ее последующей обработкой аминокислотой. Исследованы сорбционные свойства образцов исходной и модифицированной целлюлозы по отношению к ионам Cu(II) и Fe(II) . В кинетических экспериментах установлено, что степень извлечения ионов меди(II) и железа(II) модифицированным образцом примерно на 25% выше по сравнению с исходным. При обработке кинетических кривых сорбции в рамках модели кинетики псевдо-второго порядка получены наиболее корректные результаты. Определены оптимальные условия модифицирования хлопковой целлюлозы для достижения максимальной сорбции ионов меди(II) и железа(II), получены равновесно-кинетические характеристики модифицированной и немодифицированной хлопковой целлюлозы. При изучении сорбционного равновесия в гетерофазной системе «целлюлозный сорбент – водный раствор сульфата металла» сняты изотермы сорбции, проведена их обработка в рамках модели Ленгмюра и определены величины предельной сорбционной емкости нативной и модифицированной целлюлозы. Установлено, что предельная сорбционная емкость модифицированного сорбента примерно в 1,5-2 раза превышает предельную сорбционную емкость нативной хлопковой целлюлозы. Получены ИК-спектры нативной целлюлозы и ее модифицированного образца. Выполнен элементный анализ и получены изображения поверхностной структуры сорбционных материалов на основе хлопковой целлюлозы с помощью СЭМ.

Для цитирования:

Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Софронов А.Р. Влияние химического модифицирования хлопковой целлюлозы аминокислотой на сорбцию ионов Cu(II) и Fe(II) // От химии к технологии шаг за шагом. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 32-42. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>



Введение

Длительные техногенные нагрузки на окружающую среду привели к ее значительному, а во многих районах даже критическому загрязнению тяжелыми металлами, радионуклидами, нефтепродуктами и другими вредными для живой природы и человека веществами, причем загрязнению подвергаются все три среды – воздух, вода и почва [1].

Ряд тяжелых металлов обладает высокой токсичностью при низких концентрациях, они могут накапливаться в живых организмах, вызывая ряд расстройств и заболеваний. В результате индустриализации и урбанизации присутствие ионов тяжелых металлов в потоках воды значительно увеличилось за последние пятьдесят лет. Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод имеет особое значение из-за их экстремального воздействия на окружающую среду, здоровье населения и экономику [2].

Поступление тяжелых металлов в окружающую среду связано с активной деятельностью человека. Их основные источники – промышленность, автотранспорт, котельные, мусоросжигающие установки и сельскохозяйственное производство [3].

Кроме антропогенных источников загрязнения среды обитания тяжелыми металлами, существуют и другие, естественные, например извержения вулканов. Увеличение концентрации металлов-токсикантов в поверхностных водах может происходить в результате кислотных дождей, приводящих к растворению минералов и пород. Все эти источники загрязнения вызывают в биосфере увеличение содержания металлов-загрязнителей по сравнению фоновым уровнем [4].

Очистка воды от ионов тяжелых металлов на сегодняшний день является важной задачей. Для уменьшения экологической опасности различных производств разрабатываются и находят применение различные способы извлечения металлов из сточных вод. Ведется поиск веществ, обладающих высокой способностью к извлечению ионов металлов из воды, применение которых было бы экономически целесообразно [5-6].

В настоящее время интерес вызывает возможность использования возобновляемого сырья в производстве материалов и продуктов, предназначенных для улучшения состояния окружающей среды и решения проблем, связанных с техногенным загрязнением водных сред ионами различных тяжелых металлов [7-8].

В промышленности применяют такие методы очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов, как физические, химические, физико-химические и биохимические (биологические) методы [9]. Оптимальным решением для глубокой очистки воды, загрязненной ионами тяжелых металлов, является сорбционный метод, который позволяет извлекать загрязнения с широким диапазоном концентраций [10].

Сделать сорбционные методы более эффективными можно, прежде всего, за счет выбора или разработки недорогих и доступных сорбентов. В этой связи весьма подходящим сырьем могут рассматриваться целлюлозосодержащие отходы сельского хозяйства, что позволит производить недорогие сорбционные материалы при минимальном числе технологических стадий процесса [11].

Изучение сорбционных свойств целлюлозных материалов представляет практический и научный интерес в настоящее время. Поиск соединений с высокой сорбционной активностью по отношению к тяжелым металлам и разработка на их основе природных материалов, обладающих сорбционными свойствами, является актуальной задачей.



Использование биосорбционной технологии позволяет снижать концентрацию ионов тяжелых металлов до очень низкого уровня при использовании недорогих биосорбентов.

Основные преимущества биосорбции, по сравнению с традиционными методами очистки, заключаются в том, что этот метод недорогой, эффективный, предполагает регенерацию и многократное использование сорбентов, а также выделение и повторное использование металлов [12, 13].

В качестве недостатка лигноцеллюлозных материалов как сорбентов отмечают невысокую сорбционную емкость. Для повышения сорбционной способности необработанные биосорбенты модифицируют различными методами, такими как окисление, этерификация, привитая сополимеризация и др. [14, 15].

Известно, что связывание ионов металлов лигноцеллюлозными биосорбентами происходит с участием сорбционно-активных функциональных групп, таких как карбоксильные, аминогруппы или фенольные гидроксилы. В связи с этим прилагаются усилия, направленные на разработку новых адсорбентов и совершенствованию существующих адсорбентов, в том числе изучается возможность использования недорогих агропромышленных отходов [16, 17].

Целью настоящей работы является получение нового эффективного сорбента на основе целлюлозы путем ее модифицирования глицином для извлечения ионов железа и меди из водных растворов.

Основная часть

В качестве исследуемого материала была выбрана хлопковая целлюлоза (ГОСТ 595-79), которую предварительно кипятили с 5%-ным раствором NaHCO_3 для очистки от примесей. Время выдержки составляет 30 мин, при этом модуль раствор/сорбент равен 20. Затем сорбент промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и высушивали до постоянного веса. Сухие образцы имели влажность 8,5%.

Реактивы марки «х.ч.», используемые в экспериментах: аминокислота глицин ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), метапериодат натрия NaIO_4 , сульфаты меди и железа $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов исследовали в статических условиях при перемешивании методом ограниченного объема раствора. Начальная концентрация ионов металлов составляла $1,5\cdot 10^{-4}$ моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов металлов (C_t) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210 VGP.

Для исследования влияния концентрации ионов тяжелых металлов в растворе на равновесие в ионообменной системе были получены изотермы сорбции следующим образом: в серию пробирок помещали навески сорбента массой по 0,10 г и заливали их 10 мл водного раствора соли металла с концентрациями металла в интервале $1,5\cdot 10^{-4}$ – $5\cdot 10^{-2}$ моль/л, выдерживали при перемешивании до установления состояния равновесия (время достижения сорбционного равновесия было определено при исследовании кинетики сорбции). Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и



определяли в нем равновесную концентрацию ионов металла (C_e) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210VGP.

Сорбционную емкость сорбента в каждый конкретный момент времени τ (A_τ) рассчитывали по формуле:

$$A_\tau = \frac{(C_0 - C_\tau)}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов металла в растворе, моль/л; C_τ – концентрация ионов металла в момент времени τ , моль/л; m – масса навески сорбента, кг; V – объем раствора, л.

При снятии изотермы сорбции в условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C_e) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость A (моль/кг):

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

где C_e – равновесная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Степень извлечения α определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100\%. \quad (3)$$

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

Обсуждение результатов

Сорбенты на основе целлюлозы, как правило, обладают сравнительно невысокой сорбционной емкостью. Поэтому с целью повышения их эффективности необходимо проводить модифицирование целлюлозных материалов с использованием доступных реагентов и простых технологических операций.

С целью улучшения сорбционных свойств целлюлозосодержащего сорбента было выполнено его химическое модифицирование, включающее окисление целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы и ее последующее модифицирование аминокислотой.

В качестве окислителя выбран 0,1 н. раствор метапериодата натрия. Предварительно очищенное волокно целлюлозы (2,5 г) заливали 250 см³ раствора NaIO₄. Реакцию окисления (рис. 1) проводили при pH 3-4, поскольку окислительные свойства периодата проявляются в кислой среде. Навеску хлопковой целлюлозы в растворе метапериодата натрия помещали в темное место на 48 часов, периодически взбалтывали ее содержимое и отбирали пробы на анализ. Контроль поглощения иона IO₄⁻ из раствора окислителя осуществляли спектрофотометрически, путем определения оптической плотности растворов в УФ области спектра при $\lambda = 225$ нм. По окончании реакции периодатного окисления нерастворимую фракцию диальдегидцеллюлозы отфильтровывали от раствора продуктов реакции и последовательно промывали 1 л воды с добавлением раствора соляной кислоты до pH ~ 1, затем 1 л смеси ацетон/вода : 1/10 и 1 л дистиллированной



воды. Полученную диальдегидцеллюлозу высушивали до постоянной влажности при температуре не выше 80 °С и определяли в ней содержание СООН-групп.

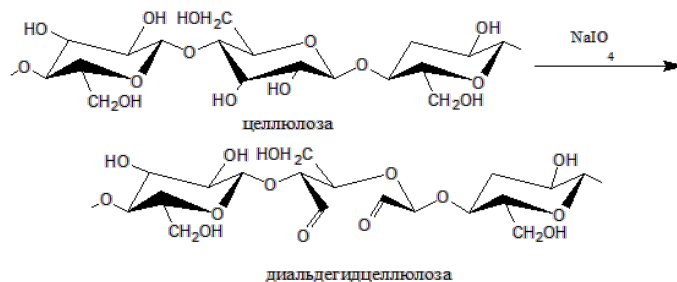


Рис. 1. Схема окисления целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы

На следующем этапе в качестве модифицирующего агента была выбрана аминокислота. Предварительно обработанное волокно с содержанием альдегидных групп 12% заливали 1%-ным водным раствором глицина при модуле сорбент:раствор 50. Процесс модифицирования (рис. 2) проводили в течение 1 ч при температуре 40–45 °С и рН 9-10 при непрерывном перемешивании. После охлаждения продукты реакции промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

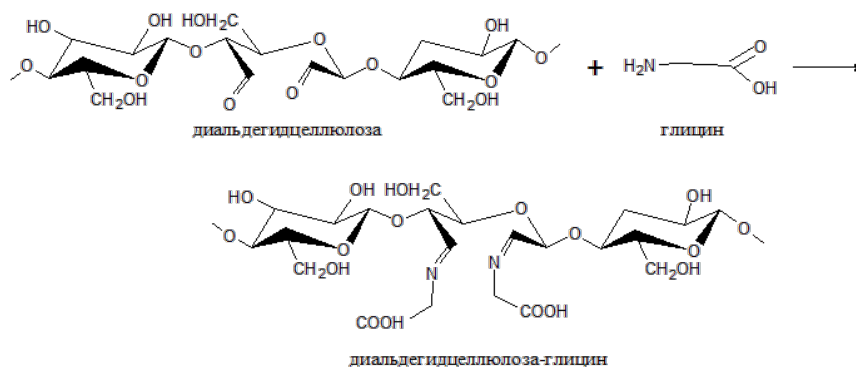


Рис. 2. Схема модифицирования целлюлозы глицином

Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства исходной и модифицированной хлопковой целлюлозы, были получены кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) и Fe(II). Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

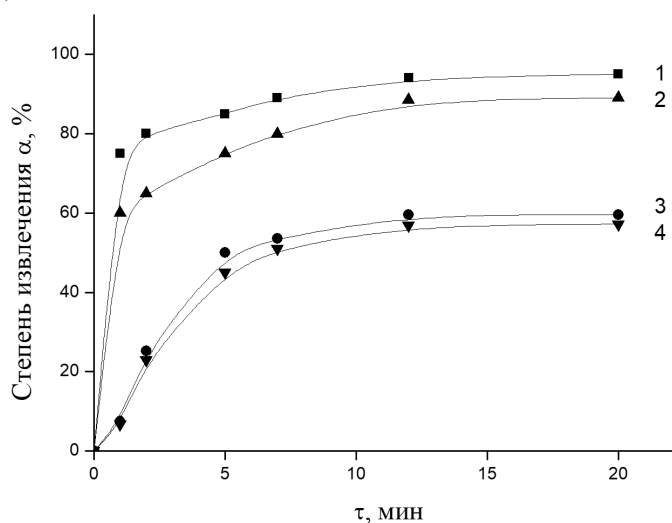


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов модифицированной хлопковой целлюлозой: 1 – Cu(II); 2 – Fe(II) и немодифицированной целлюлозой; 3 – Cu(II); 4 – Fe(II)



Согласно полученным данным, модифицированная хлопковая целлюлоза, по отношению к немодифицированной, эффективнее сорбируют ионы тяжелых металлов, при этом степень извлечения ионов Cu(II) выше, чем ионов Fe(II). Время достижения сорбционного равновесия в гетерофазной системе «водный раствор сульфата металла – сорбент» составляет 20 мин.

Для определения порядка реакции экспериментальные данные были обработаны с использованием кинетических моделей, наиболее часто используемых исследователями при анализе кинетических данных – моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 1).

Таблица 1. Модели кинетики сорбции псевдо-первого и псевдо-второго порядков

Кинетическая модель	Интегральная форма уравнения
Псевдо-первого порядка	$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t})$
Псевдо-второго порядка	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}}$

Обработка кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов немодифицированной и модифицированной целлюлозой в рамках моделей кинетики псевдо-первого и псевдо-второго порядков представлена в таблице 2.

Таблица 2. Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов нативной и модифицированной глицином целлюлозой моделями химической кинетики

Ион металла	Равновесное значение сорбции	Модель псевдо-первого порядка			Модель псевдо-второго порядка		
	q_e эксперимент, мг/г	q_e , мг/г	k_1 , мин ⁻¹	R^2	q_e , мг/г	k_2 , мг мин/г	R^2
Нативная хлопковая целлюлоза							
Cu(II)	0,68	0,46	0,098	0,80	0,69	0,29	0,99
Fe(II)	0,66	0,49	0,098	0,89	0,72	0,23	0,99
Целлюлоза, модифицированная аминокислотой							
Cu(II)	0,97	0,45	0,127	0,92	0,99	1,99	0,99
Fe(II)	0,87	0,27	0,086	0,93	0,86	1,34	0,99

R^2 - коэффициент корреляции.

В результате обработки кинетических кривых сорбции в координатах $t/q_t - \tau$ и $\lg(q_e - q_t) - \tau$ методом наименьших квадратов, выполненной с помощью программы Origin, обнаружено, что более точно (с коэффициентом корреляции 0,99) сорбция ионов меди и железа из водных растворов описывается с использованием кинетической модели псевдо-второго порядка, как для немодифицированной, так и для модифицированной глицином целлюлозы. При этом экспериментальные равновесные значения сорбции, полученные по данной модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Для определения предельной сорбционной емкости исходной и модифицированной аминокислотой целлюлозы в гетерофазной системе «водный раствор



сульфатов металлов – сорбент» были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) и Fe(II) (рис. 4).

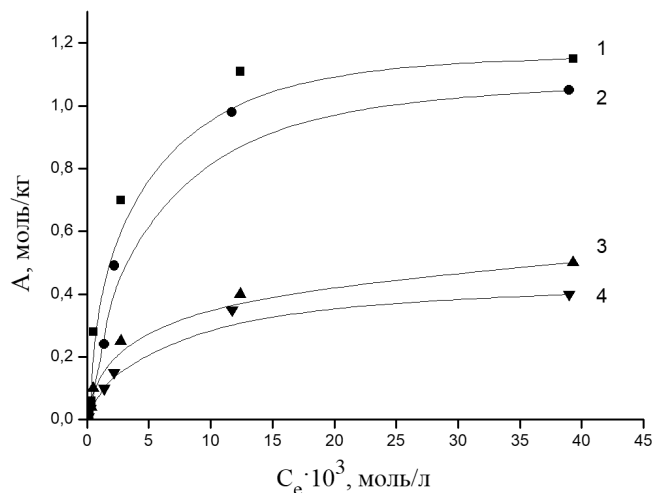


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов металлов целлюлозой, модифицированной аминокислотой: 1 – Cu(II); 2 – Fe(II) и немодифицированной целлюлозой; 3 – Cu(II); 4 – Fe(II)

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

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

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

Линеаризация изотерм сорбции согласно уравнению

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

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

Таблица 3. Параметры обработки изотерм сорбции ионов тяжелых металлов исходной целлюлозой и целлюлозой, модифицированной глицином, по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов

Катион металла	$1/A_{\infty} \cdot K$	$1/A_{\infty}$	R^2	A_{∞} , моль/кг
Исходная целлюлоза				
Cu (II)	$0.0222 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \pm 0,02$	0,99	0,50
Fe (II)	$0.0026 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \pm 0,02$	0,99	0,40
Целлюлоза, модифицированная глицином				
Cu (II)	$0.0025 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$0,78 \pm 0,03$	0,99	1,28
Fe (II)	$0.0027 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$0,89 \pm 0,02$	0,99	1,12

Как следует из таблицы 3, экспериментальные данные по сорбции ионов меди и железа исходной и модифицированной целлюлозой хорошо (с коэффициентом



корреляции 0,99) аппроксимируются уравнением Ленгмюра. Предельная сорбционная емкость (A_{∞}) модифицированной целлюлозы для ионов Cu(II) и Fe(II) составляет 1,28 и 1,12 моль/кг соответственно, что более чем в 2,5 раза превышает A_{∞} исходной целлюлозы. Результаты, полученные при обработке изотермы с использованием модели адсорбции Ленгмюра (см. табл. 3), хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. рис. 4).

Для исследуемых образцов были получены ИК-спектры (рис. 5, а, б) при помощи ИК-спектрометра с преобразованием Фурье Avatar 360 FT-IR ESP в интервале 400-4000 см^{-1} . Образцы для анализа готовили путем механического измельчения исходной и модифицированной целлюлозы с последующим тщательным растиранием сорбента в агатовой ступке со спектрально чистым KBr.

Сравнение полученных ИК-спектров свидетельствует о произошедших изменениях в структуре целлюлозы в процессе модифицирования.

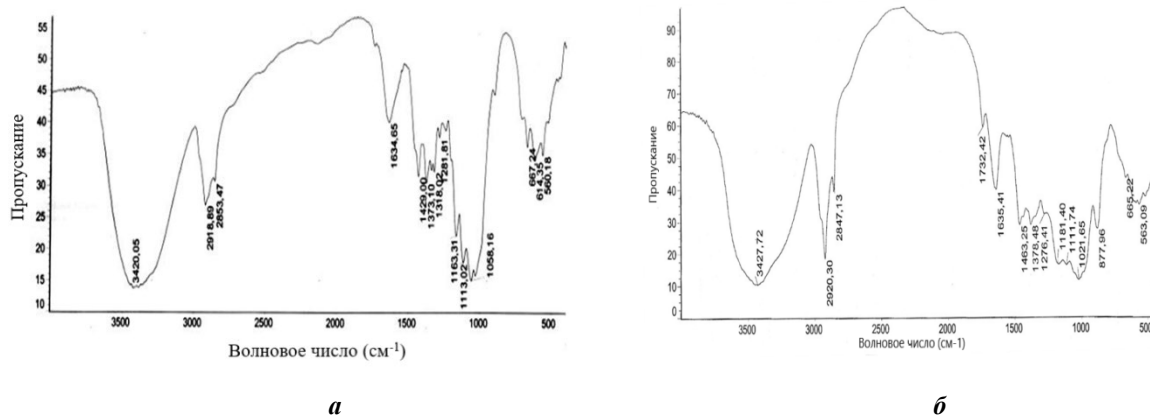


Рис. 5. ИК-спектры хлопковой целлюлозы: а – исходной; б – модифицированной глицином

В результате последовательной обработки метапериодатом натрия и глицином в модифицированном образце появляются новые функциональные группы. Так, отмечается сдвиг полосы поглощения, отвечающий валентным колебаниям связи C=O карбоксильной группы в спектре модифицированной целлюлозы (1732 см^{-1}) по сравнению со спектром исходной целлюлозы (1739 см^{-1}). Изменение рисунка спектра в интервале 1650–1450 см^{-1} для целлюлозы, модифицированной аминокислотой, по сравнению со спектром немодифицированной целлюлозы связано с деформационными колебаниями связи N–H в амидах в этой области. Таким образом, в процессе модифицирования на поверхности целлюлозы происходит закрепление аминокислоты, что проявляется в спектре.

Микроскопическое исследование структуры сорбентов, выполненное с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA3 SB», позволило получить SEM-изображения исходного и модифицированного образцов целлюлозы и выявить структурные особенности их поверхности (рис. 6). На рис. 6, а видно, что поверхность волокон исходной целлюлозы гладкая, а поверхность волокон модифицированной глицином целлюлозы (см. рис. 6, б) – шероховатая.



Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности сорбентов: *a* – исходная целлюлоза; *б* – целлюлоза, модифицированная глицином

На рис. 7 приведены данные элементного анализа исходной и модифицированной хлопковой целлюлозы, выполненного методом EDS. В процессе последовательного модифицирования целлюлозы метапериодатом натрия и аминокислотой происходит увеличение содержания кислорода и азота в образце модифицированного сорбента (см. рис. 7, *б*) по сравнению с исходной целлюлозой (см. рис. 7, *а*), что свидетельствует о присоединении глицина к целлюлозе.

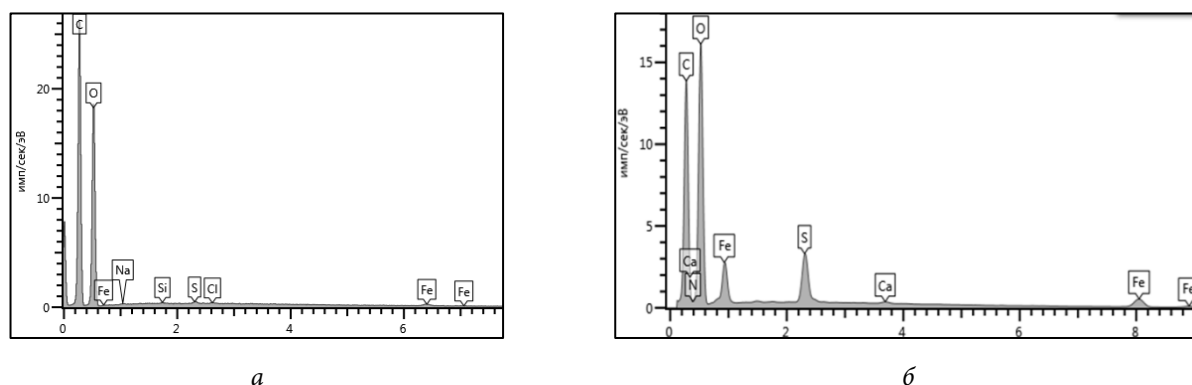


Рис. 7. Элементный анализ хлопковой целлюлозы после сорбции Fe (II): *a* – исходная целлюлоза; *б* – целлюлоза, модифицированная глицином

Кроме того, содержание железа после его сорбции из водных растворов исследуемыми сорбентами значительно выше на модифицированном образце (см. рис. 7, *б*), чем на немодифицированной целлюлозе (см. рис. 7, *а*), что согласуется с экспериментальными данными, полученными при исследовании кинетики и равновесия сорбции (см. рис. 3 и 4).

Выводы и рекомендации

Получен сорбент для очистки водных растворов от ионов железа (II) и меди (II) химическим модифицированием хлопковой целлюлозы, проводимым через стадию окисления целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы и ее последующей обработкой аминокислотой.

Взаимодействие аминогрупп глицина с альдегидными группами целлюлозы осуществляется с образованием основания Шиффа. Наблюдаемые изменения в ИК- спектрах сорбентов, обусловленные сдвигом полос поглощения, отвечающим валентным колебаниям связи C=O карбонильной группы и деформационным колебаниям связи N–H



в амидах, свидетельствует о том, что в процессе модифицирования на поверхности целлюлозы происходит закрепление аминокислотной кислоты.

Исследование по методу СЭМ/ЭДС указывает на изменение структуры поверхности и элементного состава модифицированного образца.

Модифицированная аминокислотой целлюлоза обладает хорошими равновесно-кинетическими характеристиками и может быть использована в качестве сорбента для очистки воды от ионов тяжелых металлов

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

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

Список источников

1. **Beni A.A., Esmaceli A.** Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review // *Environmental Technology & Innovation*. 2020. Vol. 17. 100503. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>
2. **Humelnicu D., Lazar M.M., Ignat M., Dinu I.A., Dragan E.S., Dinu M.V.** Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores // *J. Haz. Mat.* 2020. Vol. 381. 120980. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120980>
3. **Yadav S., Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., Kumar S.** Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater // *A review Journal of Water Process Engineering*. 2021. Vol. 42. 102148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
4. **Noli F., Kapashi E., Kapnisti M.** Biosorption of uranium and cadmium using sorbents based on Aloe vera wastes // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7. 102985. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102985>
5. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Одинцова О.И.** Закономерности распределения ионов меди (II) и никеля (II) в гетерофазной системе водный раствор – модифицированное льняное волокно // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2015. Т. 59, вып. 4. С. 76-84.
6. **Quyen V., Pham T.-H., Kim J., Thanh D.M., Thang P.Q., Le Q.V., Jung S.H., Kim T.Y.** Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater // *Chemosphere*. 2021. Vol. 284. 131312. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131312>
7. **Никифорова, Т.Е., Козлов В.А.** Сопоставление моделей сорбции катионов меди(II) и никеля(II) из водных растворов хлопковой целлюлозой // *ЖФХ*. 2012. Т. 86, вып. 10. С. 1724-1729
8. **Anantha R.K., Kota S.** Bio-composites for the sorption of copper from aqueous solution: A comparative study // *Groundwater for Sustainable Development*. 2018. Vol. 7. P. 265-276. URL: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.007>
9. **Agarwal A., Upadhyay U., Sreedhar I., Singh S.A., Patel C.M.** A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater // *J. Water Proc. Eng.* 2020. Vol. 38. 101602. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602>
10. **Sancey B., Trunfio G., Charles J., Minary J.-F., Gavaille S., Badot P.-M., Crini G.** Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity // *Journal of Environmental Management*. 2011. Vol. 92. 765e772. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.10.033.
11. **Aniagor C.O., Abdel-Halim E.S., Hashem A.** Evaluation of the aqueous Fe (II) ion sorption capacity of functionalized microcrystalline cellulose // *J. Env. Chem. Eng.* 2021. Vol. 9. 105703. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105703>
12. **Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Loginova V.A.** Peculiarities of the adsorption of heavy-metal ions from aqueous media by modified cellulose // *Adsorption Science & Technology*. 2014. Vol. 32, no. 5. P. 389-402.



13. **Mahajan G., Sud D.** Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution // *J. Env. Chem. Eng.* 2013/ Vol. 1. P. 1020–1027. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.013>
14. **Aniagor C.O., Abdel-Halim E.S., Hashem A.** Evaluation of the aqueous Fe (II) ion sorption capacity of functionalized microcrystalline cellulose // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. 105703. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105703>
15. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Натарева С.В., Дубкова Е.А.** Влияние плазменного модифицирования на сорбционные свойства льняного волокна // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 7, вып. 3. С. 91-97.
16. **Mahour S., Verma S.K., Srivastava S.** Functionalized agro-waste for toxic metal remediation from water bodies: A green pre-treatment process // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 50. P. 287–292. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.330>
17. **Beaugeard V., Muller J., Graillet A., Ding X., Robin J.-J., Monge S.** Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review // *Reactive and Functional Polymers*. 2020. Vol. 152. 104599. URL: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>

Поступила в редакцию 10.02.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 21.03.2023



Научная статья

УДК 547.631.6

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_43

ОРИЕНТАЦИЯ МОНОВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИНИТРОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОФЕНОНА

Д. М. Богданова, Л. И. Савина, Р. С. Бегунов

Дарья Михайловна Богданова, аспирант; Луиза Ильинична Савина, студент; Роман Сергеевич Бегунов, канд. хим. наук, доцент
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Российская Федерация,
begunov@bio.ac.ru

Ключевые слова:

Моновосстановление, селективность, несимметричные динитробензофеноны, нитрогруппа, нитроамины

Аннотация. Изучена селективность процесса моновосстановления 3,4'-NO₂-4-R-бензофенонов, содержащих различные функциональные группы. Наличие в орто-положении к нитрогруппе электроноакцепторного заместителя, способствовало ее восстановлению, в то время как электронодонорные и объемные функциональные группы этому препятствовали.

Для цитирования:

Богданова Д.М., Савина Л.И., Бегунов Р.С. Ориентация моновосстановления динитропроизводных бензофенона // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 43-50. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

Ароматические аминонитросоединения широко используются во многих отраслях промышленности для получения высококачественных красителей, полимерных материалов (полианилинов), жидкокристаллических устройств и дисплеев, взрывчатых веществ, фармацевтических и сельскохозяйственных препаратов [1-6]. Так один из наиболее перспективных способов синтеза лекарственного препарата бендамустина как раз основан на применении в качестве базовой структуры 2-хлор-5-нитроанилина [7].

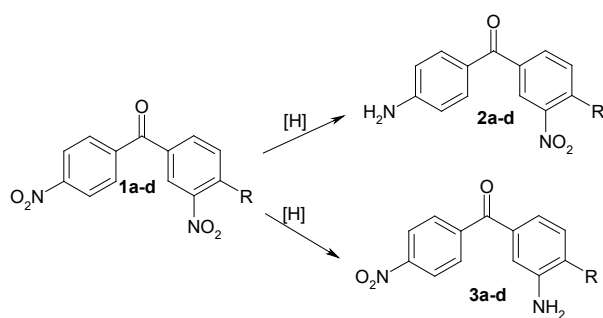
Важнейшим методом получения аминонитроаренов является реакция моновосстановления одной из нескольких NO₂-групп в полинитроароматических соединениях [8]. В литературе имеется ряд удачных примеров использования этого метода для синтеза нитроанилинов [9-14]. Однако в большом количестве работ отмечается образование смеси изомеров [15-19]. Поэтому вопрос о том, какая из нескольких неэквивалентных нитрогрупп в полинитросоединениях будет восстанавливаться в первую очередь, до сих пор остается открытым для большого числа соединений. Особенно мало в литературе данных по моновосстановлению полиядерных динитроаренов, содержащих нитрогруппы в различных циклах. Такие нитроанилины востребованы в текстильной промышленности в качестве красителей, обладающих высокими эксплуатационными



характеристиками, в том числе фунгицидной активностью. В связи с этим в данной работе была исследована селективность процесса моновосстановления динитропроизводных такого интересного класса изолированных полициклических соединений как несимметричные бензофеноны.

Основная часть

В качестве объекта исследований были выбраны 3,4'-NO₂-4-R-бензофеноны, содержащие в *орто*-положении к одной из нитрогрупп различные заместители. Последние обладали различными электронными и пространственными эффектами. Восстанавливающим агентом был хлорид олова (II), который позволял эффективно проводить синтез аминосоединений в кислой среде [20]. Критерием оценки селективности реакции моновосстановления **1** являлось соотношение образующихся нитроаминов **2** и **3** (рис. 1). Его применение возможно только при отсутствии в реакционной массе диаминосоединения. В противном случае не понятно, какой из изомеров преимущественно расходовался на его образование. Поэтому предварительно была отработана методика проведения реакции моновосстановления, исключающая образование диаминобензофенона (см. экспериментальную часть).



R= a) Cl, b) CH₃, c) OCH₃, d)

Рис. 1. Направление реакции восстановления нитрогруппы

Соотношение продуктов **2** и **3** определялось как соотношение площадей пиков сигналов протонов этих соединений в ¹H ЯМР спектре. В качестве характеристичного был выбран сигнал удвоенной интенсивности протонов аминогруппы, фиксируемый в сильнополюсной области спектра (табл. 1).

Таблица 1. Значения сигналов протонов аминогрупп в ¹H ЯМР спектре реакционной смеси продуктов моновосстановления 3,4'-NO₂-4-R-бензофенонов **1a-d**

№	R	Значения сигналов протонов аминогруппы: δ, м.д	
		Изомер 2	Изомер 3
1	Cl	6.27	5.35
2	CH ₃	5.75	4.69
3	OCH ₃	6.12	5.14
4		6.15	5.32


В ¹H ЯМР спектре сигналы протонов аминогрупп выходили в соответствии с экранирующим действием и расположением заместителей. Полоса поглощения



аминогруппы, расположенной в *n*-положении к электроноакцепторной карбонильной группе, всегда выходила в более слабополюсной области спектра по сравнению с *m*-расположенной.

Данные по моновосстановлению 3,4'-NO₂-4-R-бензофенонов **1 (a-e)** представлены в таблице 2.

Таблица 2. Соотношение* продуктов реакции моновосстановления 3,4'-NO₂-4-R-бензофенонов **1a-d** ([субстрат]:[SnCl₂·2H₂O]=1 : 3, 70 °C, 40 мин)

№	R	Соотношение изомеров 2/3
1	Cl	0.22
2	CH ₃	1.73
3	OCH ₃	2.36
4		6.01

* по данным ¹H ЯМР спектроскопии

Из таблицы 2 видно, что из всех исследуемых структур только при моновосстановлении 3,4'-NO₂-4-Cl-бензофенона (**1a**) в большей степени происходило образование нитроаминопродукта **3a**. В других соединениях **1b-d**, содержащих в *орто*-положении к нитрогруппе электрондонорные заместители, преимущественно восстанавливалась 4'-нитрогруппа. При этом с увеличением объема заместителя R количество нитроамин **2** становилось больше.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что наличие в *орто*-положении к нитрогруппе электроноакцепторного заместителя (Cl) способствовало ее восстановлению, в то время как электронодонорные и объемные функциональные группы этому препятствовали. Поэтому можно ожидать, что при моновосстановлении несимметричных 4-R-4'-R1-3,3'-динитробензофенонов, где R и R1 разные по электронной природе заместители, в первую очередь должна восстанавливаться нитрогруппа, присутствующая в более электронодефицитном фрагменте молекулы.

Сделанное предположение подтвердилось при восстановлении 4-хлор-4'-метил-3,3'-динитробензофенона (рис. 2). Из реакционной массы был выделен только один продукт, который был идентифицирован как 4-хлор-3-амино-3'-нитро-4'-метилбензофенон (см. экспериментальную часть).

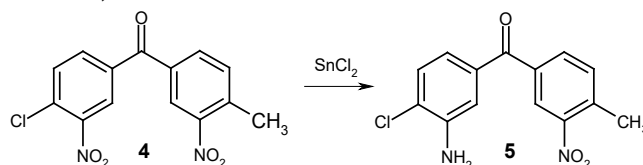
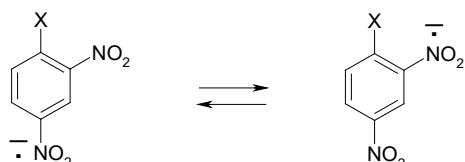


Рис. 2. Реакция восстановления нитрогруппы в 4-хлор-4'-метил-3,3'-динитробензофеноне

Для объяснения результатов экспериментов по изучению селективности восстановления несимметричных динитробензофенонов было проведено квантово-химическое моделирование процесса протонирования анион-радикалов динитробензофенонов. Именно эта стадия определяет ориентацию процесса моновосстановления динитроаренов. Так в работе [21] было показано, что ключевой частицей, влияющей на ориентацию избирательного восстановления несимметричных динитроаренов, является анион-



радикал динитросубстрата. При этом использование 1-замещенных-2,4-динитробензолов, меченых по *орто*-нитрогруппе изотопом ^{15}N , позволило показать, что их анион-радикалы существуют в протонных средах в двух формах, характеризующихся преимущественной локализацией спиновой плотности на *орто*- или *пара*-нитрогруппе (рис. 3). Соответственно в первую очередь будет протонироваться та нитрогруппа, на которой локализована спиновая плотность, что согласовывалось с направлением частичного восстановления динитросубстратов.



где $\text{X}=\text{CH}_3, \text{OH}, \text{Cl}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{NEt}_2$

Рис. 3. Две формы анион-радикалов для 1-замещенных-2,4-динитробензолов

Так же как и для мооядерных бензоидных структур для бензофенонов возможно образование двух форм анион-радикалов: *мета*- и *пара*- по расположению соответствующих нитрогрупп к карбонильной (рис. 4).

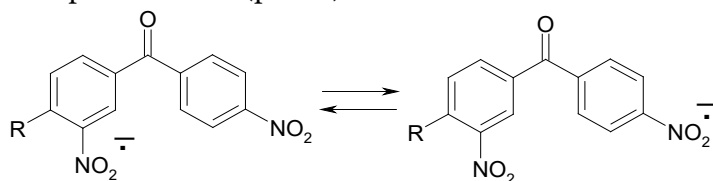


Рис. 4. Две формы анион-радикалов для замещенных 3,4'-динитро-4-R-бензофенонов

В результате проведенных квантово-химических расчетов методом РМЗ (программный пакет МОРАС 7.00) были получены данные, описывающие геометрию и энергию анион-радикала 3,4'-динитро-4-метилбензофенона, выбранного в качестве модельного объекта для исследования.

Анализ геометрии анион-радикала показал, что частица имеет некомпланарную структуру, при этом сильно различается пространственное расположение ароматических колец по отношению к плоскости карбонильной группы. Различно также расположение нитрогрупп по отношению к плоскостям фенильных ядер, связанных с этими нитрогруппами (рис. 5).

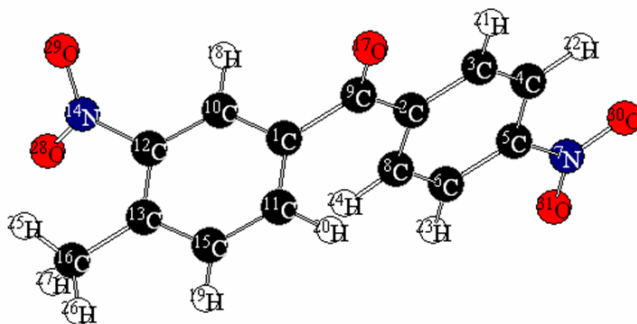


Рис. 5. Геометрия анион-радикала 3,4'-динитро-4-метилбензофенона

Ароматические кольца в структуре анион-радикала располагаются в пространстве так, что одно из них (содержащее в *пара*-положении нитрогруппу) располагается



практически в плоскости карбонильного фрагмента, а другое ядро почти на 90° развернуто по отношению к плоскости СО-группы.

Атомы нитрогруппы, находящейся в *para*-положении по отношению к карбонильной группе, не выходят из плоскости фенильного кольца. В то же время вторая нитрогруппа располагается таким образом, что атомы кислорода за счет поворота вокруг связи С-Н находятся вне плоскости бензольного кольца, с которым связана данная функциональная группа. Значения угла между рассматриваемыми плоскостями в этом случае составляет 55.8° .

Некоторые отличия наблюдаются в длинах связей N-O нитрогрупп анион-радикала. В нитрогруппе, расположенной в *meta*-положении к карбонильному фрагменту значения этого параметра составляют 1.21694 и 1.21580 Å, более высокие значения длин связей N-O в *para*-расположенной нитрогруппе - 1.23166 и 1.23214 Å.

Были смоделированы процессы протонирования двух возможных форм анион-радикала модельного соединения. Так как процесс восстановления осуществлялся в кислом спиртовом растворе, то протонирующим агентом в данном случае являлся протонированный спирт, к примеру - $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}_2$.

Геометрические параметры протонированных частиц представлены на рис. 6 и 7 для двух форм протонированных анион-радикалов соответственно.

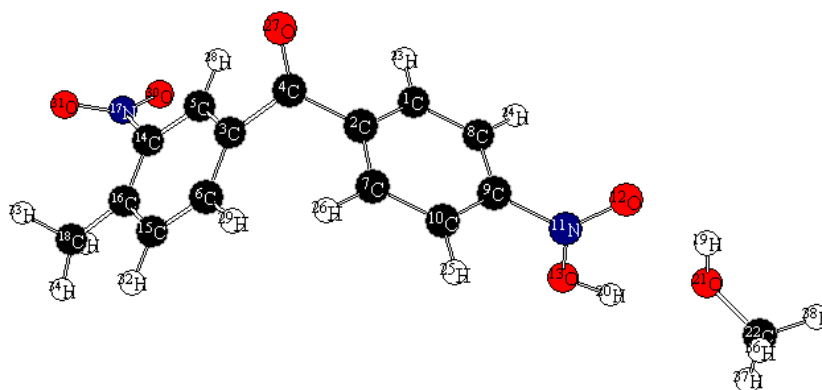


Рис. 6. Геометрические параметры анион-радикала 3,4'-динитро-4-метилбензофенона, протонированного по *para*-нитрогруппе

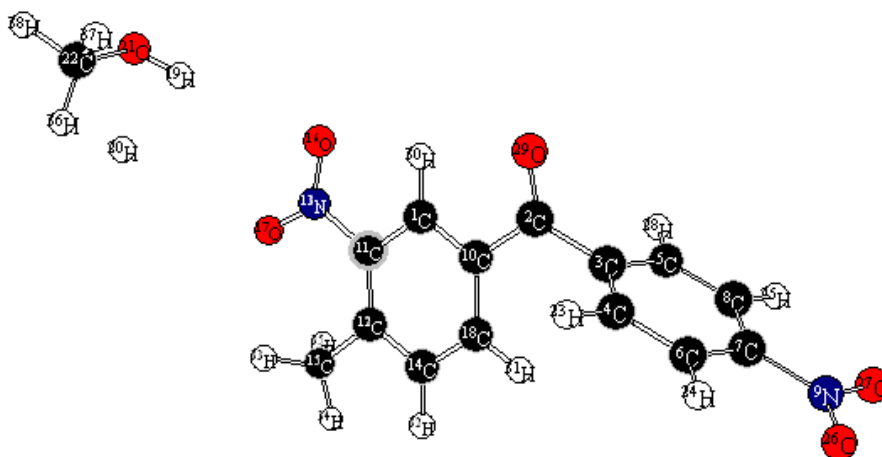


Рис. 7. Геометрические параметры анион-радикала 3,4'-динитро-4-метилбензофенона, протонированного по *meta*-нитрогруппе



Из рис. 6 и 7 видно, как по сравнению с анион-радикалом меняется геометрия образованных при протонировании структур.

Изменение геометрических параметров в процессе протонирования анион-радикальной частицы свидетельствуют об уровне тех энергетических затрат, которые необходимы для осуществления данных превращений. Чем более значительны данные преобразования структуры частиц, тем выше энергетические затраты, и тем менее вероятно образование таких частиц.

Для рассматриваемого примера с протонированием анион-радикала 3,4'-динитро-4-метилбензофенона вероятность образования *мета*-протонированной структуры ниже, что подтверждается рассчитанной термодинамической величиной теплоты образования, равной -5.43576 ккал/моль. Для *пара*-протонированной формы анион-радикала значение теплоты образования ниже и составляет -52.10320 ккал/моль. Имеет место термодинамический контроль реакции.

Сравнение величин длин связей О-Н, образованных при протонировании, также свидетельствует о большей вероятности образования *пара*-протонированной частицы. В этом случае длина связи равна 0.9 Å, а при *мета*-протонировании длина связи 2.6 Å.

Таким образом данные компьютерного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными результатами по изучению процесса моновосстановления несимметричных динитробензолов.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определяли на приборе Poly Therm A со скоростью нагревания 3 °С/мин и не корректировали. Спектры ЯМР регистрировали на приборе «BrukerDRX-400» для растворов ДМСО-*d*₆. В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в ¹Н ЯМР (δ 2.50 м.д.). Масс-спектры были записаны на приборе FINNIGAN MAT. INCOS 50, энергия электронного потока 70 эВ.

Общая методика моновосстановления несимметричных бензофенонов 1a-d. Растворы 0.003 моль динитросубстрата **1a-d** в 50 мл пропанола-2 и 0.009 моль SnCl₂·2H₂O в 50 мл 18%-ной HCl синхронно вносились через капельные воронки в течение 30 мин в колбу, содержащую 15 мл пропанола-2, нагретого до 70 °С. После чего реакционная масса перемешивалась еще 10 мин при 70 °С. Выделение продуктов проводилось обработкой реакционной смеси 25-процентным раствором аммиака до pH = 7-8 и экстракцией несколькими порциями хлороформа (Σ = 400 мл), который затем отгонялся при пониженном давлении.

4-хлор-3-амино-3'-нитро-4'-метилбензофенон: выход 94.5%, Т.пл. 111-112 °С. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-*d*₆), δ, м.д. (J, Гц): 8.24 с (1Н, Н²), 7.88 дд (1Н, Н⁶, 6.0, 1.0), 7.69 д (1Н, Н⁵, 7.0), 7.37 д (1Н, Н⁵, 7.0), 7.22 д (1Н, Н², 1.0), 6.89 д д (1Н, Н⁶, 6.0, 1.0), 5.70 с (2Н, NH₂), 2.57 с (3Н, CH₃). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 291 (100) [M]⁺, 156 (58), 154 (90), 126 (68), 90 (69). Найдено %: С 57.61; Н 3.99; N 9.79. C₁₄H₁₁ClN₂O₃. Вычислено % : С 57.84; Н 3.81; N 9.63; M 290.70.



СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. **Pinheiro H. M., Touraud E., Thomas O.** Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters // *Dyes Pigm.* 2004. Vol. 61. P. 121–139. DOI: 10.1016/j.dyepig.2003.10.009.
2. Patent No. 1668081 EP. Heat stable laked monoazo red pigment / **Bindra A.P.**
3. **Waware U.S., Hamouda A.M.S., Majumdar D.** Synthesis, characterization and physicochemical studies of copolymers of aniline and 3-nitroaniline // *Polymer Bulletin.* 2019. Vol. 77, no 9. P. 4469–4488. DOI: 10.1007/s00289-019-02957-y.
4. **Selvaraj P., Subramani K., Srinivasan B., Hsu C.-J., Huang C.-Y.** Electro-optical effects of organic N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline dispersion in nematic liquid crystals // *Scientific Reports.* 2020. Vol. 10, no. 1. DOI: 10.1038/s41598-020-71306-1.
5. Patent US 8440849. Use of nitroaniline derivatives for the production of nitric oxide / **Conoci S., Petralia S., Sortino S.** URL: <https://patents.google.com/patent/US8440849B2/en>
6. Патент № 1841243 SU. Способ получения 5-амино-4,6-динитробензофуросана: опубл. 2016 / **С.П. Смирнов, А.Г. Фещенко, А.С., Киселева.**
7. Patent No. 108358848 CN. Method for synthesizing intermediate of Bendamustine hydrochloride / **H.Y. Wei; C.H. Xu; P.H. Zhou.**
8. **Porter H.K.** The Zinin Reduction of Nitroarenes // *Organic Reactions.* 1973. Vol. 20, no. 4. P. 455-481 URL: <https://doi.org/10.1002/0471264180.or020.04>
9. **Hou J., Ma Y., Li Y., Guo F., Lu L.** Selective Partial Hydrogenation of Dinitrobenzenes to Nitroanilines Catalyzed by Ru/C // *Chemistry Letters.* 2008. Vol. 37, no. 9. P. 974-975. DOI: 10.1246/cl.2008.974.
10. **Grieco G., Blacque O.** Microwave-assisted reduction of aromatic nitro compounds with novel oxo-rhenium complexes // *Applied Organometallic Chemistry.* 2021. DOI: 10.1002/aoc.6452.
11. **Romero A., Cerecetto H.** A common, facile and eco-friendly method for the reduction of nitroarenes, selective reduction of poly-nitroarenes and deoxygenation of N-oxide containing heteroarenes // *European Journal of Organic Chemistry.* 2020. Vol. 2020, no. 12. P. 1853-1865. DOI: 10.1002/ejoc.202000064.
12. **Theodoridis G., Manfredi M.C., Krebs J.D.** Selective hydrogenation of polynitroaromatic derivatives with noble metal catalysts in the presence of catalytic amounts of iron // *Tetrahedron Letters.* 1990. Vol. 31, no. 43. P. 6141–6144. DOI: 10.1016/s0040-4039(00)97008-4.
13. **Terpko M.O., Heck R.F.** Palladium-catalyzed triethylammonium formate reductions. 3. Selective reduction of dinitroaromatic compounds // *The Journal of Organic Chemistry.* 1980. Vol. 45, no. 24. P. 4992-4993. DOI: 10.1021/jo01312a039.
14. **Бегунов Р.С., Соколов А.А.** Однореакторное восстановление и галогенирование N-(2,4-динитрофенил)пиперидина // *От химии к технологии шаг за шагом.* 2022. Т. 3, вып. 2. С. 30-36. DOI: 10.52957/27821900_2022_02_30. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2>
15. **Liu S.S., Liu X., Yu L., Liu Y.M., He H.Y., Cao Y.** Gold supported on titania for specific monohydrogenation of dinitroaromatics in the liquid phase // *Green Chemistry.* 2014. Vol. 16, no. 9. P. 4162–4169. DOI: 10.1039/c4gc00869c.
16. **Guillén E., Rico R., López-Romero J. M., Bedia J., Rosas J. M., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T.** Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions // *Applied Catalysis A: General.* 2009. Vol. 368, no. 1-2. P. 113–120. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.08.016.
17. **Yuan M., Long Y., Yang J., Hu X., Xu D., Zhu Y., Dong Z.** Biomass sucrose derived cobalt@nitrogen-doped carbon for catalytic transfer hydrogenation of nitroarenes with formic acid // *ChemSusChem.* 2018. Vol. 11, no. 23. P. 4156-4165. DOI: 10.1002/cssc.201802163.
18. **Leibzon V.N., Michalchenko L.V., Leonova M.Y., Gulyai V.P.** Change in Regioselectivity in the Monoreduction of 2,4,6-Trinitrotoluene with Titanium(III) and Vanadium(II) Ions in the Presence of Iron(II) and Copper(II) Salts // *Russian Chemical Bulletin.* 2005. Vol. 54, no. 5. P. 1203-1207. DOI: 10.1002/chin.200629061.
19. **McHugh C.J., Keir R., Graham D., Smith W.E.** Selective functionalisation of TNT for sensitive detection by SERRS // *Chemical Communications.* 2002. No. 6. P. 580–581. DOI: 10.1039/b110972c.



20. **Bellamy F.D., Ou K.** Selective reduction of aromatic nitro compounds with stannous chloride in non acidic and non aqueous medium // *Tetrahedron Letters*. 1984. Vol. 25, no. 8. P. 839–842. DOI: 10.1016/s0040-4039(01)80041-1.
21. **Билькис И.И., Усков С.И., Галдилов В.С., Штейнгарц В.Д.** Анион-радикалы ароматических соединений. IX. Особенности электронного строения анион-радикалов 1-замещенных 2,4-динитробензолов в водных и водно-спиртовых средах // *Журнал органической химии*. 1986. Т. 22, № 6. С. 1247-1254.

Поступила в редакцию 01.03.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 22.03.2023



Научная статья

УДК 66-914.5

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_51

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ СРЕДЫ В ПЛАЗМЕ ХЛОРА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ПИТАНИИ РАЗРЯДА

Д. В. Ситанов

Дмитрий Вячеславович Ситанов, канд. хим. наук, доцент

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

Ключевые слова: плазма, взаимодействие, процесс, переходные процессы, хлор, кремний

Аннотация. Исследования, представленные в данной работе, расширяют возможные аспекты технологического использования газовых разрядов в технологии обработки и модификации различных материалов. Известно, что плазма на основе химически активных веществ позволяет интенсифицировать традиционные химические процессы за счет более эффективного расходования энергии, подводимой к системе. При таком подходе определяющими становятся все стадии технологии и элементы кинетической схемы взаимодействующих частиц в плазмохимическом реакторе. Изучены процессы, наблюдаемые на фронтах переключения сигнала при импульсном питании разряда. Такой режим горения разряда позволяет добиться более эффективного использования реагентов, применяемых при плазмохимическом травлении различных материалов. Также выполнен обобщенный анализ причин, приводящих к появлению переходных процессов на фронтах переключения сигнала в разряде с периодическим изменением тока. Рассмотрены вопросы релаксации тяжелых заряженных и нейтральных частиц в плазме хлора.

Для цитирования:

Ситанов Д.В. Физические аспекты формирования химически активной среды в плазме хлора при импульсном питании разряда // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 51-63. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

В настоящее время низкочастотные разряды (НЧР) находят широкое применение при решении различных практических и научных задач. Так разряд на частоте порядка 10 кГц нашел применение в CO₂-лазерах, поскольку данный вид разряда, занимая промежуточное положение между высокочастотными разрядами и разрядами на постоянном токе, имеет ряд принципиальных особенностей. На электродах в соответствующие полупериоды происходят пробои с формированием катодного слоя, но при этом слабый низкочастотный ток смещения не приводит к замыканию тока на электроды, что стабилизирует работу лазера [1, 2]. Кроме того, низкочастотные источники питания для



возбуждения НЧР существенно дешевле импульсных или резонансных СВЧ-генераторов, конструктивно более просты и стабильны в работе.

С другой стороны, применение плазмы в технологических целях является весьма эффективным приемом генерации химически активных частиц в плазменных реакторах. Так плазма на основе галогенов или кислорода является эффективной средой при реализации процессов травления различных материалов [3]. Примеры перечисленных газов сами по себе являются химически активными, к тому же в плазме они приобретают дополнительные возможности за счет их диссоциации с образованием атомов, которые, как известно, обладают еще более эффективными химическими свойствами [4]. Важно также отметить, что процессы плазмохимического травления часто протекают быстрее, чем в обычных химических реакторах, ввиду постоянной внутренней очистки поверхности реагирующих материалов ионами плазмы. Такой режим особо эффективен в плазме электроотрицательных газов [5, 6].

Одним из новых практических применений НЧР является его использование в дефектоскопии с целью визуализации механических и структурных дефектов на поверхностях твердых высококлассных материалов [7].

Важно отметить, что электроны в низкочастотном разряде генерируются на фронтах токовых импульсов периодическими выбросами, в особенности, если за время паузы между импульсами тока плазма практически полностью распадается и для зажигания разряда (пробоя разрядного промежутка) необходимо прикладывать напряжение, превышающее напряжение стационарного горения разряда. Этот экспериментальный факт описан в [8]. Так, в частности, в этих работах было показано, что при исследовании зажигания разряда в длинных трубках (размер которых в несколько раз превышал размеры самих электродов) начальный импульс напряжения, подаваемый на электроды разрядной системы, оказывался выше напряжения, необходимого для поддержания горения разряда. Вместе с тем известен и другой эффект, называемый «эффектом памяти» [9]. Суть его заключается в том, что после первого инициирующего плазменные процессы импульса напряжения последующие импульсы на фронтах зажигания разряда отличаются от первого. В случае малых пауз между импульсами питающего напряжения всплески сигнала на переднем фронте импульса напряжения, как правило, меньше первого импульса. В противном случае они оказываются почти одинаковыми. Объяснение данного факта приводится в работе [10]. Так, по мнению авторов данной статьи, основной причиной данного явления является повышенная скорость ионизации в НЧР. Действительно, в начальный момент импульса напряжения ток в цепи мал, а падение напряжения на разрядном промежутке велико. Поле в разряде значительно больше стационарного, что и инициирует в плазме процессы с участием заряженных частиц (электронов, ионов), которые, в свою очередь, влияют на электропроводность разрядного промежутка и на диссоциацию хлора при электронном ударе. Таким образом, «эффект памяти» – это не что иное как остаточная электропроводность разрядного промежутка за счет остаточной концентрации ионизированного плазмообразующего газа после паузы между импульсами тока.



Данный факт позволяет предположить, что в разрядах подобного типа диссоциация молекулярного плазмообразующего газа (например, хлора) будет протекать более эффективно, чем в тлеющем разряде постоянного тока. Данный факт может быть полезен в случае использования плазмы хлора для травления материалов. С другой стороны, вполне очевидно, что в НЧР процессы возбуждения, ионизации и диссоциации протекают, в основном, в фазе горения разряда, формируя совместно с рекомбинационными процессами стационарные значения радикалов, ионов и возбужденных частиц. В паузе импульсов тока энергия расходуется исключительно на рекомбинационные процессы. Данный факт позволяет использовать НЧР в диагностических целях для изучения процессов рекомбинации атомов хлора в плазме с использованием релаксационной импульсной методики (РИМ).

Основной целью данной работы являлось изучение переходных процессов, наблюдаемых на фронтах переключения сигнала при импульсном питании разряда. Эта задача оказалась достаточно важной, так как характерные времена гибели активных частиц в плазме могут составлять десятые и сотые доли секунды, то есть по времени быть соизмеримы с периодом следования токовых импульсов для низкочастотного разряда.

Постановка задачи и описание экспериментальной установки

В данной работе мы исследовали НЧР в хлоре, так как, с одной стороны, это достаточно часто используемая среда для плазмохимического травления материалов, а с другой – в плазме хлора оказывается возможным независимо изучать процессы гетерогенной рекомбинации атомов (без образования продуктов) и плазмохимического травления различных материалов. В работе [11] мы уже использовали РИМ для изучения этих процессов. При этом на фронтах переключения токовых импульсов в ряде случаев фиксировались резкие выбросы сигнала, которые, однако, не мешали решению основной задачи – получить спектральную кинетическую зависимость рекомбинации атомов хлора в условиях горения газового разряда. Такая ситуация складывалась лишь потому, что характерные времена исследуемых процессов были больше времени наблюдаемых переходных процессов при включении и выключении разряда. По сути, эти переходные процессы на фронтах переключения сигнала просто игнорировались, а спектральные кинетические зависимости экстраполировались до фактического фронта сигнала. Такой подход вполне оправдан, однако, если изучаемые процессы имеют соизмеримые времена с выбросами сигнала на переднем фронте импульса тока, то реализация релаксационной импульсной методики окажется затруднительной. Сказанное может стать актуальным при реализации РИМ совместно с эмиссионной спектроскопией, для которой, как известно, необходимо менять длительность паузы между фазами горения разряда вплоть до сравнительно малых величин или при изучении рекомбинационных процессов радикалов с малыми временами жизни.

Эксперименты проводились на установке, схема которой показана на рис. 1.

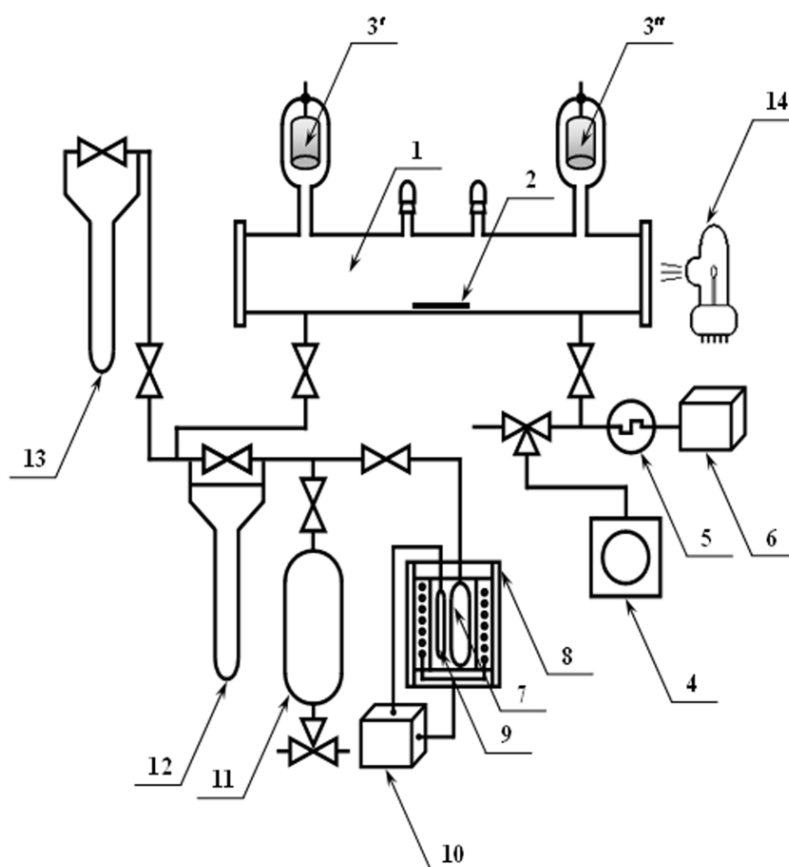


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – плазмохимический реактор; 2 – исследуемый образец (кремний); 3' – электрод (катод); 3'' – электрод (анод); 4 – вращательно-масляный насос ВН-461; 5 – вакуумметр ВТ-2; 6 – термопарный датчик ПМТ-2; 7 – ампула с солью CuCl_2 ; 8 – печь; 9 – термопара хромель/алюмель; 10 – милливольтметр Ш4501; 11 – емкость для хранения хлора; 12 – капиллярный масляный реометр; 13 – U-образный масляный манометр; 14 – лампа ДДС-30

Основной особенностью используемого нами блока питания для возбуждения разряда являлось то, что он позволял получать стабильный сигнал на разрядной трубке с подавленными пульсациями вплоть до десятков микросекунд. Это позволяло фиксировать переходные процессы в разрядной трубке, связанные с изменением электропроводности самого плазменного промежутка. Важно отметить, что конструкция блока питания в виде модулятора источника постоянного тока была необходима, так как одним из основных допущений успешной реализации РИМ являлось отсутствие интегрирующих (дифференцирующих) цепочек в токовой цепи электрической схемы, проявляющихся, как известно, только на переменной составляющей. В качестве основного элемента схемы модуляции постоянного тока мы использовали лампу ГМИ-10. В качестве задающего элемента схемы применялся генератор импульсов точной амплитуды Г5-75, позволяющий изменять длительность паузы t_p между импульсами горения разряда от 0.1 до 100 мс с дискретностью не хуже 1 мс (рис. 2, а).

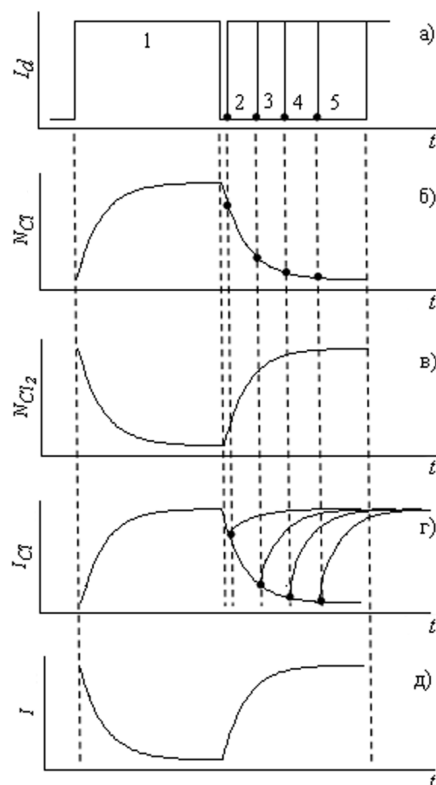


Рис. 2. Характерные виды сигналов, получаемые в ходе эксперимента: а – импульсы тока: время горения разряда (1), времена пауз (2–5): t_{p1} – t_{p4} ; б, в – зависимости концентраций атомов и молекул хлора при импульсном питании разряда; г, д – спектральная кинетическая зависимость излучения атомарного хлора и интенсивность прошедшего излучения через разрядный промежуток в НЧР

Ввиду вышеуказанных причин мы отказались от использования готовых импульсных источников питания и источников питания на основе резонансных высокочастотных схем.

Результаты и их обсуждение

Для анализа переходных процессов на фронтах токовых импульсов в НЧР использовалась РИМ совместно с эмиссионной и абсорбционной спектроскопией. Спектральные кинетические зависимости гибели атомов хлора в разряде получались как результат обобщения данных по остаточной концентрации атомов хлора в разряде при различных длительностях паузы (рис. 2, б). При этом относительное изменение концентрации атомов хлора (рис. 2, г) определялось с использованием оптической эмиссионной спектроскопии по изучению атомарного хлора на длине волны 452.6 нм (переход $5p^2 p_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 p_{3/2}$). Возможность использования данного перехода в спектральных количественных измерениях была показана в работах [12]. Динамика изменения концентрации молекулярного хлора при импульсном питании разряда (рис. 2, в) контролировалась по поглощению молекулярным хлором внешнего излучения от лампы ДДС-30 в окрестности длины волны 330 нм (абсорбционная спектроскопия), что соответствовало максимуму полосы поглощения молекулярного хлора и линейному участку излучения лампы. На рис. 2, д показана интенсивность прошедшего излучения от лампы через разрядный



промежуток при импульсном питании разряда. В качестве датчика использовался ФЭУ-39А совместно с универсальным малогабаритным монохроматором МУМ-1.

На рис. 3 и 4 приведены соответственно временные зависимости интенсивности излучения атомарного хлора и интенсивности прошедшего через стеклянный плазмохимический реактор излучения от лампы ДДС-30.

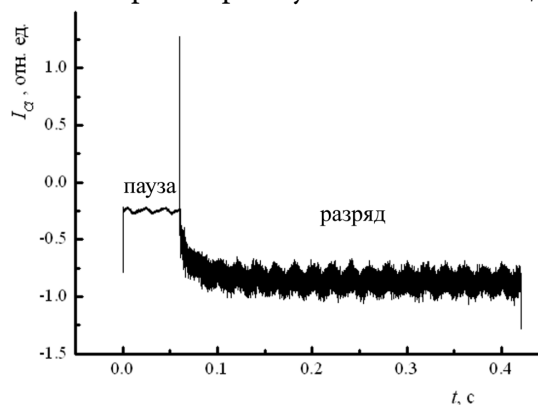


Рис. 3. Спектральная кинетическая зависимость, полученная с использованием РИМ совместно с эмиссионной спектроскопией, усредненная по набору однотипных импульсов, время паузы 60 мс, период 420 мс

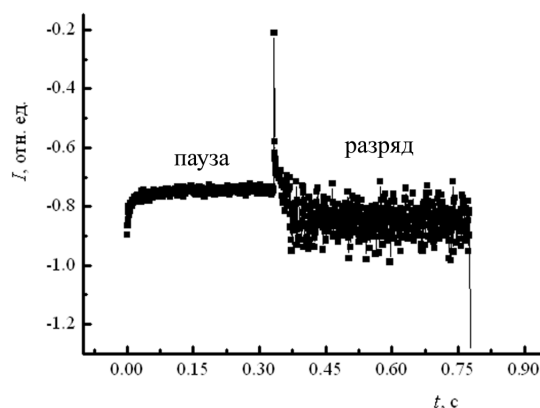


Рис. 4. Спектральная кинетическая зависимость, полученная с использованием РИМ совместно с абсорбционной спектроскопией, усредненная по набору однотипных импульсов, время паузы 333 мс, период 777 мс

При получении данных, показанных на рис. 4, длина волны поглощения варьировалась относительно величины 330 нм таким образом, чтобы собственное излучение разряда было минимальным. Все эксперименты проводились при общем давлении хлора в системе 100 Па. Ток разряда и расход плазмообразующего газа поддерживались на уровне 11 мА и 1,3 см³/с соответственно. Период следования импульсов и время горения разряда подбирались экспериментально таким образом, чтобы минимизировать влияние помех, связанных с проявлением гармоник кратных частоте 50 Гц (частоте, питающей схему сети).

Зависимости, показанные на рис. 3 и 4, получали как первичный материал, необходимый для экспериментального определения константы (вероятности) рекомбинации атомов на различных образцах. Как указывалось ранее, в более ранних работах переходные процессы на фронтах переключения сигналов игнорировались. В общем, они не мешали изучению кинетики рекомбинационных процессов в плазме хлора, так как в любом случае удавалось зафиксировать спектральную кинетическую зависимость, проэкстраполировав ее на начало токового импульса. В рамках данной работы мы решили более детально изучить фиксируемые экспериментально переходные процессы и возможные причины их возникновения. Дело в том, что времена переходных процессов и их вид зависели от соотношения времен горения разряда и паузы НЧР при неизменном периоде следования импульсов. Следовательно, схемотехническую причину возникновения переходных процессов не следует рассматривать как основную. Так, например, период следования импульсов 420 мс (для РИМ совместно с ЭС), неизменный для партии экспериментов, складывался из переменных величин времен паузы (10-80 мс) и горения разряда (410-340 мс) соответственно. Это позволило предположить, что причиной появления переходных процессов может быть, с одной стороны, изменение концентраций



заряженных частиц в плазме хлора (электронов и ионов) и через последовательность процессов, обсуждаемых в [13], атомов хлора, фиксируемых на переднем фронте импульса напряжения. С другой стороны, при значительной разнице подвижностей заряженных частиц плазмы (электронов и ионов) разрядный промежуток должен проявлять свойства реактивного элемента. При этом временная осциллограмма (рис. 5), должна иметь две фазы: емкостную (1) и индуктивную (2), которые определяются характером движения заряженных частиц в плазме.

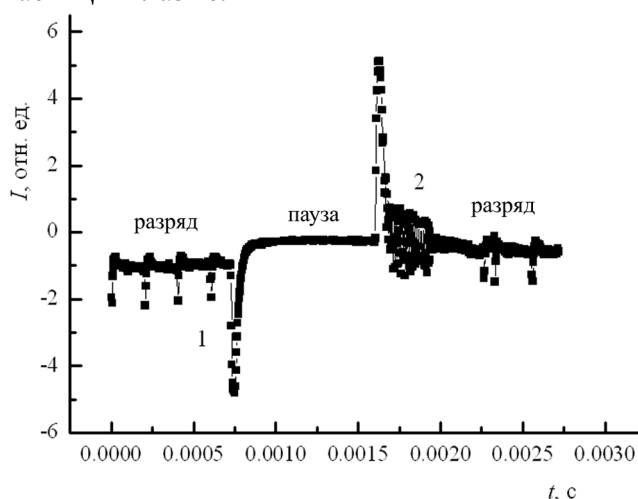


Рис. 5. Иллюстрация переходных процессов при включении – емкостная составляющая (1) и выключении разряда – индуктивная составляющая (2)

Однозначно утверждать в пользу конкретного механизма появления переходных процессов нельзя. Скорее всего, вид экспериментальных зависимостей объясняется обоими вышеуказанными факторами. Так, данные рис. 3 по излучению атомарного хлора можно интерпретировать как электромагнитную наводку, возникающую на реактивном элементе цепи (разрядной трубке). Данные же по поглощению внешнего излучения молекулярным хлором (рис. 4-7) позволяют высказать предположение о двойственном механизме возникновения переходных процессов.

На рис. 6 и 7 представлены детализированные изображения переходных процессов в НЧР, а в таблице 1 даны соотношения характерных участков для импульсов.

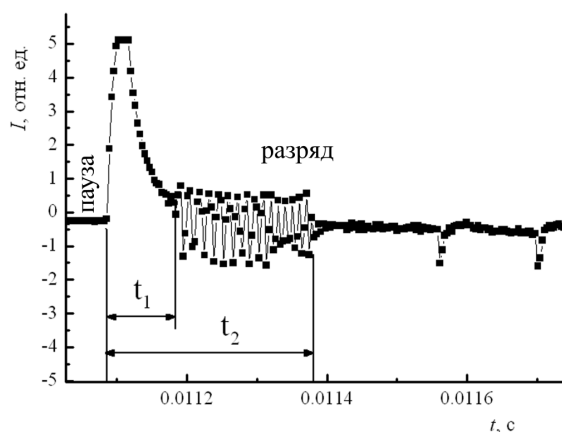


Рис. 6. Детализированное изображение индуктивной фазы переходных процессов в НЧР

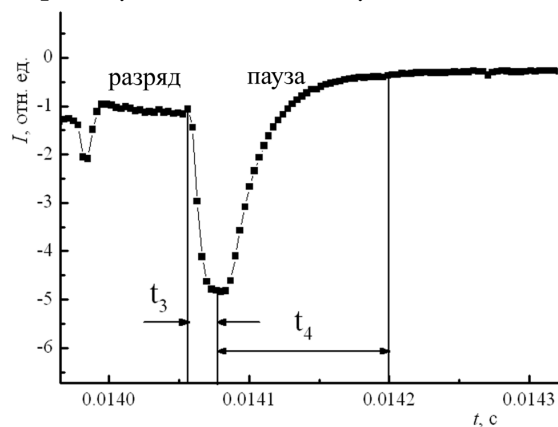


Рис. 7. Детализированное изображение емкостной фазы переходных процессов в НЧР



Таблица 1. Значения времен индуктивной и емкостной фаз импульсов в НЧР. Обозначения временных интервалов t_1 , t_2 , t_4 соответствуют рис. 6 и 7; временной интервал t_3 оставался неизменным и составлял 0.019 мс

t_p , мс	t_1 , мс	t_2 , мс	t_4 , мс
3	0.083	0.146	0.113
5	0.066	0.296	0.103
7	0.073	0.329	0.116
9	0.063	0.333	0.093
11	0.069	0.316	0.096
13	0.059	0.342	0.099
15	0.063	0.406	0.103
17	0.056	0.379	0.093
19	0.056	0.476	0.096
20	0.089	0.402	0.109
30	0.096	0.419	0.133
40	0.099	0.339	0.093
50	0.066	0.329	0.103
60	0.053	0.306	0.079
70	0.066	0.316	0.123
80	0.066	0.303	0.116
90	0.053	0.359	0.139
100	0.066	0.409	0.119

В связи с этим стоит ожидать проявление резонансных флуктуаций самих переходных процессов, подобно волновому характеру переноса зарядов в НЧР [14]. Данные рис. 8 и 9 подтверждают факт развития таких резонансных явлений в плазме. Отметим также и тот факт, что время горения разряда между импульсами тока выбиралось достаточным для выхода концентраций атомарного хлора на неизменные величины.

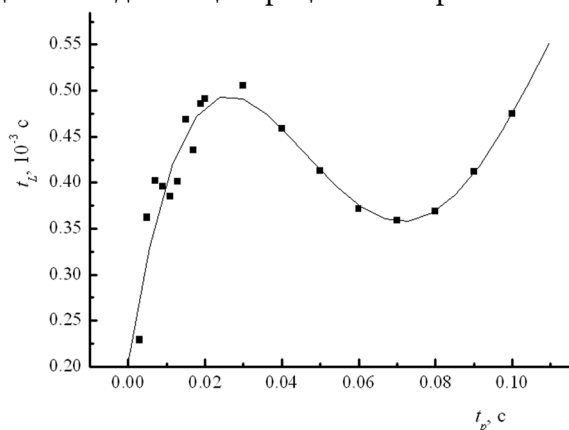


Рис. 8. Изменение временных интервалов развития переходных процессов для индуктивной фазы t_L НЧР при различных паузах горения разряда

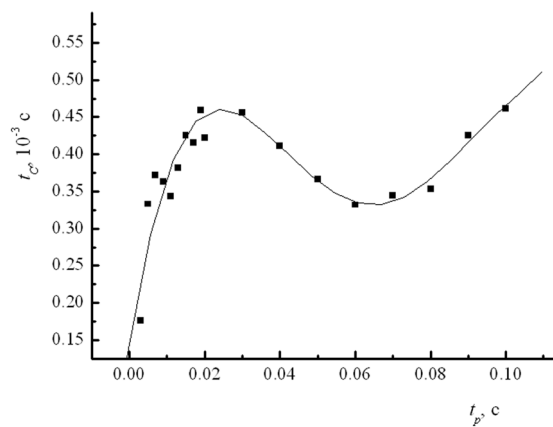


Рис. 9. Изменение временных интервалов развития переходных процессов для емкостной фазы t_C НЧР при различных паузах горения разряда

Итак, в качестве наиболее вероятной причины возникновения нелинейных переходных процессов на фронтах переключения сигналов в НЧР является специфика релаксации концентраций частиц газового разряда. Прогнозирование характера релаксационных процессов, определение характерных времен их протекания требует анализа кинетики и механизмов всех процессов, влияющих на баланс образования и гибели частиц того или иного сорта. В данной работе приводится обобщенный анализ результатов



эксперимента для объяснения резонансных процессов на фронтах переключения сигнала в НЧР, в первую очередь, на основе изменения концентрации электронов в распадающейся плазме во время паузы между импульсами тока. Кроме того, рассматриваются вопросы релаксации тяжелых заряженных и нейтральных частиц.

В постоянно горящем разряде через некоторое время после его зажигания происходит установление некоторых стационарных концентраций нейтральных и заряженных частиц, определяемых балансом скоростей их образования и гибели. В импульсном разряде необходимо учитывать различное влияние на баланс частиц в плазме как активной части импульса, так и паузы между ними, причем в зависимости от длительности импульса и частоты следования возможно установление квазиравновесных концентраций, отличающихся друг от друга.

В газовом разряде все основные процессы инициируют в основном электроны, поэтому, в первую очередь, следует рассмотреть эволюцию электронов в различные фазы импульса тока. Нарастание концентрации электронов в начальной фазе импульса тока происходит в результате ионизации нейтральных частиц при электронных ударах и может быть описано уравнением вида:

$$n_e = n_{e_0} e^{k_i N t}, \quad (1)$$

где n_{e_0} – начальный уровень концентрации электронов;

k_i – коэффициент скорости ионизации;

N – концентрация ионизируемых частиц;

t – текущее время.

Величина $1/k_i N$ представляет собой характерное время ионизации и по нашим оценкам для условий разряда пониженного давления в хлоре составляет порядка 10^{-6} - 10^{-7} с. Следовательно, при длительности импульса порядка 160 мс изменение концентрации тяжелых частиц в основной фазе импульса тока происходит при неизменной концентрации электронов. Однако начальная стадия формирования плазмы при включении разряда может сопровождаться импульсными выбросами электронной составляющей.

При выключении разряда одним из важных моментов является вопрос о деэлектронизации плазмы между импульсами. Анализ кинетики релаксации неравновесной газоразрядной плазмы требует совместного решения уравнений баланса для всех частиц плазмы. При этом релаксация энергии электронов имеет первостепенное значение, так как именно под действием электронов инициируется большинство плазменных процессов. Для средней энергии электронов E_e , можно записать:

$$\frac{dE_e}{dt} = \nu E_e (\delta_e + \delta_i), \quad (2)$$

где ν – частота соударений электронов с тяжелыми частицами плазмы;

δ_e, δ_i – средняя доля энергий, теряемая электронами при упругом и неупругом столкновениях.

Из выражения (2) следует следующее выражение для времени релаксации энергии электронов:

$$\tau_{E_e} = 1/(\nu(\delta_e + \delta_i)). \quad (3)$$



В плазме хлора пониженного давления $\delta_i \gg \delta_e$ и составляет $10^{-2} - 10^{-3}$ с. При давлении плазмообразующего газа от 100 Па и выше $v \geq 10^{10} \text{ с}^{-1}$, что соответствует значениям $\tau_{E_e} \leq 10^{-7} \div 10^{-8}$ с. Это существенно меньше времени релаксации концентрации электронов [15]. Поэтому процесс изменения концентрации электронов во времени в распадающейся плазме приближенно можно рассматривать исходя из предположения, что релаксация энергии электронов уже закончилась и их средняя энергия определяется температурой газа.

В общем случае для распадающейся плазмы характерны три основных канала гибели электронов:

1. Диффузия к стенкам с последующей гибелью на поверхности;
2. Электрон-ионная рекомбинация в объеме;
3. Прилипание к молекулам газа.

При присутствии в плазме отрицательных ионов диффузия заряженных частиц характеризуется свободным механизмом диффузии (в отличие от амбиполярного механизма, характерного для плазмы, практически лишенной отрицательных ионов). Эффективный коэффициент диффузии электронов в плазме с отрицательными ионами может быть найден из выражения [13]:

$$D_{ef} = D_+ \left(\frac{1 + \gamma + 2\beta\gamma}{1 + (\mu_+ / \mu_e)(1 + \beta) + \beta\mu_- / \mu_e} \right), \quad (4)$$

где D_+ – коэффициент диффузии положительных ионов;

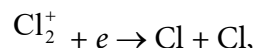
$\beta = n_- / n_e$ – относительная концентрация отрицательных ионов;

$\gamma = E_e / E_g$ – отношение средних энергий электронов и молекул газа;

μ_+ , μ_- , μ_e – подвижности положительных, отрицательных ионов и электронов соответственно.

Полагая из упомянутых выше соображений величину $\gamma = 1$ и задав $\mu_+ = \mu_- = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ и $\mu_e / \mu_+ = 250$, что с достаточной для оценок точностью применимо для многих тяжелых газов, в том числе и для хлора, были получены диффузионные времена жизни электронов в плазме хлора, содержащей отрицательные ионы. Для оценок считали, что $D_+ = 2.3 \cdot 10^4 \text{ см}^2 / \text{с}$. Результаты оценок показывают, что для наших условий эксперимента и радиуса разрядной трубки 1 см τ_D изменяется от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ с при варьировании β от 0 до 100. При этом аналогичные вычисления позволяют сделать общий вывод о том, что диффузия обеспечивает ощутимые времена деэлектронизации плазмы лишь при малых давлениях и радиусах разрядной трубки.

Среди процессов электрон-ионной рекомбинации интерес заслуживает диссоциативная рекомбинация:



коэффициент скорости которой при тепловых энергиях электронов равен $10^{-5} - 10^{-7} \text{ см}^3 / \text{с}$.

Время жизни электронов в этом процессе составляет:

$$\tau_e = 1 / (\alpha_{ei} n_{e0}), \quad (5)$$

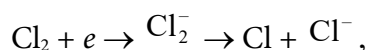
где α_{ei} – коэффициент скорости рекомбинации;

n_{e0} – начальная концентрация электронов.



Простые оценки рекомбинационного времени жизни τ_e по выражению (5) в предположении диапазона n_{e0} от 10^{10} до 10^{13} см⁻³ и $\alpha_{ei} = 10^{-5} - 10^{-7}$ см³/с дают значения в диапазоне $10^{-3} - 10^{-8}$ с. Эти данные позволяют заключить, что диссоциативная электрон-ионная рекомбинация является быстрым процессом, приводящим к деэлектронизации плазмы в паузе между импульсами тока и сама по себе не способна объяснить динамику переходных процессов на фронтах выключения сигнала при импульсном питании разряда.

Прилипание электронов к молекулам хлора:



обычно сопровождающееся диссоциацией последних, с одной стороны, является эффективным процессом гибели электронов в распадающейся плазме, а с другой стороны, способствует появлению отрицательных ионов, что, в общем, является характерным для электроотрицательных плазмообразующих газов. Этот процесс способствует наработке избыточной концентрации ионов в плазме, что может привести к появлению реактивного характера импеданса разрядного промежутка. Время жизни электронов в процессе прилипания может быть найдено из выражения:

$$\tau_{st} = 1 / \sigma_{st} V_{av} N , \quad (6)$$

где σ_{st} – сечение прилипания, см²;

V_{av} – средняя скорость теплового движения электронов;

N – концентрация молекул хлора.

Оба эти процесса могут стать причиной локального концентрационного экстремума атомов хлора.

Хлор относится к такому типу электроотрицательных газов, для которых диссоциативное прилипание не требует энергии активации. Эффективность процесса прилипания электронов к молекулам характеризуется величиной сечения, которое для хлора оценивается величиной $\sigma_{st} = 1 \cdot 10^{-17}$ см². Хлор с точки зрения эффективности процесса диссоциативного прилипания не является эффективным газом, например элегаз (SF₆) имеет сечение процесса прилипания электронов на уровне $1 \cdot 10^{-14}$ см². Расчеты по формуле (6) для хлора привели к величинам $\tau_{st} = 2 \cdot 10^{-7}$ с.

Таким образом, предварительный анализ показывает, что при малых временных интервалах, которыми и характеризуются фронты переключения токовых импульсов в плазме хлора, процессы диффузии, рекомбинации и прилипания электронов к молекулам плазмообразующего газа могут повлиять на деэлектронизацию распадающейся в паузе импульсов тока плазмы и через механизмы диссоциации хлора и образования ионов с последующей ион-ионной рекомбинацией объяснить причины появления на фронтах переключения токовых импульсов характерных переходных процессов. Для выяснения роли конкретного процесса в различных условиях, реализующихся в импульсном разряде, необходимые конкретные расчеты временных изменений концентраций электронов с учетом основных процессов их гибели. Такие расчеты можно осуществить, исходя из обобщенного уравнения:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\frac{D_e}{\lambda^2} n_e - \sigma_{st} V_{av} N n_e - \alpha_{ei} n_e n_+ \quad (7)$$

в предположении, что энергия электронов близка к тепловой.



В хлоре эффективно образуются отрицательные ионы и условие квазинейтральности плазмы следует записывать в виде $n_+ = n_- + n_e$. При этом скорость электронной рекомбинации следует записывать так:

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha_{ei} n_e n_+ . \quad (8)$$

Если $n_+ \gg n_e$, что и характерно для разрядов электроотрицательных газов, то даже полная рекомбинация электронов существенно не сказывается на величине n_+ . Поэтому следует использовать экспоненциальную форму, вытекающую из выражения (8):

$$n_e = n_{e0} e^{-\alpha_{ei} n_+ t} . \quad (9)$$

Если пользоваться выражением (9), то получаем более резкий спад концентрации электронов и, как следствие, более эффективную наработку ионной составляющей. Учитывая тот факт, что процессы рекомбинации ионов протекают гораздо медленнее, чем изменение концентрации электронов, их вклад в объяснение характера переходных процессов на фронтах переключения сигнала можно интерпретировать в двух вариантах. Во-первых, за счет ион-ионной рекомбинации, обеспечивающей квазинейтральность плазмы, в короткие промежутки времени после включения (выключения) разряда в реакторе могут образовываться избыточные концентрации атомов хлора. Во-вторых, относительно высокая концентрация ионов в плазме хлора, характеризующихся существенно меньшими подвижностями, чем электроны, создают условия реактивности электрической цепи, в которую включен плазменный реактор.

Заключение и рекомендации по использованию результатов

Таким образом, анализ экспериментальных данных и оценки характерных времен гибели заряженных частиц в НЧР позволяют заключить, что основной причиной появления переходных процессов на фронтах переключения сигнала является избыточная концентрация электронов и ионов, генерируемых в короткие промежутки времени включения/выключения разряда. Последнее определяет нестационарный реактивный характер разрядного промежутка, который можно характеризовать индуктивной и емкостной составляющими. Результаты, полученные в рамках данной работы, хоть и носят оценочный характер, но могут оказаться весьма востребованными и полезными при разработке альтернативных подходов при конструировании прецизионных химических реакторов и разработке новых технологических процессов.

Список источников

1. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. 3-е изд., доп. и перераб. Долгопрудный: Издат. дом «Интеллект», 2009. 736 с.
2. Sitanov D.V., Pivovarenok S.A. Kinetics of atomic recombination on silicon samples in chlorine plasma // *Plasma Physics Reports*. 2018. Vol. 44, no. 8. P. 713-722. DOI: 10.1134/S1063780X1808007X.
3. Luc Stafford, Joydeep Guha, Rohit Khare, Stefano Mattei, Olivier Boudreault, Boris Clain, Vincent M. Donnelly. Experimental and modeling study of O and Cl atoms surface recombination reactions in O₂ and Cl₂ plasmas // *Pure Appl. Chem*. 2010. Vol. 82, no. 6. P. 1301-1315. DOI: 10.1351/PAC-CON-09-11-02.



4. **Sitanov D.V., Efremov A.M., Svetstov V.I.** Dissociation of chlorine molecules in a glow discharge plasma in mixtures with argon, oxygen, and nitrogen // *High Energy Chemistry*. 1998. Vol. 32, no. 2. P. 123-126.
5. **Pivovarenok S.A., Murin D.B., Sitanov D.V.** Effect of a mixture's composition on the electrophysical parameters and emission spectra of hydrogen chloride plasma with chlorine and helium // *Russian Microelectronics*. 2021. Vol. 50, no. 1. P. 39-44. DOI: 10.1134/S1063739720060098.
6. **Efremov A.M., Betelin V.B., Kwon K.Хо., Snegirev D.G.** Plasma parameters and kinetics of active species in HBr + Cl₂ + O₂ gas mixture // *ChemChemTech*. 2019. Vol. 62, no. 7. P. 72-79. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5947.
7. **Sitanov D.V., Pivovarenok S.A.** Visualization of defects on the semiconductor surface using a dielectric barrier discharge // *Russian Microelectronics*. 2018. Vol. 47, no. 1. P. 34-39. DOI: 10.1134/S1063739718010067.
8. **Brok W.J.M., van Dijk J., Bowden M.D., van der Mullen J.J.A.M., Kroesen G.M.W.** A model study of propagation of the first ionization wave during breakdown in a straight tube containing argon // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003 Vol. 36. P. 1967.
9. **Shishpanov A.I., Ionikh Y.Z., Meshchanov A.V., Dyatko N.A.** Memory effect in the ignition of a low-pressure glow discharge in nitrogen in a long discharge tube // *Plasma Physics Reports*. 2014. Vol. 40, no. 6. P. 467-480. DOI: 10.1134/S1063780X1406005.
10. **Dyatko N.A., Ionikh Y.Z., Meshchanov A.V.** Estimation of plasma parameters in a pre-breakdown ionization wave at the glow discharge ignition in argon // *Plasma Sources Science and Technology*. 2021. Vol. 30, no. 5. 055015. DOI: 10.1088/1361-6595/abda9e.
11. **Sitanov D.V.** The role of chemical processes in the technological treatment of gallium arsenide under conditions of low-temperature non-equilibrium plasma reduced pressure in chlorine // *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*. 2021. Vol. 2, no. 4. P. 85-92. DOI: 10.52957/27821900_2021_04_85. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>
12. **Sitanov D.V., Pivovarenok S.A., Murin D.B.** The importance of taking into account the heterogeneous recombination of atoms when studying the kinetics of copper etching in chlorine plasma // *High Temperature*. 2022. Vol. 60, Suppl. 2. P. 146-152. DOI: 10.1134/S0018151X21050187.
13. **Efremov A.M., Svetstov V.I., Sitanov D.V.** The parameters of plasma and the kinetics of generation and loss of active particles under conditions of discharge in chlorine // *High Temperature*. 2008. Vol. 46, no. 1. P. 11-18. DOI: 10.1134/s10740-008-1003-4.
14. **Стародубцев М.В., Крафт К.** Лабораторное моделирование взаимодействия нестационарных электронных пучков с магнитоактивной плазмой // *Известия вузов. Радиофизика*. 2012. Т. LV. № 10-11. С. 683-697.
15. **Bogdanov E.A., Kudryavtsev A.A., Tsendin L.D.** Evolution of the density profiles and flows of charged particles during the diffusive decay of an electronegative gas plasma // *Technical Physics*. 2001. Vol. 46, no. 4. P. 404-410. DOI: 10.1134/1.1365462.

Поступила в редакцию 20.02.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 22.03.2023



Научная статья

УДК 665.76

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_64

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ БУТАДИЕНА-1,3 В ВОДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

Е. А. Смирнова

Елена Алексеевна Смирнова, канд. хим. наук, доцент

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

Ключевые слова:

термодинамические характеристики, бутадиен-1,3, растворимость, водно-аммиачные растворы, нитрат калия, высаливание, коэффициенты Генри

Аннотация. Изучена термодинамика процесса растворения бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах нитрата калия в интервале температур 20-80 °С. На основании полученных данных было установлено, что растворимость бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах подчиняется закону Генри. Показано, что нитрат калия оказывает высаливающее действие на растворимость бутадиена-1,3, который уменьшается с повышением температуры. Добавление аммиака к воде и водным растворам нитрата калия увеличивает растворимость бутадиена-1,3. Определены термодинамические функции процесса растворения бутадиена-1,3 и термодинамические характеристики гидратированного углеводорода в водно-аммиачных растворах нитрата калия. Увеличение теплоты растворения бутадиена-1,3 в водно-аммиачном растворе нитрата калия подтверждает предположение об образовании водородной связи между атомами водорода молекулы аммиака и π -электронами бутадиена-1,3. Сравнение численных значений термодинамических функций процесса растворения бутадиена-1,3 и 2-метилпропена показало, что с увеличением степени ненасыщенности молекулы увеличивается как изменение энтальпии, так и изменение энтропии.

Для цитирования:

Смирнова Е.А. Термодинамика процессов растворения бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 64-69. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

Водные растворы углеводородных газов широко используются в нефтехимической промышленности. В связи с этим большое практическое значение приобретает изучение растворимости этих соединений в воде и водных растворах электролитов. Изучение влияния аммиака на растворимость углеводородов в водных растворах, а также термодинамики этих процессов приобретает особое теоретическое значение для объяснения своеобразия свойств растворов неполярных газов и понимания структурных изменений воды и ее ролью в биологически важных объектах.



Исследование реакций комплексообразования ионов серебра (I) и меди (I) с ненасыщенными углеводородами и аммиаком [1] потребовало изучение термодинамики процессов растворения бутадиена-1,3 в водных и водно-аммиачных растворах электролитов. В данной работе определены термодинамические функции процесса растворения и термодинамические характеристики бутадиена-1,3 в водных и водно-аммиачных растворах нитрата калия.

Основная часть

Растворимость бутадиена-1,3 определяли в 0,1 М растворе нитрата калия при молярных концентрациях аммиака 10^{-4} – 10^{-1} моль/л в интервале температур 20–80 °С и давлении углеводорода 386–743 мм рт. ст.

Растворимость бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах определяли методом газо-жидкостной хроматографии. При этом использовали бутадиен-1,3 с массовой долей основного компонента 99,6–99,9%. Растворы готовили в термостатированном ($\pm 0,1$ °С) стеклянном реакторе с барботером и магнитной мешалкой в 0,1 М растворах нитрата калия в присутствии аммиака. Газ пропускали через исследуемый раствор с постоянной скоростью в течение 45–50 мин до достижения состояния равновесия, которое определяли по постоянству концентрации углеводорода. Чтобы предотвратить потерю аммиака из реактора, углеводород предварительно пропускали через проточный реактор с раствором того же состава. Контроль за постоянством концентрации аммиака в растворе осуществляли измерением рН раствора на универсальном рН-метре. После достижения состояния равновесия из реактора с помощью шприца отбирали 5–7 проб раствора, который анализировали на лабораторном газовом хроматографе с детектором по теплопроводности. Неподвижной фазой служил диатомитовый кирпич, пропитанный эфиром триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты. Скорость газа-носителя водорода 60–79 мл/мин, давление водорода 0,8 ати, ток детектора 80 мА, температура колонки 50 °С. Для ввода жидких проб хроматограф был оборудован специальной приставкой.

Растворимость углеводорода *C*, % мас., рассчитывали по формуле

$$C = \frac{S \cdot K' \cdot 100}{Q \cdot d},$$

где *S* – площадь пика, см²;

K' – калибровочный коэффициент, г/см²;

Q – объём пробы, мл;

d – плотность исследуемого раствора, г/см³.

Для определения калибровочных коэффициентов в пробирку вносили навеску спирта-ректификата, охлаждали в смеси льда с солью и в неё помещали стеклянную ампулу с навеской углеводорода. Пробирку закрывали и ампулу разбивали специальным бойком. Затем отбирали с помощью микрошприца пробу полученного раствора, который анализировали на хроматографе. Калибровочный коэффициент рассчитывали по данным анализа 3–5 проб спиртовых растворов с различным содержанием углеводорода.



На основании полученных экспериментальных данных было установлено, что растворимость бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах подчиняется закону Генри. При этом выполняется уравнение Сеченова. Экспериментальные данные по растворимости бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах нитрата калия (табл. 1) показывают уменьшение растворимости бутадиена-1,3 в 0,1 М растворах нитрата калия по сравнению с растворами нитрата аммония [2]. Этот высаливающий эффект в растворах нитрата калия с повышением температуры уменьшается.

Таблица 1. Растворимость (S , % мас.) бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах KNO_3 (0,1 М) при различных температурах (T , °С) и давлениях (P , мм рт. ст.)

T , °С	Концентрация аммиака, моль/л									
	0		10^{-4}		10^{-3}		10^{-2}		10^{-1}	
	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P
20	0,079	732	0,079	733	0,083	735	0,085	734	0,093	733
30	0,061	713	0,061	714	0,061	714	0,065	717	0,068	719
40	0,045	691	0,045	695	0,045	695	0,044	680	0,049	698
50	0,037	660	0,037	661	0,037	661	0,038	660	0,042	660
60	0,029	594	0,029	594	0,028	594	0,029	593	0,030	592
70	0,019	512	0,019	509	0,019	509	0,018	502	0,018	505
80	0,014	400	0,014	400	0,015	429	0,014	424	0,014	386

Обычно неэлектролиты высаливаются большинством простых солей и всаливаются большими молекулами органических солей [3-5]. Известны случаи всаливания в присутствии таких крупных ионов, как ионы аммония. В случае растворимости 2-метилпропена в воде и водных растворах нитрата аммония этот эффект практически не наблюдается.

Добавление аммиака к воде и водным растворам электролита увеличивает растворимость бутадиена-1,3, что обусловлено в первую очередь гидрофобным взаимодействием углеводорода с молекулами аммиака. Переориентация диполей воды в гидратной оболочке углеводорода вызывает переориентацию диполей в гидратной оболочке аммиака. Вклад диполь-дипольного взаимодействия аммиак-вода уменьшается, а вклад дисперсионного взаимодействия увеличивается. Упрочнение структуры воды в гидратных оболочках молекул аммиака и углеводорода, приводящее к уменьшению энтропии, вызывает гидрофобное взаимодействие углеводород – аммиак. Этот всаливающий эффект увеличивается с повышением концентрации аммиака и мало зависит от природы электролита. С повышением температуры влияние аммиака на растворимость уменьшается и при 40–50 °С становится малозаметным.

Ранее [2] для объяснения повышенной растворимости 1,3-бутадиена в водном растворе электролита в присутствии аммиака было высказано предположение об образовании водородной связи между атомами водорода молекулы аммиака и π -электронами бутадиена-1,3. Это предположение находит подтверждение в увеличении теплоты растворения углеводорода в водно-аммиачном растворе электролита и понижении всаливающего эффекта с повышением температуры.

Растворы углеводородных газов в воде обладают рядом особенностей, отличающих их от неводных растворителей. Растворимость углеводородов в воде значительно



меньше, чем в неполярных растворителях. Аномалии водных растворов углеводов [6-13] можно объяснить на основе современных представлений о структуре воды [14-16]. Имеется ряд данных, свидетельствующих о том, что при изменении температуры происходит существенная перестройка структуры воды, изменение ближней упорядоченности ее молекул. Уменьшение энтальпии и энтропии при растворении углеводородных газов связано со сдвигом равновесия в растворах в сторону образования льдоподобных кристаллических структур, образованием полостей в воде и с внедрением молекул газа в эти полости. Неэлектролит вытесняет молекулы воды в кристаллический каркас, в результате чего увеличивается число водородных связей.

На основе полученных экспериментальных данных по растворимости бутадиена-1,3 были вычислены коэффициенты Генри (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты Генри ($K \cdot 10^{-6}$) (мм рт. ст.-моль раствора/моль газа) для растворов бутадиена-1,3 в воде и в водно-аммиачных 0,1 М растворах нитрата калия при различных температурах

Температура, °С	20	30	40	50	60	70	80	
Вода	2,49	3,25	3,94	4,98	6,01	7,33	8,29	
Раствор KNO_3								
Концентрация аммиака, моль/л	0	2,74	3,54	4,55	5,29	6,0	7,75	8,6
	0,0001	2,73	3,53	4,54	5,28	6,03	7,73	8,59
	0,001	2,64	3,51	4,53	5,25	6,00	7,72	8,56
	0,01	2,57	3,30	4,51	5,21	6,00	7,77	8,54
	0,1	2,36	3,15	4,28	4,58	5,80	7,78	8,52

Как видно из рис. 1, зависимость логарифма обратного значения коэффициента Генри от обратной температуры имеет линейный характер. По тангенсу угла наклона этих прямых были вычислены теплоты растворения углеводов. Полученные значения были использованы для расчёта ΔG°_{298} и ΔS°_{298} процесса растворения углеводов.

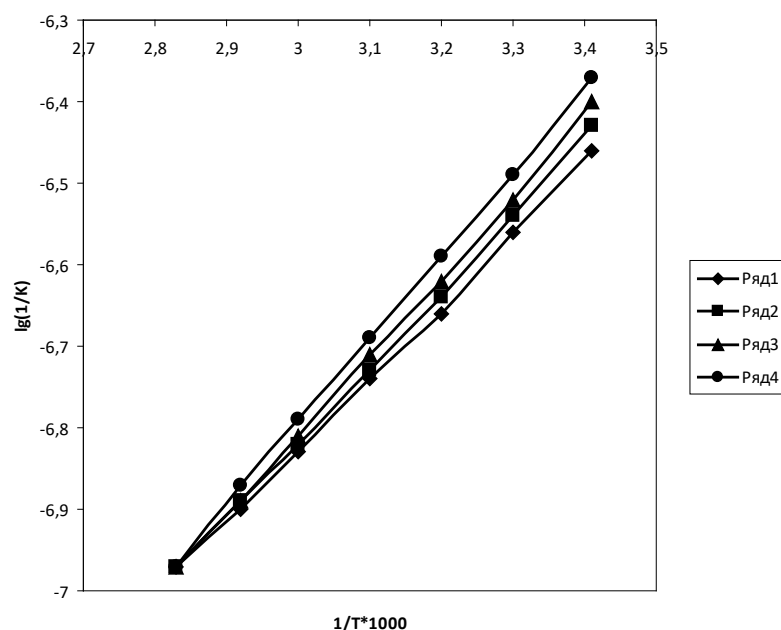


Рис. 1. Зависимость логарифма обратных значений коэффициентов Генри от обратной температуры для растворов бутадиена-1,3 в водно-аммиачных растворах нитрата калия с молярной концентрацией 0,1 моль/л при концентрациях аммиака (моль/л): 1 – 0,0001; 2 – 0,001; 3 – 0,01; 4 – 0,1



Анализ термодинамических свойств водных растворов неэлектролитов, являющихся слабыми акцепторами протонов, показывает, что стабилизация структуры воды уменьшается при нагревании. Это проявляется в отрицательных значениях энтальпии и энтропии. Отрицательное значение энтальпии отражает упрочнение структуры воды при растворении неэлектролита. Упорядочивание, которое происходит при этом, проявляется в отрицательных значениях энтропии.

На основе полученных экспериментальных данных по растворимости бутадиена-1,3 рассчитаны термодинамические функции процессов растворения (табл. 3).

Таблица 3. Термодинамические функции процессов растворения бутадиена-1,3 в водных и водно-аммиачных растворах при температуре 25 °С

Состав раствора	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/(моль·К)
H ₂ O	-28,84	19,65	-164,22
KNO ₃ (0,1 М)	-16,72	10,87	-91,54
KNO ₃ (0,1 М), NH ₃ (0,01 М)	-17,56	10,45	-94,05

Сравнение численных значений термодинамических функций процесса растворения углеводородов [2] показывает, что с увеличением степени ненасыщенности молекулы увеличивается как изменение энтальпии, так и изменение энтропии. Это объясняется характером взаимодействия растворителя с растворенным веществом. Чем больше выделяется теплоты при образовании растворов, тем выше должна быть его структурная упорядоченность, приводящая к уменьшению энтропии. Увеличение теплоты растворения бутадиена-1,3 в водно-аммиачном растворе нитрата калия подтверждает предположение об образовании водородной связи между атомами водорода молекулы аммиака и π -электронами бутадиена-1,3.

Уменьшение энергии Гиббса при введении электролита в раствор определяет термодинамическую устойчивость раствора углеводорода. Эта величина больше для растворов 2-метилпропена.

Термодинамические характеристики гидратированного бутадиена-1,3 (табл. 4) в водных и водно-аммиачных растворах вычислялись по уравнениям:

$$L_{\text{газ}} + n\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow L_{\text{ақ}}$$
$$(\Delta H^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{ақ}} = (\Delta H^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{газ}} + (\Delta H^{\circ}_{298})_{\text{растворения}}$$
$$(\Delta S^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{ақ}} = (\Delta S^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{газ}} + (\Delta S^{\circ}_{298})_{\text{растворения}}$$
$$(\Delta G^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{ақ}} = (\Delta G^{\circ}_{298})^{\text{обр.}} L_{\text{газ}} + (\Delta G^{\circ}_{298})_{\text{растворения}}$$

Таблица 4. Термодинамические характеристики гидратированного бутадиена-1,3 в водных и водно-аммиачных растворах KNO₃ (0,1 М) при 25 °С

Состав раствора	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/(моль·К)
H ₂ O	81,3	170,2	114,2
KNO ₃ (0,1 М)	93,4	161,4	186,9
KNO ₃ (0,1 М), NH ₃ (0,01 М)	92,5	161,0	184,3

Выводы

Установленное в данной работе влияние различной степени ненасыщенности углеводорода на его растворимость в водно-аммиачных растворах электролитов может быть в дальнейшем использовано для усовершенствования методов разделения и очистки углеводородов.



Список источников

1. **Смирнова Е.А.** Устойчивость комплексных соединений ионов серебра (I) и меди (I) с ненасыщенными углеводородами и аммиаком // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2020. Т. 1, вып. 1. С. 57-62. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_56. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1>
2. **Смирнова Е.А., Латыпова О.И., Побегалова Д.Н.** Изучение растворимости ненасыщенных углеводородов в водных и водно-аммиачных растворах электролитов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51, вып. 8. С. 22-24.
3. **Мазунин С.А., Чечулин В.Л.** Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония. Пермь: ПГНИУ, 2012. 114 с.
4. **Мазунин С.А., Панасенко В.А., Зубарев М.П., Мазунина Е.Л.** Изучение растворимости в системе Na^+ , $\text{NH}_4^+/\text{HCO}_3^-$, Cl^- - H_2O при 15, 20, 25 и 30 °С // *Журнал неорганической химии*. 1999. Т. 44, № 6. С. 999–1007.
5. **Луцык А.И., Рудаков Б.Е., Гундилович Г.Г.** Растворимость углеводородов в системе вода - азотная кислота // *Укр. хим. журнал*. 1992. Т.58, № 8. С. 646-650.
6. **Мочалин В.Н.** Термодинамика растворения неэлектролитов в системах вода – уксусная кислота и вода – серная кислота: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Донецк, 2000. 20 с.
7. **Миргород Ю.А.** Фазовый переход жидкость - жидкость в водных растворах n-углеводородов и амфифилов // *Письма в журнал технической физики*. 2010. Т. 36, № 19. С. 37-43.
8. **Миргород Ю.А.** Термодинамический анализ структуры водных растворов углеводородов C_{12} - C_{18} // *Журнал структ. химии*. 2009. Т. 50, № 3. С. 478-492.
9. **Buchanan P., Aldiwan N., Soper A. K., Creek J.L., Koh C.A.** Decreased structure on dissolving methane in water // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 415, no. 1. P. 89-93. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.08.064.
10. **Tsonopoulos C.** Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water // *Fluid Phase Equilibria*. 1999. Vol. 156. P. 21-33. DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00021-7.
11. **Миргород Ю.А.** Полиаморфный переход жидкость - жидкость в водных растворах n-углеводородов и ПАВ: оценка энтальпия, изотермической сжимаемости и внутреннего давления // *Изв. Юго-Западного гос. ун-та. Сер. Техника и технологии*. 2014. № 3. С. 91-98.
12. **Siva Prasad V., Rajagopal E., Manohara Murthy N.** Thermodynamic properties of ternary mixtures containing water, 2-ethoxyethanol, and *t*-butanol at 298.15 K // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2010. Vol. 84. P. 2211-2216. DOI: 10.1007/S10973-005-0651-4.
13. **Dougan L., Bates S.P., Hargreaves R., Fox J.P.** Methanol-water solutions: a bi-percolating liquid mixture // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 121. P. 6456-6462. DOI: 10.1063/1.1789951.
14. **Petersen C. Tielrooij K.-J., Bakker H. J.** Strong temperature dependence of water reorientation in hydrophobic hydration shells // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 130(21). 214511. DOI: 10.1063/1.3142861.
15. **Alexander S. Lyons, Jr. and Steven W. Rick.** Simulations of water and hydrophobic hydration using a neural network potential // *Chemical Physics*. 2021. No. 7. 11 p. DOI: org.10.48550/arXiv.2101.02754. URL: <https://arxiv.org/pdf/2101.02754.pdf>
16. **Shiraga K., Suzuki T., Kondo N., Ogawa Y.** Hydration and hydrogen bond network of water around hydrophobic surface investigated by terahertz spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 141(23). 235103. DOI: org/10.1063/1.4903544.

Поступила в редакцию 18.01.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 21.03.2023



Научная статья

УДК 66.092-977.004.942

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_70

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ РЕЗИН ПРИ ПИРОЛИЗЕ РЕЗИНОВЫХ ОТХОДОВ

М. Е. Соловьев¹, В. Ф. Каблов², С. Л. Балдаев³, М. О. Федорова³

Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор, Виктор Федорович Каблов, д-р техн. наук, профессор, Сергей Львович Балдаев, кандидат технических наук, Мария Олеговна Федорова

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, soloviev56@gmail.com

²Волжский политехнический институт (филиал), Волгоградский государственный технический университет, Волжский, Россия, kablov@volpi.ru

³ООО «Технологические системы защитных покрытий», Москва, г. Щербинка, Россия, s.baldaev@tspc.ru, m.fedorova@tspc.ru

Ключевые слова:

изношенные шины; резино-вые отходы; пиролиз; кинетическая модель, квантово-химический расчет

Аннотация. Применительно к процессу пиролиза изношенных шин и отходов резинотехнических изделий в промышленном реакторе приведена кинетическая модель термодеструкции полимера. Выполнены квантово-химические расчеты изменения термодинамических функций при вероятных химических реакциях деструкции сетчатых эластомеров. В качестве продуктов реакции рассмотрена твердая фракция (технический углерод и отходы металла) и парогазовая смесь, разделяемая на три фракции углеводородов. При описании кинетики деструкции резин использована формальная кинетическая схема, отражающая механизм процесса как совокупность радикально-цепных реакций деструкции полимера. Каждой фракции углеводородов соответствует определенный набор кинетических констант, температурные зависимости которых приняты аррениусовскими. Удовлетворительное согласие полученных расчетных термогравиметрических зависимостей с экспериментальными данными различных авторов позволило аппроксимировать кривые термодеструкции резин кривыми, характеризующими каучуки общего назначения.

Для цитирования:

Соловьев М.Е., Каблов В.Ф., Балдаев С.Л., Федорова М.О. Моделирование кинетики термодеструкции резин при пиролизе резиновых отходов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 1. С. 70-85. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Введение

Проблема переработки изношенных шин и резинотехнических изделий, а также отходов их производства имеет технико-экономический и экологический аспекты [1]. С технико-экономической точки зрения постоянный рост цен на ископаемые углеводороды приводит к необходимости поиска эффективных путей переработки изделий из



них, среди которых изделия на основе эластомеров составляют значительную часть. С точки зрения экологии данный вид отходов представляет существенную опасность ввиду малой скорости биоразложения и наличия в них опасных примесей тяжелых металлов, главным образом цинка. В результате жестких регуляторных норм, принятых в ЕС, вторичной переработке подвергается почти 100% данного вида отходов [2]. Однако в России объемы переработки изношенных шин существенно меньше.

Существует достаточно много способов переработки изношенных шин и амортизованных резиновых изделий [3]. Одним из таких способов является термический пиролиз данного вида отходов, проводимый при температурах выше 350 °С без доступа воздуха [4-6]. Выходом процесса является углеродная твердая фракция, которая после дальнейшей очистки и измельчения может быть переработана в технический углерод, отходы металла и парогазовая смесь углеводородов, которые могут быть разделены на фракции и использованы в качестве топлива. Тяжелые фракции углеводородов могут применяться в качестве пластификаторов в резиновой промышленности и при получении асфальтобетонов. Технологически процесс организуют по периодической или непрерывной схеме. Для ускорения процесса и увеличения выхода легких фракций могут применяться катализаторы [7-9].

Большое количество работ посвящено свойствам топлив, получаемых из жидких фракций пиролиза [10-13]. Поскольку состав резин изношенных шин зависит как от их производителя, так и от типоразмера, фракционный состав топлива, получаемого в результате пиролиза, также может изменяться [14]. Использование современных физико-химических методов анализа позволяет получить детальную характеристику этих продуктов. Так в работе [15] методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (GC-MS) был проанализирован состав жидких продуктов пиролиза изношенных шин, а также муниципальных полимерных отходов. Пиролиз проводили в замкнутом реакторе при температуре 400 °С и давлении 50 Па. Установлено, что в состав получаемых продуктов входило более трехсот индивидуальных соединений, основную долю которых составляли ароматические соединения (33,5%), далее нафтены (28,6%), олефины (19,2%) и парафины (7,0%). Авторы работы [16] исследовали продукты пиролиза изношенных шин, полученные в двухшнековом экструдере. Было проведено сравнение составов продуктов пиролиза при проведении процесса без катализатора и в присутствии СаО в качестве катализатора. Анализ состава углеводородной фракции проводили с использованием масс-анализатора ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием (FT-ICR MS) и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Согласно полученным данным, содержание углеводородов в продуктах пиролиза составило 74,9% при проведении процесса без катализатора и 78,6% в присутствии СаО. Содержание углеводородов с одним атомом серы составило 14,3 и 13,9% соответственно. Углеводородная фракция включала ароматические углеводороды (26%), тетра-ароматические (13 и 15%) и пента-ароматические (22 и 30%). Авторами работы [17] изучен процесс пиролиза резин из грузовых и автобусных шин с использованием в качестве катализатора цеолита ZSM-5. В качестве аппаратуры для пиролиза использовался лабораторный реактор закрытого типа с неподвижным слоем. Исследовано влияние температуры процесса в диапазоне 300–580 °С и концентрации катализатора на выход жидкой и газообразной фракций углеводородов,



их состав и физические свойства. Установлено, что с увеличением температуры процесса наблюдалось увеличение выхода газообразной фракции пиролиза с соответствующим уменьшением доли жидкой фракции. Использование катализатора позволило снизить температуру пиролиза и увеличить долю газообразной фракции. Анализ показал, что газообразная фракция, доля которой в зависимости от условий процесса составляла 5-30%, состоит из углеводородов C_1 - C_4 . Анализ жидкой фракции углеводородов методом GC-MS показал на наличие большого разнообразия соединений, основную долю которых составляли ароматические соединения, такие как бензол, толуол, *o*-ксилол, нафталин и *d*-лимонен.

В работе [18] предпринята попытка кинетического анализа образования изопрена и *dl*-лимонена при пиролизе резин на основе натурального каучука из изношенных шин. При этом использовались методы термогравиметрии в сочетании с масс-спектроскопическим методом. Согласно полученным оценкам, энергии активации реакций образования изопрена и *dl*-лимонена составили соответственно 131 и 115 кДж/моль. Оценки порядков реакций для данных продуктов составили соответственно значения 1,2 и 1,1.

Классическая периодическая технологическая схема пиролиза изношенных шин включает [19] их подготовку, в ходе которой может осуществляться извлечение бортовых колец и предварительное измельчение, загрузку в реактор и проведение процесса при заданной температуре. В ходе процесса из реактора отбирается парогазовая смесь, из которой газовая фракция частично расходуется на питание горелок для обогрева реактора и частично утилизируется, а жидкая фракция поступает в блок конденсации, где производится ее дальнейшее разделение на фракции. После окончания процесса происходит разгрузка реактора и разделение технического углерода и металла. В настоящее время широкое распространение получил вариант конструктивного оформления реактора в виде горизонтального вращающегося цилиндра. Вариант такой схемы приведен в работе [20]. В настоящей работе были изучены продукты пиролиза резин в этом варианте реактора.

Для моделирования и оптимизации процесса пиролиза резин в промышленных реакторах, прежде всего, необходимо иметь систему кинетических уравнений реакций, описывающих процесс термодеструкции полимерной части отходов. Цель работы – построение формальной кинетической схемы реакций, обеспечивающей моделирование кинетики термодеструкции полимеров в процессе пиролиза изношенных шин и резиновых отходов. Данная кинетическая схема, с одной стороны, должна быть обоснована как с точки зрения радикально-цепного механизма термодеструкции, так и с точки зрения характера продуктов, получаемых в реальном производственном процессе. С другой стороны, эта схема не должна быть слишком сложной, чтобы при моделировании работы производственного реактора путем решения связанной задачи теплопередачи и химической кинетики ее реализация не требовала чрезмерных компьютерных ресурсов. Для достижения поставленной цели исследования были решены следующие задачи: 1) исследование продуктов пиролиза резиновых отходов реального промышленного реактора с тем, чтобы определить их качественный состав; 2) квантово-химическое моделирование процесса термодеструкции модельных соединений, соответствующих по своей структуре



звеньям цепей полимерной части резиновых отходов для определения отдельных стадий схемы реакций.

Экспериментальная часть

Для построения формальной кинетической схемы был проанализирован состав продуктов пиролиза изношенных шин в промышленном реакторе периодического действия. Реактор имел цилиндрическую форму диаметром 2,5 м и длиной 9,2 м с толщиной стенки из нержавеющей стали 9 мм и располагался горизонтально на опорах в виде катков с возможностью медленного вращения на них. Обогрев реактора осуществлялся в нижней части тремя газовыми горелками мощностью 0,6 МВт и одной жидкостной горелкой мощностью 0,25 МВт. Жидкостная горелка использовалась для начального прогрева реактора, а после начала выделения газовой фракции пиролиза – для питания газовых горелок. Автоматизированная система управления подачей топлива горелок обеспечивала заданный режим нагрева и поддержания температуры. Дымовые газы проходили по всей поверхности цилиндра, чем достигался его равномерный нагрев. Температуры дымовых газов на выходе из реактора и парогазовой смеси на выходе из реактора регистрировались при помощи датчиков температуры с пределом измерения до 700 °С и погрешностью измерения не более 0,1 градуса. Загрузка реактора обезличенными грузовыми и легковыми автомобильными шинами без их предварительного измельчения осуществлялась через люк в переднем торце реактора. Через этот же люк после окончания процесса выгружались отходы металлической проволоки. Выход парогазовой смеси осуществлялся через отверстие в заднем торце реактора, расположенное соосно с ним. Через это же отверстие выгружался технический углерод после окончания процесса пиролиза. Выходящая из реактора парогазовая смесь поступала в блок конденсации, где разделялась на три жидких фракции, различающиеся температурой кипения и названные в дальнейшем, условно, легкая, средняя и тяжелая, и газовую фракцию, которая поступает на обогрев реактора, а ее избыток утилизируется. Масса загрузки материала в реактор составляла в среднем 6120 кг, доля грузовых шин – в среднем 88%. На выходе процесса доля жидкого топлива составляла в среднем 35%, доля технического углерода – 29%, доля металлических отходов – 21%, доля газообразной фракции – 15%.

Жидкие фракции подвергались исследованию с целью сравнения по составу с образцом жидкого печного топлива производства ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева", которое производится согласно ТУ 38.101656-99 из дистиллярных фракций, получаемых прямой перегонкой нефти и вторичными процессами нефтепереработки.

Для анализа были взяты пробы трех фракций пиролиза, из которых в качестве топлива используются только легкая и средняя фракции, а тяжелая фракция предполагается к использованию в качестве пластификатора – мягчителя при производстве резиновых смесей. Плотность при 20 °С легкой фракции составляла в среднем 835 кг/м³, плотность средней фракции изменялась в диапазоне 850–950 кг/м³ в зависимости от условий технологического процесса и партии отходов шин.



В настоящей работе физико-химические свойства топлива исследовали методами ИК- и УФ-спектроскопии, а также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Получение ИК-спектров осуществляли с использованием прибора ИК-Фурье RX-1, пробы готовили в виде микрослоя между стеклами KRS5. УФ-спектры снимали на приборе Spexord M40. Запись спектров осуществляли в кювете $d = 10$ мм. Анализы методом жидкостной хроматографии производили с использованием прибора UV-VIS LCD 2563, детектор UV - $\lambda = 210, 254$ нм. Условия записи спектров: колонка C-18, 5 мкм, длина 150 мм, $d = 5$ мм, подвижная фаза ацетонитрил - вода (70–30), скорость подвижной фазы 0,6 мл/мин. Для оценки потребительских свойств топлива был исследован характер горения с использованием жидкотопливной форсуночной горелки согласно ГОСТ 27824-2000.

Для анализа наиболее вероятных реакций, протекающих при пиролизе эластомеров, были проведены квантово-химические расчеты изменения термодинамических функций при соответствующих реакциях. Расчеты осуществлялись методом функционала плотности [21, 22] с гибридным обменно-корреляционным функционалом Беке, Ли, Янга и Парра (Becke, Lee, Yang & Parr) [23] на уровне теории DFT B3LYP/6-311G**. Вычисления выполнялись с использованием программного комплекса ORCA [24].

При проведении расчетов проводилась оптимизация геометрии молекулярных моделей. Поиск конформаций с минимальной энергией осуществлялся квазиньютоновским методом BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno) [25-28]. Оптимизация производилась в системе внутренних координат молекулы в формате Z-матрицы. Критерием окончания поиска являлось достижение среднеквадратичной нормы градиента (RMS Gradient) полной электронной энергии молекулярной системы значения 0,00001 атомных единиц (Eh/bohr). Поскольку градиентный поиск не является достаточным для нахождения экстремума, оптимизация производилась из нескольких разных стартовых конформаций молекулы. Кроме того, при вычислении термодинамических функций осуществлялась проверка наличия экстремума на основании вибрационного анализа [29] – по отсутствию отрицательных собственных значений матрицы Гессе в точке предполагаемого экстремума. В конформации с минимальной энергией рассчитывались термодинамические функции (энтальпия и свободная энергия Гиббса) как сумма полной электронной энергии DFT в описанном выше приближении и термодинамической составляющей в приближении "жесткий ротатор-гармонический осциллятор" при стандартной температуре реакции, вычисленной на основе вибрационного анализа в состоянии идеального газа. Свободные энергии реакций вычисляли как разности соответствующих величин для продуктов реакций и реагентов при стандартных условиях. Ранее данную методику использовали в работе [30], при этом достигалось хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Результаты и их обсуждение

В таблицах 1-3 приведены результаты анализа ИК-спектров поглощения исследованных образцов.

**Таблица 1.** Сравнительный анализ ИК-спектров образца жидкого топлива средней пиролизной фракции и образца топлива производства ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева"

Параметры	Пиролиз резины, средняя фракция	ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева"
Характер образца	Образец темного цвета с резким запахом	Образец светло-желтого цвета со слабым запахом
Вид колебаний	Частоты колебаний в ИК-спектре, см ⁻¹	
Валентные колебания (ν) -CH ₂ -, -CH ₃	2955, 2924, 2854, 2868	2946, 2924, 2855, 2867
Деформационные колебания (δ) -CH ₂ -	1460	1456
Маятниковые колебания		
(-CH ₂ -) _n ≥ 4	722	722
(-CH ₂ -) _n ≤ 4	756-746	740
Деформационные колебания (δ) -CH ₃	1376	1377
Карбонилсодержащие группы C=O	1706	-
Непредельные связи	1658,1641	-
C=C - <i>транс</i> -положение	966	-
-C=CH ₂ - винилиден	886	-
Ароматика	1603, 1513,1494	1607 возможно полиены
1,4-замещение	814	
1,2-замещение	756	
Содержание ароматики, %	6,6	~0,1
Содержание парафиновых углеводородов, %		
$\nu = 2855$ см ⁻¹	11,54	46,35

Таблица 2. Анализ ИК-спектров образца жидкого топлива легкой пиролизной фракции

Параметры	Пиролиз резины, легкая фракция
Характер образца	Образец светло-желтого цвета с запахом
Вид колебаний	Частоты колебаний в ИК-спектре, см ⁻¹
Валентные колебания (ν) -CH ₂ -, -CH ₃	2955, 2925, 2857, 2869
Деформационные колебания (δ) -CH ₂ -	1455
Маятниковые колебания	
(-CH ₂ -) _n ≥ 4	728
(-CH ₂ -) _n ≤ 4	756, 743
Деформационные колебания (δ) -CH ₃	1376
Карбонилсодержащие группы C=O	1748, 1720
Непредельные связи	1643
C=C - <i>транс</i> -положение	966
-C=CH ₂ - винилиден	887
-HC=CH ₂	909, 990
Ароматика	1602, 1516, 1494
1,4-замещение	814
1,2-замещение	756
монозамещение	756, 695
Содержание ароматики, %	15,15
Содержание парафиновых углеводородов, %	
$\nu = 2857$ см ⁻¹	12,6



Таблица 3. Анализ ИК-спектров образца жидкого топлива тяжелой пиролизной фракции

Параметры	Пиролиз резины, тяжелая фракция
Характер образца	Образец темного цвета с резким запахом
Вид колебаний	Частоты колебаний в ИК-спектре, см ⁻¹
Валентные колебания (ν) -CH ₂ -, -CH ₃	2953, 2924, 2854, 2867
Деформационные колебания (δ) -CH ₂ -	1457
Маятниковые колебания (-CH ₂ -) _n ≥ 4	723
(-CH ₂ -) _n ≤ 4	753
Деформационные колебания (δ) -CH ₃	1376
Карбонилсодержащие группы C=O	1717, 1704
Непредельные связи	1607(полиен)
C=C – транс-положение	965
Ароматика	1601, 1514, 1496
1,4-замещение	813
1,2- замещение	753
Содержание ароматики, %	15,1
Содержание парафиновых углеводородов, % $\nu = 2855 \text{ см}^{-1}$	29,1

По результатам анализа ИК-спектров можно сделать заключение, что образец топлива ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева" состоит главным образом из парафиновых фракций, тогда как пиролизное топливо имеет более сложный химический состав и помимо парафиновых углеводородов включает также ароматические углеводороды, непредельные углеводороды и некоторое количество кислородсодержащих (карбонильных) соединений. Содержание карбонильных соединений относительно невысоко и более заметно в легкой фракции продуктов пиролиза и в меньшей степени в средней и тяжелой. Относительное содержание парафиновых углеводородов в продуктах пиролиза наибольшим является в тяжелой фракции, а наименьшим в средней фракции. В легкой фракции содержание ароматических и парафиновых углеводородов является приблизительно одинаковым.

Анализ УФ-спектров образцов пиролиза резины позволил сделать следующие наблюдения:

легкая фракция имеет слабые поглощения при $\lambda_1 = 255,7 \text{ нм}$ (что соответствует ароматическим и нафтеновым углеводородам) и плечо в интервале 217–244 нм (что соответствует сопряженным кратным связям и монозамещенным ароматическим соединениям с длинным углеводородным радикалом). Кроме того, имеет место интенсивное поглощение при $\lambda_1 = 200\text{--}210 \text{ нм}$, что соответствует монозамещению в ароматическом кольце. Поглощение в этой области закрыто растворителем.

средняя фракция имеет интенсивное поглощение при $\lambda_1 = 257,7 \text{ нм}$ (что соответствует ароматическим и нафтеновым углеводородам) и плечо в интервале 215–244 нм (что соответствует сопряженным кратным связям и монозамещенным ароматическим соединениям с длинным углеводородным радикалом).

тяжелая фракция имеет интенсивное поглощение при $\lambda_1 = 259,7 \text{ нм}$ (что соответствует ароматическим и нафтеновым углеводородам) и плечо в интервале 213–244 нм



(что соответствует сопряженным кратным связям и монодизамещенным ароматическим соединениям с длинным углеводородным радикалом).

Образец топлива ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева" имеет интенсивное поглощение при $\lambda_1 = 224$ нм (что соответствует сопряженным кратным связям), поглощение при $\lambda_2 = 255$ нм – имеет слабо выраженный характер.

Спектры ВЭЖХ легкой и средней фракций пиролизного топлива приведены на рис. 1 и 2.

По результатам анализа методом ВЭЖХ можно сделать вывод, что все образцы характеризуются сложным составом, при этом образцы пиролиза резины содержат легкие и тяжелые ароматические (для легкой фракции в основном монозамещенные) и нафтенновые компоненты.

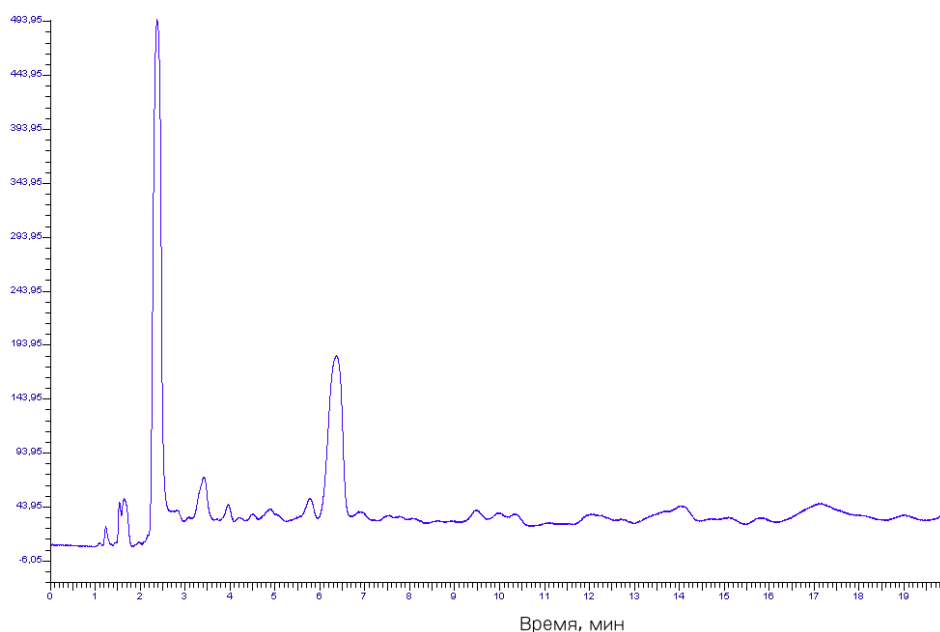


Рис. 1. ВЭЖХ спектр легкой фракции пиролизного топлива

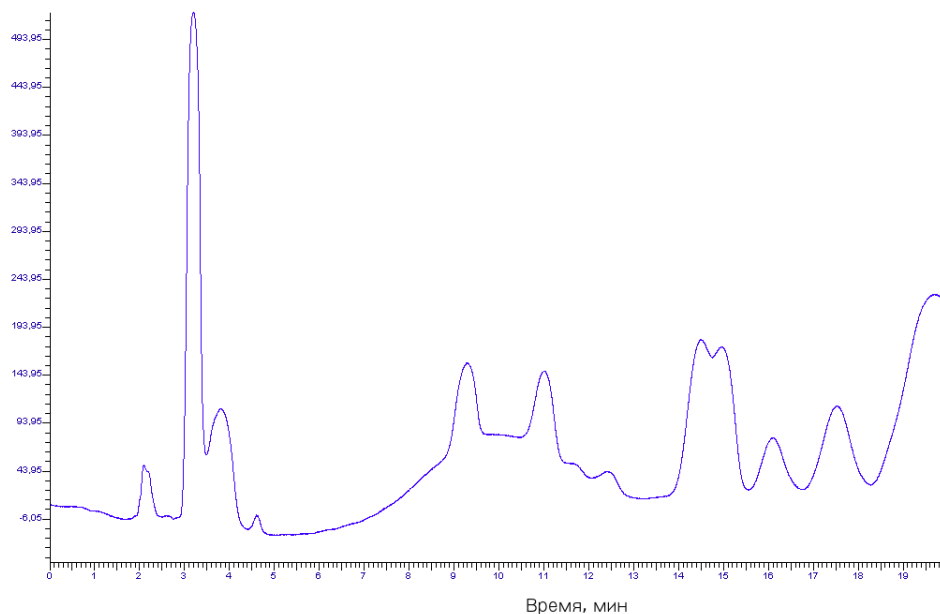


Рис. 2. ВЭЖХ спектр средней фракции пиролизного топлива



На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что исследованное пиролизное топливо в целом по составу согласуется с составами топлив, опубликованных в работах [16, 17], но характеризуется меньшим содержанием ароматических углеводов.

Оценка характера горения с использованием жидкотопливной форсуночной горелки производилась для образцов легкой и средней фракции продуктов пиролиза и образца топлива ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева". Все три исследованных образца характеризовались устойчивым характером горения. При этом наиболее интенсивным горением характеризовался образец легкой фракции продукта пиролиза, пламя которого имело голубоватый характер, тогда как для двух других образцов цвет пламени был красно-оранжевым. Температура диффузора горелки в зоне факела, измеренная с помощью пирометра, составила соответственно для легкой фракции пиролиза 440 °С, для средней фракции пиролиза 350 °С и для образца топлива ОАО "ЯНПЗ им. Д.И. Менделеева" 340 °С.

Подводя итог проведенному исследованию можно заключить, что, несмотря на отличающийся химический состав пиролизного топлива по сравнению с серийным нефтяным топливом, оно не уступает ему по потребительским свойствам и даже превосходит, если рассматривать легкую фракцию пиролиза.

Как показано выше, в процессе пиролиза отходов резин образуется большое количество разнообразных химических соединений в результате соответствующих реакций. Вместе с тем для целей моделирования достаточно формальной схемы, в рамках которой можно было бы записать систему кинетических уравнений, пригодную для решения практических задач. Для обоснования такой схемы были проведены квантово-химические расчеты изменения термодинамических функций при реакциях деструкции по радикально-цепному механизму соединений, представляющих собой низкомолекулярные модели эластомеров, входящих в состав шинных резин. В табл. 4 представлены химические формулы исследованных соединений и радикальных интермедиатов, их сокращенные обозначения и пояснения. Резины для производства шин изготавливают на основе трех видов каучуков общего назначения: изопренового (натурального и синтетического), бутадиенового, бутадиен-(метил)стирольного. Соотношение каучуков варьируется в зависимости от типа шины и производителя, но основную долю составляет изопреновый каучук, а бутадиеновый и бутадиен-стирольный (метилстирольный) составляют в сумме менее 40%. Низкомолекулярные модели этих каучуков обозначены соответственно I-I, B B, mSt-B. Поскольку эти резины вулканизуют серными вулканизующими системами, в качестве модели серной поперечной связи было рассмотрено соединение, обозначенное B-S-S-B. Радикалы B·-B, I-I, mSt-B моделировали интермедиаты, образующиеся при отрыве атома водорода по α -углеродному атому соответствующих звеньев, I, B, mSt моделировали интермедиаты, образующиеся при разрыве цепей, а B-S· – при разрыве серных поперечных связей. Соединения I, B, Bd моделировали продукты реакции деструкции.



Таблица 4. Химические формулы и обозначения молекулярных моделей каучуков, радикальных интермедиатов и продуктов реакций пиролиза, использовавшиеся при квантово-химическом моделировании

Химическая формула	Обозначение	Пояснение
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	B-B	Модель двух звеньев цепи полибутадиена
$\text{CH}_3\text{-CH}\cdot\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	B'-B	Радикал, образующийся при отрыве водорода по α -углеродному атому бутадиенового звена
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	B	Бутен-2, образующийся при отрыве концевой звена полибутадиена
$\text{CH}_2\text{=CH-CH}\cdot\text{-CH}_3$	B'	Радикал бутена, образующийся при отрыве звена
$\text{CH}_2\text{=C=CH-CH}_3$	Bd	Диен, образующийся при обрыве кинетической цепи
$\text{CH}_3\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$	I-I	Модель двух звеньев цепи полиизопрена
$\text{CH}_3\text{-CH}\cdot\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	I'-I	Радикал, образующийся при отрыве водорода по α -углеродному атому изопренового звена
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$	I	2-метил-бутен-2, образующийся при отрыве концевой звена полиизопрена
$\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)-CH}\cdot\text{-CH}_3$	I'	Радикал 2-метил-бутена-2, образующийся при отрыве звена
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	B-S-S-B	Модель серной поперечной связи
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-S}\cdot$	B-S'	Радикал, образующийся при разрыве серной поперечной связи
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	mSt-B	Модель бутадиен-метилстирольного сополимера
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH}\cdot\text{-CH=CH-CH}_3$	mSt-B'	Радикал бутадиен-стирольного сополимера
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\cdot$	mSt'	Радикал метилстирольного звена

В табл. 5 приведены результаты квантово-химического расчета изменений полной электронной энергии (ΔE) и свободной энергии в стандартных условиях (ΔG) при реакциях радикально-цепной деструкции эластомеров. В том числе: инициирование путем разрыва цепи (1)–(3), разрыва поперечной связи (4); инициирование путем отрыва водорода по α -углеродному атому (5)–(7), передачи цепи на полимер (8), (9), линейного обрыва цепей с образованием водорода (10), квадратичного обрыва цепей по реакции диспропорционирования (11).



Таблица 5. Изменения полной электронной энергии и свободной энергии Гиббса в стандартных условиях при реакциях радикально-цепной деструкции эластомеров по данным квантово-химического расчета на уровне теории DFT B3LYP/6-311G**

Номер	Схема реакции	ΔE , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
1	$B-B \rightarrow 2B\cdot$	439,2	142,1
2	$I-I \rightarrow 2I\cdot$	422,8	141,9
3	$mSt-B \rightarrow mSt\cdot + B\cdot$	440,1	199,4
4	$B-S-S-B \rightarrow 2B\cdot-S\cdot$	222,8	357,4
5	$B-B \rightarrow B\cdot-B + H$	435,3	300,9
6	$I-I \rightarrow I\cdot-I + H$	343,9	307,9
7	$mSt-B \rightarrow mSt\cdot-B + H$	356,8	297,9
8	$B-B + B\cdot \rightarrow B\cdot-B + B$	-48,9	-16,6
9	$I-I + I\cdot \rightarrow I\cdot-I + I$	-146,9	-13,0
10	$B\cdot \rightarrow Bd + 1/2H_2$	79,1	13,0
11	$2B\cdot \rightarrow Bd + B$	-176,3	-98,8

По результатам квантово-химического расчета можно сделать вывод, что основным механизмом иницирования при пиролизе является разрыв полиизопреновых и полибутадиеновых цепей. Звенья бутадиен-метилстирольного сополимера будут разрываться с меньшей скоростью, поскольку требуют больших затрат энергии. Это согласуется с известным из практики фактом более высокой теплостойкости бутадиен-стирольных сополимеров. Иницирование с отрывом водорода менее вероятно, поскольку требует больших энергетических затрат. Что касается разрыва серных поперечных связей, то хотя они и менее прочны по сравнению с углерод-углеродными, но образование сульфидных радикалов сопровождается большим увеличением свободной энергии по сравнению с другими видами иницирования. Поэтому при практических расчетах иницирование деструкции цепей разрывом сульфидных связей можно не учитывать. Эти связи быстро разрушаются, но в целом на ход радикально-цепного механизма не должны оказывать существенного влияния. Реакции передачи цепей на полимер (8), (9) характеризуются отрицательными значениями ΔE и ΔG и будут обеспечивать рост кинетических цепей деструкции. Из сравнения изменения термодинамических функций при реакциях (10), (11) можно сделать вывод, что основным механизмом обрыва будет квадратичный обрыв цепей.

Кинетику термодеструкции полимеров обычно описывают с помощью дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = (1 - \alpha_i)^{n_i} A_i \exp(-E_i/RT), \quad (1)$$

где α_i - степень конверсии i -й реакции; n_i - порядки реакций; A_i и E_i - параметры уравнения Аррениуса температурных зависимостей констант скоростей реакций.



Недостаток такого подхода состоит в отсутствии связи данных эмпирических зависимостей с механизмом процесса термодеструкции. Это приводит к тому, что параметры, полученные при аппроксимации экспериментальных термогравиметрических кривых, у разных авторов сильно различаются, а иногда вообще не соответствуют физическому смыслу кинетического уравнения реакции. Так, в частности, авторы работы [31] проанализировали данные одиннадцати публикаций, в которых приводились оценки кинетических параметров термодеструкции резин на основе полибутадиена, бутадиен-стирольного сополимера, а также изношенных шин. При этом значения порядков реакций в аппроксимационных зависимостях варьировались от 1 до 2, а значения энергий активации E_i у разных авторов варьировались в диапазоне 60–600 кДж/моль. Для одного и того же полимера, при разных скоростях нагревания кинетические параметры простых уравнений оказываются разными, что не позволяет использовать такие схемы при моделировании реальных производственных реакторов.

В настоящей работе для описания кинетики деструкции резин использована формальная кинетическая схема, отражающая общий физический смысл процесса как совокупности радикально-цепных реакций деструкции полимера. Предлагаемая схема имеет вид, представленный в табл. 6.

Таблица 6. Формальная схема кинетики реакций деструкции полимерной части изношенных шин

Номер стадии	Схема реакции	Пояснение
1	$R-R \rightarrow 2R^{\cdot}$	Инициирование, k_{oi}
2	$R-R + R^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot}-R + R$	Передача цепи на полимер, k_{1i}
3	$R^{\cdot}-R \rightarrow R^{\cdot} + R$	Изомеризация срединного радикала с разрывом цепи, k_{2i}
4	$2R^{\cdot} \rightarrow 2R$	Квадратичный обрыв цепей диспропорционированием, k_{3i}

Стадия (1) символизирует все реакции инициирования (1)–(4), представленные в табл. 5. Стадия (2) относится к реакциям передачи цепи на полимер типа (8), (9) в табл. 5, а стадия (3) символизирует изомеризацию образовавшихся радикалов путем диспропорционирования с разрывом цепи. Стадия (4) символизирует квадратичный обрыв кинетических цепей по реакции диспропорционирования типа (11) в табл. 5.

В данной схеме под $R-R$ понимается любая полимерная цепь, а под R любой не радикальный продукт ее распада. Таким образом, усредняются все типы мономерных звеньев и типы низкомолекулярных продуктов, образующихся в результате распада цепей. Поскольку в производственном процессе парогазовая смесь разделяется на три фракции – газовую, легкую и среднюю (тяжелая фракция не используется и возвращается в рецикл), то предусматривается для описания всего процесса деструкции три таких схемы, отвечающих трем группам соединений. Для каждой группы имеется свой набор констант скоростей: k_{oi} , k_{1i} , k_{2i} , k_{3i} , $i = 1, 2, 3$. Температурные зависимости констант скоростей были приняты аррениусовскими, так что всего для идентификации одной термогравиметрической кривой было необходимо три пары параметров A_i и E_i для каждой константы



скорости. Кинетика реакций, отвечающих трем кинетическим схемам, описывается набором из трех систем дифференциальных уравнений:

$$\frac{dRR}{dt} = -k_{0i} * RR - k_{1i} * RR * Ra; \quad (2)$$

$$\frac{dRaR}{dt} = k_{1i} * RR * Ra - k_{2i} * RaR; \quad (3)$$

$$\frac{dRa}{dt} = 2k_{0i} * RR - k_{1i} * RR * Ra + k_{2i} * RaR - 2k_{3i} * Ra * Ra; \quad (4)$$

$$\frac{dR}{dt} = k_{1i} * RR * Ra + k_{2i} * RaR + 2k_{3i} * Ra * Ra. \quad (5)$$

Во избежание путаницы здесь R-R обозначен как RR, R обозначен как Ra, R'-R обозначен как RaR и для знака умножения использован символ «*».

При переменной во времени температуре константы скорости реакций в соответствии с уравнениями Аррениуса также становятся функциями времени. Системы уравнений (2)–(5) для $i = 1, 2, 3$ интегрировали численно с учетом заданных зависимостей температуры от времени. Общую зависимость от времени массы деструктируемого полимера в относительных единицах $Y(t)$ описывали как взвешенную сумму функций $RR_i(t)$ трех групп соединений:

$$Y(t) = \sum_i b_i RR_i(t), \quad (6)$$

где b_i - относительная доля каждой группы ($\sum_i b_i = 1$).

Данный подход позволяет аппроксимировать кривые термодеструкции резин на основе каучуков общего назначения. В качестве примера на рис. 3 приведены экспериментальные данные по термодеструкции резин, опубликованные разными авторами и аппроксимации их функциями, в соответствии с изложенной методикой.

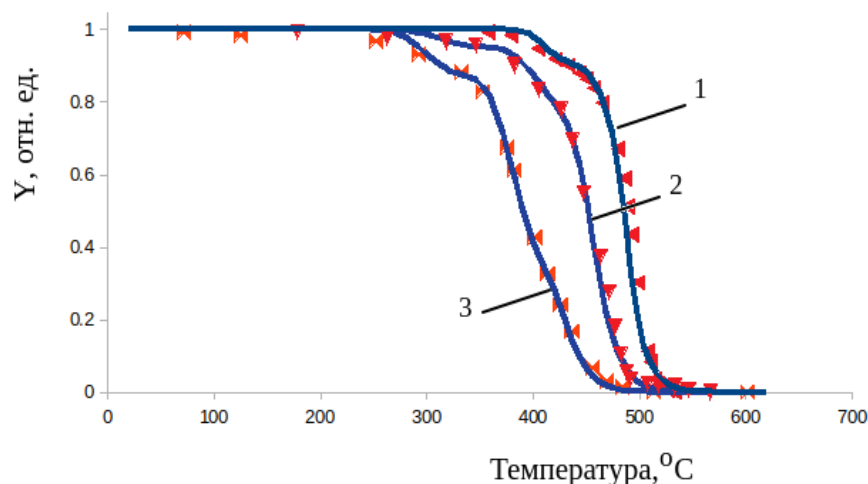


Рис. 3. Зависимость относительной доли массы полимера от температуры по данным термогравиметрического анализа и аппроксимирующие кривые (сплошные) по предложенной математической модели. Точки – эксперимент: 1 – по экспериментальным данным [32]: 1,4-цис-полибутадиен, скорость нагревания $dT/dt = 10$ К/мин; 2 – по экспериментальным данным [31]: полибутадиен, $dT/dt = 5$ К/мин; 3 – по экспериментальным данным [18]: резина из изношенных шин, $dT/dt = 15$ К/мин. Экспериментальные данные нормированы на начальную массу полимера



Как видно, предложенная математическая модель кинетики деструкции позволяет описать термогравиметрические кривые, относящиеся к разным типам резин и разным скоростям нагревания. Это позволяет использовать предложенный подход для построения математической модели производственного реактора в виде связанной задачи нестационарной теплопроводности и химической кинетики.

Выводы и рекомендации

В настоящей работе представлена формальная кинетическая схема и соответствующая ей модель процесса термодеструкции резин при пиролизе изношенных автомобильных шин и резиновых отходов в промышленном реакторе. Параметры модели выбраны на основе анализа продуктов пиролиза изношенных шин в реальном промышленном реакторе и проведенных квантово-химических расчетов термодинамики реакций для соединений, моделирующих структуру полимерной части материала отходов. В качестве продуктов реакции рассматривается твердая фракция (технический углерод и отходы металла) и парогазовая смесь, разделяемая на три фракции углеводородов. Предложенная формальная кинетическая схема отражает общий физический смысл процесса как совокупности радикально-цепных реакций деструкции полимера. Для каждой фракции углеводородов используется свой набор кинетических констант, температурные зависимости которых приняты аррениусовскими. Данный подход позволяет аппроксимировать кривые термодеструкции резин на основе каучуков общего назначения, что подтверждается сравнением расчетных термогравиметрических кривых с экспериментальными данными, опубликованными разными авторами для разных типов резиновых отходов. Предлагаемый подход может быть использован в процессе моделирования и оптимизации работы промышленного реактора пиролиза резиновых отходов путем решения связанной задачи нестационарной теплопроводности и химической кинетики.

Список источников

1. **Bandyopadhyay S., Agrawal S.L., Ameta R., Dasgupta S., Mukhopadhyay R., Deuri A.S., Suresh C.** An Overview of Rubber Recycling // *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2008. Vol. 24, no. 2. P. 73-112. URL: <https://doi.org/10.1177/147776060802400201>
2. **Sienkiewicz M., Kucinska-Lipka J., Janik H., Balas A.** Progress in used tyres management in the European Union: A review // *Waste Management*. 2012. Vol. 32, no. 10. P. 1742-1751. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>
3. **Myhre M., Saiwari S., Dierkes W., Noordermeer J.** Rubber recycling: chemistry, processing, and applications // *Rubber Chemistry and Technology*. 2012. Vol. 85, no. 3. P. 408-449. URL: <https://doi.org/10.5254/rct.12.87973>
4. **Roy C., Chaala A., Darmstadt H.** The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999. Vol. 51, no. 1-2. P. 201-221. URL: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00017-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00017-0)
5. **Kaminsky W., Mennerich C., Zhang Z.** Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009. Vol. 85, no. 1-2. P. 334-337. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.012>
6. **Czajczyńska D., Czajka K., Krzyżyńska R., Jouhara H.** Waste tyre pyrolysis – Impact of the process and its products on the environment // *Thermal Science and Engineering Progress*. 2020. Vol. 20. 100690. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100690>



7. **Khalil U., Vongsvivut J., Shahabuddin M., Samudrala S.P., Srivatsa S.C., Bhattacharya S.** A study on the performance of coke resistive cerium modified zeolite Y catalyst for the pyrolysis of scrap tyres in a two-stage fixed bed reactor // *Waste Management*. 2020. Vol. 102. P. 139-148. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.029>
8. **Hijazi A., Al-Muhtaseb A.H., Aouad S., Ahmad M.N., Zeaiter J.** Pyrolysis of Waste Rubber Tires with Palladium Doped Zeolite // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7, no. 6. 103451. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103451>
9. **Wang F., Gao N., Quan C., López G.** Investigation of Hot Char Catalytic Role in the Pyrolysis of Waste Tires in a Two-step Process // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. Vol. 146. 104770. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104770>
10. **Islam M.R., Parveen M., Haniu H., Sarker M.R.I.** Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a Solution of Energy and Environment // *International Journal of Environmental Science and Development*. 2010. Vol. 1, no. 1. P. 89-96. DOI: 10.7763/IJESD.2010.V1.18.
11. **Yaqoob H., Teoh Y.H., Ahmad M., Gulzar M.** Potential of tire pyrolysis oil as an alternate fuel for diesel engines: A review // *Journal of the Energy Institute*. 2021. Vol. 96. P. 205-221. URL: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.002>
12. **Mikulski M., Ambrosewicz-Walacik M., Hunicz J., Nitkiewicz S.** Combustion engine applications of waste tyre pyrolytic oil // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2021. Vol. 85. 100915. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100915>
13. **Yaqoob H., Teoh Y.H., Sher F., Jamil M.A., Nuhanović M., Razmkhah O., Erten B.** Tribological Behaviour and Lubricating Mechanism of Tire Pyrolysis Oil // *Coatings*. 2021. Vol. 11, 386. P. 1-13. <https://doi.org/10.3390/coatings11040386>
14. **Kyari M., Cunliffe A., Williams P.T.** Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires // *Energy & Fuels*. 2005. Vol. 19. P. 1165-1173. URL: <https://doi.org/10.1021/ef049686x>
15. **Pavlova A., Stratiev D., Mitkova M., Stanulov K., Dishovsky N., Georgiev K.** Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Characterization of Liquid Products from Pyrolysis of Municipal Waste and Spent Tyres // *Acta Chromatographica*. 2015. Vol. 1. P. 1-19. URL: <https://doi.org/10.1556/achrom.27.2015.4.5>
16. **Campuzano F., Jameel A.G.A., Zhang W., Emwas A.-H., Agudelo A.F., Martínez J.D., Mani Sarathy S.M.** Fuel and Chemical Properties of Waste Tire Pyrolysis Oil Derived from a Continuous Twin-Auger Reactor // *Energy & Fuels*. 2020. Vol. 34, no. 10. P. 12688-12702. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02271>
17. **Abdedeen A., Hossain M.S., Som U., Moniruzzaman MD.** Catalytic cracking of scrap tire-generated fuel oil from pyrolysis of waste tires with zeolite ZSM-5 // *International journal of sustainable engineering*. 2021. Vol. 14, no. 6. P. 2025-2040. URL: <https://doi.org/10.1080/19397038.2021.1951883>
18. **Mkhize N.M., Danon B., van der Gryp P., Görgens J.F.** Kinetic study of the effect of the heating rate on the waste tyre pyrolysis to maximise limonene production // *Chemical Engineering Research and Design*. 2019. Vol. 152. P. 363-371. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.09.036>
19. **Nkosi N., Muzenda E., Mamvura T.A., Belaid M., Patel B.** The Development of a Waste Tyre Pyrolysis Production Plant Business Model for the Gauteng Region, South Africa // *Processes*. 2020. Vol. 8, no. 7. P. 766-774. URL: <https://doi.org/10.3390/pr8070766>
20. **Rani S., Agnihotri R.** Recycling of scrap tyres // *International Journal of Materials Science and Applications*. 2014. Vol. 3, no. 5. P. 164-167. URL: <https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20140305.16>
21. **Hohenberg P., Kohn W.** Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136, 3B. P. B864-B871. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
22. **Kohn W., Sham L.J.** Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, 4A. P. A1133-A1138. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
23. **Becke A.D.** Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, no. 7. P. 5648-5652. URL: <https://doi.org/10.1063/1.462066>
24. **Neese F.** Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* 2017 Sci., Vol. 8, e1327. URL: <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>



25. **Broyden C.G.** The convergence of a class of double-rank minimization algorithms // *Journal of Applied Mathematics*. 1970. Vol. 6. P. 76–90. URL: <https://doi:10.1093/imamat/6.1.76>
26. **Fletcher R.A.** New Approach to Variable Metric Algorithms // *Computer Journal*. 1970. Vol. 13 (3). P. 317-322. URL: <https://doi:10.1093/comjnl/13.3.317>
27. **Goldfarb D.A.** Family of Variable-metric methods Updates Derived by Variational Means // *Mathematics of Computation*. 1970. Vol. 24 (109). P. 23–26. URL: <https://doi:10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6>
28. **Shanno D.F.** Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization // *Mathematics of Computation*. 1970. Vol. 24 (111). P. 647–656. URL: <https://doi:10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X>
29. **Mueller M.** Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computation. New York (NY): Kluwer Academic publisher, 2002. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1535013>
30. **Варваркин С.В., Соловьев М.Е., Герасимова Н.П.** Квантово-химическое исследование реакции карбоксилирования 4-аминофенола, 4- ацетиламинофенола и их солей в синтезе 5-аминосалициловой кислоты // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, № 3. С. 27-33. https://doi:10.52957/27821900_2022_03_27. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no3>
31. **Lin J.-P., ChipYuan Chang C., Wu C.-H., Shih S.-M.** Thermal degradation kinetics of polybutadiene rubber // *Polymer Degradation and Stability*. 1996. Vol. 53. P. 295-300. URL: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00098-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00098-5)
32. **McCreey K., Keskkula H.** Effect of thermal crosslinking on decomposition of polybutadiene // *Polymer*. 1979. Vol. 20. P. 1155-1159. URL: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90309-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90309-4)

Поступила в редакцию 12.01.2023

Одобрена после рецензирования 17.03.2023

Принята к опубликованию 22.03.2023



Scientific article

UDC 544.35.038:544.353.2+544.582.6:546.212.027

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_86

EFFECT OF SOLVENT H/D-ISOTOPE SUBSTITUTION AND TEMPERATURE ON SOME THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TETRAMETHYLENEDIETHYLENETETRAMINE (PHARMACEUTICAL *TEOTROPINE*) IN AQUEOUS SOLUTIONS

E. V. Ivanov¹, E. Yu. Lebedeva¹, N. G. Ivanova², V. V. Baranov³, A. N. Kravchenko³

Evgeniy V. Ivanov, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher; **Elena Yu. Lebedeva**, Candidate of Chemical Sciences, Researcher; **Nadezhda G. Ivanova**, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; **Vladimir V. Baranov**, Candidate of Chemical Sciences, Researcher; **Angelina N. Kravchenko**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Leading Researcher

¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia, evi@isc-ras.ru, eyl@isc-ras.ru

²Ivanovo State Power University named after V. I. Lenin, Ivanovo, Russia, nadezhda.ing@gmail.com

³N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, ase1313@mail.ru, kani@ioc.ac.ru

Keywords: teotropine; standard volume and expansibility; standard enthalpy of dissolution; ordinary and heavy water; solvent H/D isotope effect

Abstract. The paper considers the measurements of densities the pharmaceutical “teotropine” or tetramethylenediethylenetetramine (TMDETA) solutions in heavy water (D₂O) with the solute molality from (0.01 to 0.12) mol·(kg solvent)⁻¹ at T = (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K and ambient pressure (p = 0.1 MPa). The uncertainty in density measured using the Anton Paar DMA 5000 M densimeter (equipped with oscillating U-tube) was 0.03 kg m⁻³ or lower. We obtain the standard (at infinite dilution) molar volumes and isobaric expansibilities of TMDETA as a solute in D₂O, along with the corresponding solvent D₂O–H₂O isotope effects (IEs). We define the isotope effects using the previously obtained data on volumetric properties of the system (H₂O + TMDETA). We also find that the insignificant IEs in the standard molar volume of TMDETA increase with increasing temperature. Based on the analysis of contributions to the standard molar volume of TMDETA in terms of the Scaled Particle Theory (SPT) we confirm that a bulkier molecule of this solute interacts with water (especially, in D₂O) actively than it does with a molecule of hexamethylenetetramine (HMTA) or pharmaceutical “urotropine” being the related aminated (cage-like) compound. The collaborating discussion of volume- and enthalpy-isotope characteristics of TMDETA (and HMTA) hydration within the scope of SPT led us to the conclusion that the structure matrix of D₂O is more efficient for incorporating the bulkier TMDETA molecule into it.

For citation:

Ivanov, E.V., Lebedeva, E.Yu., Ivanova, N.G., Baranov, V.V. & Kravchenko, A.N. (2023) Effect of solvent H/D-isotope substitution and temperature on some thermodynamic properties of tetramethylenediethylenetetramine (pharmaceutical *teotropine*) in aqueous solutions, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(1), pp. 86-100 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>



Introduction

The title heterocyclic compound named trivially as tetramethylenediethylenetetramine (TMDETA) is one of bioactive *adamanzanes* 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane or ([1⁴.2²]adamanzane) being analogous to adamantane with nitrogen at the nodal-branched position (see Fig. 1) [1]. The best-known related macrocyclic compound having a similar “cage-like” or *aminal* molecule structure is *urotropine* or hexamethylenetetramine (HMTA) [2] (see Fig. 1). Unlike it, TMDETA has two additional side-chain methylene groups in its molecular cycles (see Fig. 1).

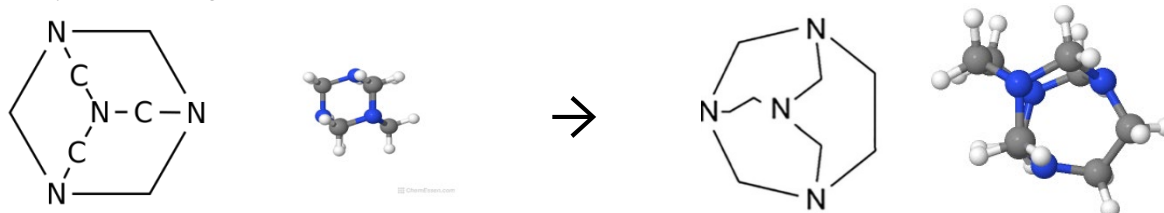


Fig. 1. The schematically simplified 2D- and 3D-structures of HMTA (left-handed) and TMDETA (right-handed) molecules

TMDETA has found useful applications as an effective antiseptic pharmaceutical *teotropine* [3,4] as well as a precursor in the synthesis of some technologically relevant *aza*-amino-derivatives. As similar to the widely used related drug *urotropine* (*hexamine*) based on the above-mentioned HMTA (1,3,5,7-tetraazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane), TMDETA is of special interest as a hydrated solute in the solution physical chemistry [5-7]. It is due to a noticeable solubility in water [8] and a presence of hydrophilic and hydrophobic pharmacophore groups in TMDETA molecules (see Fig. 1), which have difference influence on the structure of aqueous environment. However, the existing information on structure-thermodynamic peculiarities of TMDETA hydration is still quite limited.

Previously [7, 9], the results of the calorimetric study of TMDETA solutions in ordinary (H₂O) and heavy (D₂O) water were comprehensively discussed. Two main points considered in the work [7] were: the connection of enthalpy-isotope effects in the dissolution process with the hydration behavior of TMDETA and their correlation with those derived for HMTA solutions in H₂O and D₂O [10]. It was found that the structure-making effects in aqueous media are enhanced when going from HMTA to TMDETA as a solute. Despite the formation of heterocomponent hydrogen ND(H)-O bonds in aqueous solutions of TMDETA, hydrophobic effects is the predominant part during the process of its hydration [7]. Indeed, the results [9] permit the classification of TMDETA on the enthalpy-hydration effects as a “mixed solute”.

It is well-known that D bonds are stronger (but more susceptible to destruction under the influence of temperature) than H bonds, by virtue of the quantum (vibrational) nature of isotope effects (IEs), which causes changes in the donor-accepting ability of water molecules [7, 10, 11]. Hence, given the recent study on the {H₂O(D₂O) + HMTA} systems [2], the important additional information on structure-packing effects induced by intermolecular interactions in the aqueous solutions of TMDETA can be obtained using an approach reasonably combining “non-perturbing” experimental methods of the H₂O→D₂O solvent isotope substitution and precision densimetry. But, the only densimetric study of H/D isotopically distinguishable aqueous systems under study was conducted at four “irregular” temperatures,



$T = (293.15, 298.15, 300.15$ and $305.15)$ K. by Romero and Mesa [6, 12]. Also, we have determined earlier [13] the temperature-dependent standard (at infinite dilution) molar volumes, V_2^0 , and expansibilities, $E_{p,2}^0 = (\partial V_2^0 / \partial T)_p$, of TMDETA in ordinary water within the range of $T = (278.15$ to $318.15)$ K, with a step of 10 K.

At the same time, as we emphasized in previous papers [7, 13], the authentic nature of thermodynamic (including volume-related) IEs induced by TMDETA dissolution (solvation) in an aqueous medium remains uncertain. To derive more reliable and detailed data on the problem raised, we made an additional high-precise densimetric study of TMDETA solutions in D_2O at the same temperature range as in case of the ($H_2O + TMDETA$) system [13].

Main body

A detail description of the compounds employed in our experiments as well as the density measurement and solution preparation procedures are in the Experimental part.

The results of density measurements are compiled in Table 1. This table contains also the data on apparent molar volumes, $V_{\phi,2}$, for TMDETA in D_2O . The content of TMDETA was in the form of aquamolality, m_{aq} , which is determined by the number of solute moles per 55.50843 moles of D_2O or H_2O (for solutions in ordinary water m_{aq} coincides with molality, m) [14-16]. It is relevant for the interpretation of thermodynamic functions of transfer including the respective IEs [2, 15, 16]. The uncertainty in m_{aq} was assessed as $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ mole per 55.50843 M_1 , giving a number at the fifth decimal place of m_{aq} in Table 1.

Table 1. Experimental densities, $\rho_s / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$, and apparent molar volumes, $V_{\phi,2} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$, for TMDETA solutions in D_2O at studied aquamolalities, $m_{aq} [\text{mol} \cdot (55.50843 M_1)^{-1}]$, and temperatures, $T (\pm 0.01 \text{ K})$, and at $p = (99.6 \pm 0.8) \text{ kPa}$

m_{aq}	$T = 278.15 \text{ K}$		$T = 288.15 \text{ K}$		$T = 298.15 \text{ K}$		$T = 308.15 \text{ K}$		$T = 318.15 \text{ K}$	
	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$	ρ_s	$10^6 V_{\phi,2}$
0 ^a	1105.543	-	1105.795	-	1104.380	-	1101.659	-	1097.869	-
0.01089	1105.719	137.56	1105.958	138.26	1104.539	138.96	1101.812	139.61	1098.022	140.28
0.02345	1105.922	137.53	1106.156	138.24	1104.721	138.94	1101.998	139.59	1098.198	140.26
0.04041	1106.184	137.50	1106.412	138.21	1104.972	138.91	1102.237	139.56	1098.433	140.23
0.05352	1106.408	137.47	1106.616	138.18	1105.166	138.89	1102.425	139.53	1098.620	140.20
0.06506	1106.587	137.45	1106.787	138.16	1105.335	138.87	1102.590	139.51	1098.780	140.18
0.07977	1106.820	137.42	1107.007	138.13	1105.549	138.84	1102.795	139.49	1098.980	140.16
0.08037	1106.826	137.42	1107.011	138.13	1105.549	138.84	1102.809	139.48	1099.002	140.16
0.09928	1107.141	137.38	1107.310	138.10	1105.834	138.80	1103.077	139.45	1099.260	140.12
0.10184	1107.180	137.38	1107.354	138.09	1105.870	138.80	1103.113	139.44	1099.304	140.12
0.11743	1107.428	137.35	1107.585	138.06	1106.104	138.76	1103.340	139.42	1099.515	140.09

^a deuterium content is (99.93 ± 0.02) atom %.

To calculate $V_{\phi,2}$, the formula [2,15,17] expressing the *generic* volume of a binary solution, V_s , in the aquamolality scale, m_{aq} , was applied:

$$V_s(m_{aq}) = [55.50843M_1 + M_2m_{aq}] / \rho_s = V_1^* + V_{\phi,2}m_{aq}, \quad (1)$$

where $V_1^* = 55.50843M_1 / \rho_1$ is the volume of a pure solvent (heavy water) in terms of the m_{aq} scale, M_1 and M_2 are the molar masses of components, and ρ_1 and ρ_s are the densities of a solvent and a binary solution, respectively.



According to works [2, 17],

$$V_s^E(m_{aq}) = v_{22}m_{aq} + v_{222}m_{aq}^2 + \dots \quad (2)$$

where $V_s^E(m_{aq})$ is the excess volume of a binary solution per 55.50843 mole of water isotopologue; the adjustable v_{22} and v_{222} parameters in the virial expansion (2) can be considered as volume contributions to V_s^E related to the solvent-mediated solute - solute interactions with formation of pair and triplet molecular aggregates.

On the other hand [2, 17],

$$V_s^E(m_{aq}) = V_s(m_{aq}) - V_1^* - V_2^0 m_{aq} \quad (3)$$

Taking Eqs (1) to (3) into account, we can obtain the following:

$$V_{\phi,2}m_{aq} = V_s(m_{aq}) - V_1^* = V_2^0 m_{aq} + v_{22}m_{aq}^2 + v_{222}m_{aq}^3 + \dots \quad (4)$$

According to Eq. (4), inferences concerning the interpretation of $V_s^E(m_{aq})$ are valid for $V_{\phi,2}(m_{aq})$, too. The LSM-statistical analysis based on F -testing showed that numerical values of the term v_{222} in Eq. (4) may be neglected.

The use of this (so-called “rational”) procedure evidently has certain advantages over the “traditional” extrapolation procedure in the high dilution region. So, proceeding from Eq. (4), the experimental values of $V_{\phi,2}$ are in a narrow range of confidence intervals relative to the line intersecting the ordinate at a known preset point: V_1^* . The given fact allows us to exclude the influence of the so-called “gramophone horn” effect caused by the dramatic increase in uncertainty of $V_{\phi,2}$ as $m_{aq} \rightarrow 0$ [15, 16]. Also, it is important to highlight here that, unlike the “traditional” way of computing $V_{\phi,2}$ [13, 16], the experimental density value (ρ_s) in Eq. (1) is used only once. Being derived in such manner, the V_2^0 and v_{22} values, together with the errors of their determination {as a half-width of the 95% confidence interval, $\pm\sigma(V_2^0)$ и $\pm\sigma(v_{22})$ }, are collected in Table 2.

Table 2. Standard molar volumes, $10^6 V_2^0 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$, and volume-related interaction parameters, $10^6 v_{22} / (\text{m}^3 \cdot 55.50843 M_1 \cdot \text{mol}^{-2})$, for the ($\text{H}_2\text{O} + \text{TMDETA}$) and ($\text{D}_2\text{O} + \text{TMDETA}$) systems at studied temperatures, $T (\pm 0.01 \text{ K})$, and at $p = (99.6 \pm 0.8) \text{ kPa}$

T/K	TMDETA in ordinary water [13]		TMDETA in heavy water		$\text{D}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ isotope effect (δ)	
	$10^6 V_2^{0a}$	$-10^6 v_{22}$	$10^6 V_2^{0a}$	$-10^6 v_{22}$	$10^6 \delta V_2^0$	$-10^6 \delta v_{22}$
278.15	137.41 \pm 0.02	4.26 \pm 0.06	137.57 \pm 0.02	1.92 \pm 0.05	0.16 \pm 0.03	2.34 \pm 0.08
288.15	138.06 \pm 0.02	4.20 \pm 0.06	138.28 \pm 0.02	1.89 \pm 0.06	0.22 \pm 0.03	2.31 \pm 0.09
298.15	138.65 \pm 0.02 <i>137.53 \pm 0.05</i>	4.19 \pm 0.06	138.98 \pm 0.02 <i>139.02 \pm 0.05</i>	1.85 \pm 0.09	0.33 \pm 0.03	2.34 \pm 0.11
308.15	139.30 \pm 0.02	4.15 \pm 0.06	139.63 \pm 0.02	1.83 \pm 0.08	0.33 \pm 0.03	2.32 \pm 0.10
318.15	139.95 \pm 0.02	4.11 \pm 0.06	140.30 \pm 0.02	1.79 \pm 0.06	0.35 \pm 0.03	2.32 \pm 0.08

^aThe data from Ref. 6 are highlighted in italics.

As we mentioned above, the only densimetric study of TMDETA solutions in H_2O and D_2O was carried out previously by the authors [6] at four irregular temperatures including $T = 298.15 \text{ K}$ (see Table 2). Comparing the V_2^0 values taken from [6] with ours, we can conclude that there is excellent conformity between them in heavy water. At the same time, such quantities in ordinary water disagree by $1.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [13] (see Table 2), a fact indicating that there are differences in the experimental procedures. As in our previous works [7, 13], here we



attached primary importance of experimental approaches to measuring solution density and preparing solute and solvent samples with testing their quality. Therefore, thermodynamically the $\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O}$ substitution of is one of the “finest tools” in studying the properties of a binary aqueous solution [2, 7]. Hence, it was important to perform all the experiments and calculations under the same conditions.

The evolution of IEs $\delta V_2^0(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ with increasing temperature in aqueous TMDETA is illustrated by the data in Table 2 and Fig. 2. The temperature-dependent volume-isotope effects for the same system from [6] as well as the previously derived $\delta V_2^0 - T$ function for HMTA as a solute in water [2] can be found *ibidem*. Perhaps the most interesting fact here is that, unlike the sign-alternating $\delta V_2^0(T)$, the considered IE for TMDETA is positive and slightly increases with temperature in the T -range chosen. It does not comply with the conventional behavior of the predominantly hydrophobic solute [18]. Its molecules form “hydration complexes” in D_2O of a smaller volume than in ordinary water. Therefore, at $T = (308.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$, the volume-isotope differences between the aminal-containing aqueous systems compared virtually disappear (see Fig. 2).

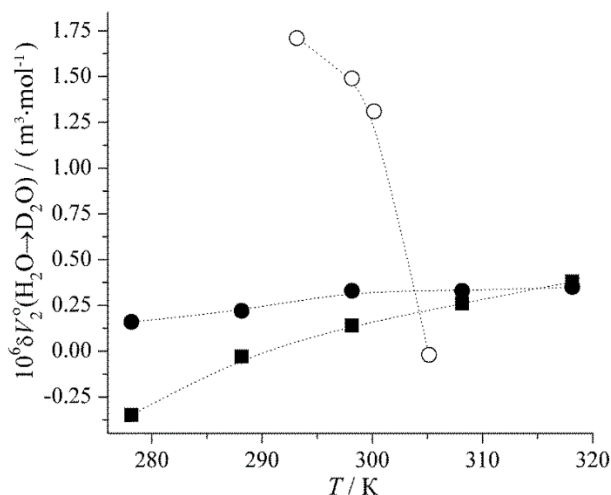


Fig. 2. H/D solvent isotope effects in the standard molar volume of TMDETA (●, our data from Table 2 and Ref. 13; ○, Ref. 6) and HMTA (■, Ref. 2) in aqueous media as a function of temperature. Uncertainty in the assessment of the depicted value corresponds to the filled (or open) character size

As follows from Fig. 2, there are noticeable inconsistencies in the temperature-dependent changes in δV_2^0 in aqueous TMDETA when the results reported by the authors [6] are compared with the ones we derived. Suffice it to say that the volume-isotope effects taken from [6] exceed ours (see Fig. 2) by $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ and more at $T \leq 300 \text{ K}$. But, when going to $T = 305 \text{ K}$, this difference decreases dramatically and even becomes negative (in sign). Such an unusual situation is similar to the one we had observed previously when comparing the $\delta V_2^0(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ vs. T functions for the aqueous HMTA plotted by Romero and Mesa [6,12], and E. Ivanov [2]. The corresponding IEs from [6] decrease sharply too as the temperature rises, with the only difference being that they have inexplicably higher (by a factor of 2 to 4) numerical values than they do in the aqueous TMDETA solution at $T < 305 \text{ K}$ (open circles for δV_2^0 in Fig. 2). In contrast, our results (filled characters in the figure) point to quite insignificant influence of the H_2O -by- D_2O substitution on the volume hydration effects in the compared aminal-containing aqueous solutions {with the positive $(\partial \delta V_2^0 / \partial T)_p$ derivative}. And the negative-to-positive sign



inversion in the volume-isotope effect δV_2^0 for HMTA at $T \approx 290$ K (see Fig. 2) is the most likely due to the isotopic distinctions in the thermal stability of $C_6H_{12}N_4 \cdot 6H_2O$ and $C_6H_{12}N_4 \cdot 6D_2O$ solvates of well-defined structure [19]. In ordinary water, such aggregates are overall stable up to $T \approx 287$ K [2, 19]. This inference does not contradict the results of studying the corresponding enthalpy-isotope effects, presuming the temperature-dependent *dualistic* character of hydration of this adamantane solute [10]. In turn, data on thermodynamic IEs displayed in Fig. 2 and in our previous study [7] give reason to believe that the more hydrophobic in structure TMDETA does not form the similar hydrogen-bonded clathrate-type mixed aggregates with water in the temperature range chosen. However, other approaches must be also considered to confirm or refute the given conclusion.

We believe that the observed “discrepancy” in the δV_2^0 vs. T functions (see Fig. 2) may be caused by a configuration factor, namely, by the different ability of aminal molecules to be built into the initial structural matrix of each of H/D isotopically distinguishable aqueous media [2, 7, 10]. Due to the formation of deuterium bonds heavy water has a more *openwork* (with a larger free volume) and less expansible structure [2, 11, 20]. Indeed, we can suggest that the structure of liquid D_2O is better one for incorporating a bulkier TMDETA molecule into it, and vice versa, if we deal with standard solutions of HMTA in heavy water at least up to temperatures being close to $T = 290$ K [2, 10]. In turn, at $T = (308.15 \text{ to } 318.15)$ K, the isotope differences in V_2^0 between the aminal-containing aqueous systems compared are virtually disappeared (see Fig. 2). Also, the above inferences largely explain why IEs in the enthalpy of cavity formation $\delta \bar{H}_{cav}(H_2O \rightarrow D_2O)$ in terms of Scaled Particle Theory (SPT) are negative for both TMDETA and HMTA [7].

The important additional information are data on the free or *excluded* volume in the specified hydration complexes, $d = V_{w,2}/V_2^0$ [13, 21], and the isobaric expansibility of their structures, $E_{p,2}^0 = (\partial V_2^0/\partial T)_p$, as well. To calculate the *packing density* parameter (d), we assessed the Van der Waals volume of a solute, $V_{w,2} = v_{w,2}N_A$, where N_A is the Avogadro constant, as a sum of mean-weighted volumes of atomic increments into a “molecule volume”, $v_{w,2}$, using the Cambridge Structural Database [22]. The $V_{w,2}$ values assessed this way were *ca.* $92.5 \cdot 10^{-6}$ and $73.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ for TMDETA and HMTA, respectively. The results of determining d for the H/D-isotopically distinguishable aqueous systems compared are shown in Table 3. The corresponding IEs, $\delta d(H_2O \rightarrow D_2O)$ from Table 3 are presented in Fig. 3.

Table 3. Packing density parameters, $d = V_{w,2}/V_2^0$, for standard solutions of TMDETA and HMTA in ordinary and heavy water at different temperatures (T)

T/K	TMDETA			HMTA [2]		
	H_2O	D_2O	$H_2O \rightarrow D_2O$	H_2O	D_2O	$H_2O \rightarrow D_2O$
278.15	0.6732	0.6724	-0.0008	0.6723	0.6745	0.0022
288.15	0.6700	0.6689	-0.0011	0.6670	0.6672	0.0002
298.15	0.6671	0.6656	-0.0015	0.6625	0.6617	-0.0008
308.15	0.6640	0.6625	-0.0015	0.6586	0.6570	-0.0016
318.15	0.6610	0.6593	-0.0017	0.6553	0.6530	-0.0023

An analysis of the d values shows that the fraction of excluded volume in the structural packing of the aminal-containing hydration complex decreases when going from HMTA to TMDETA, except for the corresponding transfer in D_2O at $T = 278.15$ K. This tendency is



appeared in case of D₂O-by-H₂O substitution too, but not so evident (see Fig. 3). The differences in d become more transparent as the temperature increases. As for relatively packing of the solvation complex formed in D₂O (see Fig. 3), the nature of this unusual effect has not yet found a reasonable explanation. Obviously, this is due to the peculiarities of both the formation of longer and stronger (owing to the greater cooperative effect) D bonds and the solvent reorganization around bulkier hydrophobic molecules of TMDETA when the deuterium-substituted solvation complex is formed. As we assumed above, it may be related to a purely configurational factor of incorporating a more cyclic-branched aminal molecule into the structure of heavy water. Indeed, the fact of forming the denser aqueous structure around the TMDETA molecules, compared to HMTA those (see Table 3), is in compliance with trend of changing the enthalpy effects induced by solute – solvent interactions in terms of SPT $\{\overline{H}_{\text{int}}$ and $\delta\overline{H}_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})\}$ [7]. According to [7], it is caused by strengthening of the solute – solvent interaction, which is more evident in the D₂O medium.

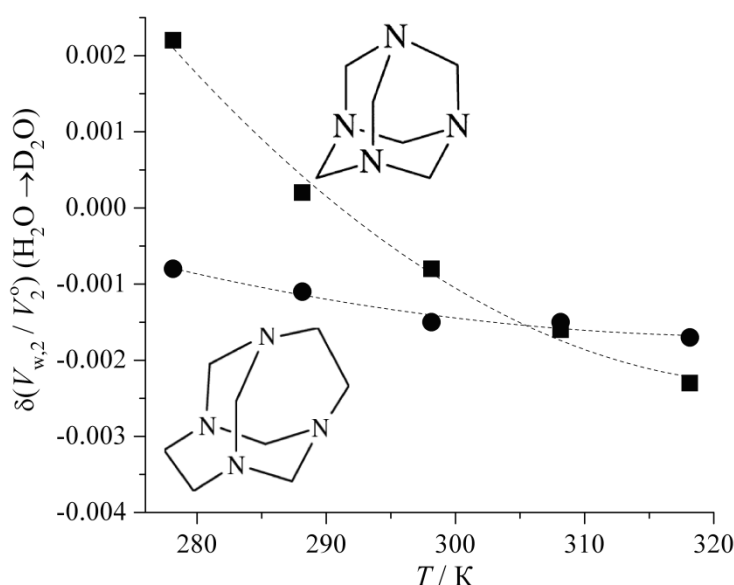


Fig. 3. H/D solvent isotope effects in the packing density parameter for standard aqueous solutions of TMDETA (●) and HMTA (■) as a function of temperature. The error in the assessment of the depicted value corresponds to the filled character size

The presence of a rather strong water – TMDETA interaction was confirmed previously by the results of a temperature-dependent study of the activity coefficients, γ , and partial molar Gibbs energies, \overline{g}_2^E , [5] in the binary aqueous system. As determined by the authors [5], the hydrophobic constituent plays a dominant role in the process of both TMDETA and HMTA hydration.

To obtain data on $E_{p,2}^0$, the $V_2^0 - T$ function was approximated by the first-order equation [2]:

$$V_2^0(T) = V_2^0(T^*) + E_{p,2}^0(T - \theta), \quad (5)$$

where $\theta = 298.15$ K is the *reference* (mean-weighted) temperature. It follows from Eq. (5) that $(\partial V_2^0 / \partial (T - \theta))_p = E_{p,2}^0$. The temperature-independent $E_{p,2}^0(\theta)$ values for TMDETA were found to be $(0.063 \pm 0.002) \cdot 10^{-6}$ and $(0.068 \pm 0.002) \cdot 10^{-6}$ m³·mol⁻¹ K⁻¹ in ordinary and heavy water, respectively. The corresponding values of $E_{p,2}^0(\theta)$ obtained previously [2] for HMTA in H₂O and D₂O are $(0.071 \pm 0.001) \cdot 10^{-6}$ and $(0.088 \pm 0.005) \cdot 10^{-6}$ m³·mol⁻¹ K⁻¹.



An analysis of $E_{p,2}^0$ shows that the hydration complex formed by TMDETA is thermally more stable than HMTA as a solute. The issue $E_{p,2}^0(\text{D}_2\text{O}) > E_{p,2}^0(\text{H}_2\text{O})$ results from faster volume expansion of the spatial network of D bonds [2,18]. Indeed, if $\delta E_{p,2}^0(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ for HMTA has a fairly high value close to $0.02 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ {or $\sim 20\%$ of $E_{p,2}^0(\text{D}_2\text{O})$ }, the corresponding IE for TMDETA is only one-third of that. The relative comparability of $E_{p,2}^0(\text{H}_2\text{O})$ and $E_{p,2}^0(\text{D}_2\text{O})$ suggests that the temperature has a virtually identical influence on the structure packings of hydration complexes formed *via* H and D bonds. However, it may be due to mutual compensation of thermally induced contributions to the volume-isotope effect.

The special importance is the application of the well-known thermodynamic relation proposed by Hepler [23] to the analysis of both $E_{p,2}^0 - T$ and $\delta E_{p,2}^0 - T$ functions obtained in this work. Eq. (5) and according to [23], is

$$\left(\partial C_{p,2}/\partial p\right)_T = -T\left(\partial E_{p,2}^0/\partial(T - \theta)\right)_p, \quad (6)$$

where $C_{p,2}$ is the standard (partial at infinite dilution) molar isobaric heat capacity of a solute.

In according with this approach {Eq. (6)}, the “structure-breaking” and “structure-making” solutes must have, respectively, negative and positive derivatives of $E_{p,2}^0$ or $\delta E_{p,2}^0$ relative to temperature. The issue when $(\partial E_{p,2}^0/\partial(T - \theta)) \approx 0$ (within the fitting error) can serve as an “indicator” that none of the above effects does not play the decisive role in the infinitely dilute TMDETA solution. Therefore, it can be concluded that hydrophobic and hydrophilic effects play an equally noticeable role in the process of TMDETA hydration. Nevertheless, the inferences derived only on the basis of “Hepler’s criterion” or another volume-related property of a solute (including the corresponding IEs) seem to be rather overestimated, they depend on the extent to which the property is sensitive to long-range effects in the aqueous medium studied [2, 13]. Hence other approaches must be considered additionally, as we attempted to do it below applying the SPT expressions [24].

Of course, the possibility of using SPT to analyze the volume changes strongly associated (*via* hydrogen-bonding) liquids as aqueous solutions is fairly limited [7, 9, 24]. However, some difficulties can be avoided if to study the properties of a solute in H_2O and D_2O , and IEs derived then give useful information on the structure-dependent peculiarities of a solute - solvent interaction [7].

Similar to the molar enthalpy of solvation, $\Delta_{sol}H_2^0$ [7, 9], the V_2^0 value within the scope of SPT can be decomposed into two main constituents, the volume associated with cavity formation, \bar{V}_{cav} , and the contribution from solute - solvent interaction, \bar{V}_{int} [13]:

$$V_2^0 = \bar{V}_{cav} + \bar{V}_{int} + \beta_{T,1}RT, \quad (7)$$

where, the *correcting* term $\beta_{T,1}RT$ appears from the change in the standard state between gas and solution (R is the gas constant and $\beta_{T,1}$ is the isothermal compressibility coefficient for a pure water isotopologue [20]).

The volume contribution \bar{V}_{cav} to V_2^0 is usually given by [13]:

$$\bar{V}_{cav} = \beta_{T,1}RT[y/(1 - y) + 3yz(1 + z)/(1 - y)^2 + 9y^2z^2/(1 - y)^3] + \pi N_A d_2^3/6, \quad (8)$$

where $y = \pi N_A d_1^3/(6V_1)$ is the *packing factor* for the solvent (H_2O or D_2O) molecules, d_1 and d_2 are the “scaled sphere diameters” for molecules of both solution components, $z = d_2/d_1$, and V_1 is the solvent molar volume. The d_2 value for TMDETA to be $8.35 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ is taken from



our papers [7, 13]. The same is for the d_2 (HMTA) quantity being $7.28 \cdot 10^{-10}$ m. We realized the d_2 values do not depend on the temperature chosen. Indeed, the d_1 values assessed for water H/D isotopologues as the temperature-dependent *hard-sphere* diameters [7] are shown in Table 4 with V_1 and $\beta_{T,1}$ values taken from the Kell's paper [20].

Table 4. Parameters of Eq. (8) to calculate $\bar{V}_{\text{cav}}/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ for the binary liquid systems {H₂O + TMDETA (HMTA)} and {D₂O + TMDETA (HMTA)} at different temperatures, $T (\pm 0.01 \text{ K})$, and $p \approx 0.1 \text{ MPa}$

T / K	$10^6 V_1 / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$		$10^{11} \beta_{T,1}^* / (\text{Pa}^{-1})$		$10^{10} d_1 / \text{m}^c$	
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
278.15	18.016	18.114	49.28	51.55	2.724	2.716
288.15	18.031	18.110	46.78	48.42	2.730	2.723
298.15	18.069	18.134	45.24	46.48	2.733	2.727
308.15	18.123	18.178	44.42	45.38	2.731	2.726
318.15	18.193	18.241	44.15	44.90	2.729	2.725

Table 5 contains data on the temperature-dependent \bar{V}_{cav} and \bar{V}_{int} values calculated for each of the compared adamantanes as a solute in H₂O and D₂O.

Table 5. Volume-related constituents of V_2^0 calculated by Eqs (7) and (8) for solutions of TMDETA and HMTA in ordinary and heavy water at different temperatures, $T (\pm 0.01 \text{ K})$, and $p \approx 0.1 \text{ MPa}$

T / K	Tetramethylenediethylenetetramine				Hexamethylenetetramine [2]			
	$10^6 \bar{V}_{\text{cav}} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$		$-10^6 \bar{V}_{\text{int}} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$		$10^6 \bar{V}_{\text{cav}} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$		$-10^6 \bar{V}_{\text{int}} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
278.15	264.98	265.71	128.71	129.33	184.68	185.26	76.94	77.92
288.15	264.67	264.98	127.73	127.86	184.44	184.68	75.81	76.12
298.15	264.83	264.93	127.30	127.10	184.57	184.65	75.20	75.17
308.15	264.90	264.89	126.74	126.42	184.62	184.62	74.61	74.37
318.15	265.67	265.60	126.89	126.49	185.22	185.17	74.68	74.27

The assessment of data in Table 5 shows that the \bar{V}_{cav} values are positive and more than two times higher than (in magnitude) the negative \bar{V}_{int} values because $V_2^0 \ll \bar{V}_{\text{cav}}$. As V_2^0 , the “cavity volume” increases with the molecular size of an aminor solute. However, in contrast to \bar{H}_{cav} rising abruptly with thermal expansion of the solute structure [7], the temperature dependences of \bar{V}_{cav} for both TMDETA and HMTA have characteristic features. Thus the $\bar{V}_{\text{cav}}(T)$ variations do not exceed $\sim 0.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ within the temperature interval studied. Herewith the \bar{V}_{cav} vs. T curves for both adamantanes exhibit a weak-pronounced minimum near $T \approx 290 \text{ K}$ in H₂O and shifting towards higher temperatures up to $T = 308 \text{ K}$ in D₂O, where a negative-to-positive sign inversion of IE in \bar{V}_{cav} occurs (see Table 5). The same does the \bar{V}_{int} values at higher temperatures (see Table 5).

This non-trivial behavior of $\bar{V}_{\text{cav}}-T$ functions is related to the above-mentioned differences in properties of ordinary and heavy water. Consequently, we compare the ability of cage-like solute molecules to be built into the initial structural matrix of each of solvent. One of possible reasons is not only the more evident ability of heavy water molecules to form the hydrogen-bonded solvation complex with a TMDETA (HTMA) molecule [6, 7], but also the “isotope shift” between the regions of anomalous changes in V_1 and $\beta_{T,1}$ as well as d_1 for liquid H₂O and D₂O on the temperature scale (see Table 5). Since the quantities relate directly to the spatial distribution of H₂O and D₂O molecules in the structural packing of each of solvating media,



this explanation seems to be quite reasonable. According to our previous conclusions [7], we can agree with the fact that $\delta\bar{H}_{\text{cav}}(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ values, which increase in magnitude when going from HMTA to TMDETA, are negative for both adamantanes compared.

In case of \bar{H}_{int} [7,9,10], the negative sign at \bar{V}_{int} (see Table 5) means that the interactions of TMDETA - H_2O (D_2O) and HMTA - H_2O (D_2O) are more significant than the interactions between the molecules of water isotopologue. This is result of strengthening the aqueous structure around each of solutes. The trend of changing \bar{V}_{int} at the replacement of HMTA with TMDETA confirms the above conclusions about the more significant heterocomponent interaction in the hydration complex containing a bulkier adamantane. The main increasing of the solvent structure around TMDETA as a solute in H_2O or D_2O shows the effect of hydrophobic hydration [5, 7-9]. The difference between two compared adamantanes is caused by two additional $>\text{CH}_2$ groups in the cage-like molecule (see Fig. 1).

In accordance with the structure-dependent nature of thermodynamic (packing- and energy-related) solvation characteristics [18, 25], we can suggest that there is an obvious interrelation between the IEs in \bar{V}_{cav} and \bar{H}_{cav} as well as \bar{V}_{int} and \bar{H}_{int} for aqueous TMDETA or HMTA. Indeed, the “evolution picture” for each of such functions will noticeably vary when going from one temperature to another. The corresponding correlations are plotted in Figs 4, *a-b*.

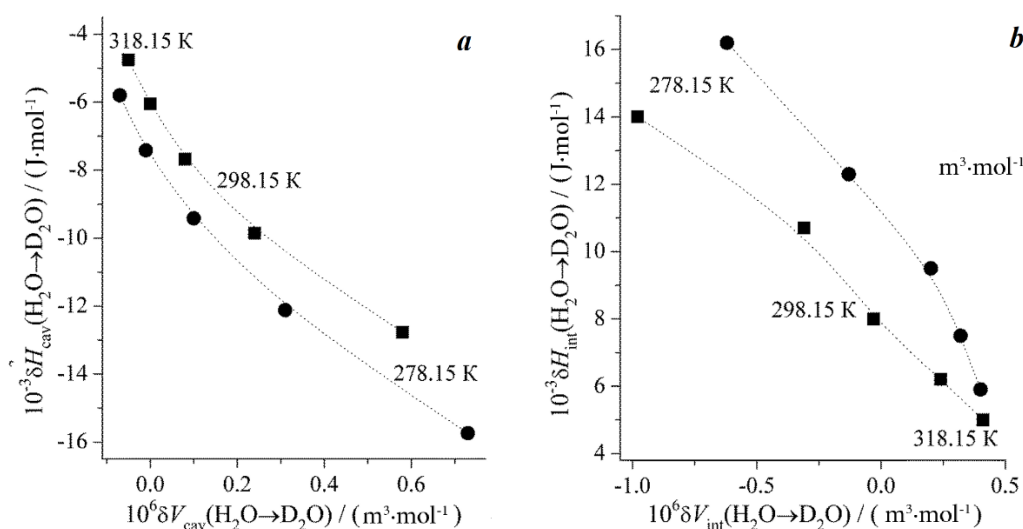


Fig. 4. Interrelations between volume-isotope and enthalpy-isotope effects in SPT-contributions from the cavity formation (*a*) and solute - solvent interaction (*b*) for aqueous solutions of TMDETA (●) and HMTA (■) at all the temperatures considered. The uncertainty of each of values depicted corresponds to the filled character size

The results presented in Fig. 4, *a* demonstrate that the effect of H_2O -by- D_2O solvent isotope substitution on trends of changing the $\bar{H}_{\text{cav}}(T) - \bar{V}_{\text{cav}}(T)$ function is more noticeable in case of aqueous TMDETA at lower temperatures. But the different issue occurs in case of comparing the correlation dependences between $\delta\bar{H}_{\text{int}}(T)$ and $\delta\bar{V}_{\text{int}}(T)$. Unlike the evolution of the $\delta\bar{H}_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{D}_2\text{O})$ values with temperature (see Fig. 4, *b*), the variation range of the corresponding volume-isotope effect becomes narrow at replacement of HMTA by TMDETA. We possess, it is a result of the redistribution inconstituents of interaction-related thermodynamic effects during the deuteration of water molecules. As we noted above, this may be primarily due to an



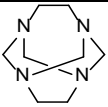
increase in hydrophobic effects at the expense of stronger D–O...D bonds [2, 7, 10, 18]. According to [7], the given circumstance most likely to be the reason why the $\delta\bar{H}_{\text{int}}(T)$ values are positive and increase when going to both adamantane with a bulkier molecule and lower temperatures (see Fig. 4, b). Therefore, the relative contribution of the N...H(D)–O-bonding to the structure-forming process seems to be greater in aqueous HMTA due to the packing-steric features manifested in the hydration process of this adamantane [2, 10, 26].

The above-noted fact of more significant volume-isotope transformations induced by the interaction of HMTA with an aqueous environment corresponds to the ability of this solute to interact with solvent molecules through hydrogen-bonding. Being promoted by the substitution of H₂O with D₂O, the difference in $\delta\bar{V}_{\text{int}}$ between the animals compared becomes increasingly distinct with increasing temperature and it virtually disappears at $T = 318.15$ K (see Fig. 4, b).

Experimental part

A purified TMDETA sample (see Table 6) was dried at $T = 323$ K in a vacuum chamber for two days, then the crystalline product was crushed to powder and stored in a lightproof vacuum desiccator over phosphorous pentoxide. The sample melting point determined utilizing a Sanyo Gallenkamp capillary instrument was (456.0 ± 0.5) K (literature data: 455.7 K [7] and 456.5 K [27], with a standard uncertainty of 0.5 K).

Table 6. Provenance and purity of the TMDETA sample examined

Characteristics	Solute (in the individual crystalline state)
Structure, molecular brutto-formula and molar mass, M_2 / (g·mol ⁻¹)	 C ₈ H ₁₆ N ₄ ; $M_2 = 168.2420$
CAS reg. no.	51-46-7
IUPAC name	1,3,6,8-Tetraazatricyclo[4.4.1.1.3,8]dodecane
Source	Original synthesis [7, 13, 28] performed by one of us (Dr. V. Baranov)
Initial mass fraction purity	≥ 0.98 (after synthesis)
Purification method	Double recrystallization from ethanol (Fluka: puriss) followed by final washing with cold diethyl ether (Fluka: ACS reagent) [2, 7, 13]
Final mass fraction purity	≥ 0.996 (with a content of residual water of <0.0001 m.f. by the Karl Fischer method)
Analysis method	High-performance Liquid Chromatography (HPLC)

The authenticity of the TMDETA specimen was also characterized by measuring the ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra in DMSO-*d*₆ (relative to tetramethylsilane) at $T = (300 \pm 1)$ K using 300 MHz and 125 MHz Bruker AM devices (Germany), respectively. The results of our NMR-spectroscopic experiments were compared with those available in other sources. The chemical ¹H-shifts, δ /ppm, being 3.78 (s, 8H, 4CH₂) and 3.09 (s, 8H, 4CH₂), are in rather good agreement with the literature data: 3.98 (s, 8H) and 3.26 (s, 8H) [28], and 3.89 (s, 8H) and 3.17 (s, 8H) [29]. The ¹³C NMR spectrum, having the values of δ /ppm to be 58.12 (CH₂) and 73.19 (CH₂), are also in a satisfactory agreement with the corresponding values from the works [28, 29]: 58.57 and 73.74 [28], and 58.58 and 73.54, respectively. The some discrepancies



between our and other values of δ seem due to the procedure peculiarities in NMR measurements. To achieve reliable quantitative results, the adequate time was allowed between NMR scans in our experiments.

Ordinary water of natural isotopic composition was deionized and twice distilled up to a specific conductivity of $\kappa = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ before experiments. Heavy water (Chemical Lines, Russia) with (99.93 ± 0.02) mass % of D_2O and $\kappa = 3.0 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (the manufacturer data) was used. The deuterium content in the D_2O sample was assessed using the additive scheme based on the comparison of experimentally obtained density data with those for the absolutely deuterium-substituted heavy water (*i.e.*, containing 100 at % D) at different temperatures [20]. The content of residual H_2O in heavy water was taken into account in the calculation of the D_2O molar mass, M_1 , while preparing the H/D isotopically distinguishable aqueous solutions of TMDETA.

The TMDETA solutions of desired compositions in both H_2O and D_2O were prepared by weighting with an uncertainty of $5 \cdot 10^{-5}$ g using the AND GH-202 analytical balance (Japan). For this purpose, we used hermetically sealed glass flasks (of a $\sim 40 \text{ cm}^3$ volume) and a dry transparent glove-box.

The solution densities, ρ_s , were measured by an Anton Paar DMA 5000 M densimeter (Austria) equipped with a Pyrex-glass oscillating U-tube of $\sim 2 \text{ cm}^3$ in volume. The measuring cell temperature was kept constant to 0.01 K. All densimetric experiments were conducted at the ambient pressure of $p = (99.6 \pm 0.8) \text{ kPa}$. The experimental and calibration procedures were detailed in [2, 13, 15, 18]. All the density measurements were performed in the *isoplethal* mode caused by a temperature scanning over the particular solution filled in the densimeter cell with the repetition of the scan for next solution. The quality of the “local” water applied in the experiments was systematically checked by comparing its density with the “Ultra-pure water” density standard (from Anton Paar). During five-fold measurements, the $\rho_s(m_{\text{aq}})$ values were reproducible to $0.005 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. The error in measuring ρ_s caused by the presence of trace impurities in solution components was assessed to be lower than $0.01 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. The same applies to the influence of uncertainties in preparing the desired solute concentration. Hence, given the influence of all factors, the overall uncertainty in measuring ρ_s did not exceed $0.03 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, a fact that does not contradict in overall the recommendations [30] with respect to employing a similar setup to the densimetry experiments.

Conclusions

The main goal of this study was to derive additional information about volume-related characteristics of TMDETA (tetramethylenediethylenetetramine) or *teotropineas* a solute in heavy (D_2O) water using the results of high-precision densimetric experiments and the previously derived respective data on the ($\text{H}_2\text{O} + \text{TMDETA}$) system under the same conditions. It is established that in case of HMTA (hexamethylenetetramine) or *urotropine* - anadamanzane-type solute with a similar aminated (cage-like) molecular structure - the solvent H_2O -by- D_2O isotope substitution has insignificant influence on the standard molar volume of TMDETA in water. In contrast to the negative-to-positive sign inversion in the volume-isotope effect (IE) for



HMTA in water at $T \approx 290$ K, the corresponding IE for TMDETA was found as positive and increasing with temperature. This unusual effect does not comply with the conventional behavior of the predominantly hydrophobic solute whose molecules form hydration complexes in D_2O of a smaller volume than in ordinary water. Indeed, the volume-isotope differences between the aminal-containing aqueous systems compared virtually disappear near $T = 318$ K.

The effect of loosening the molecular packing of the TMDETA solvation complex formed in D_2O did not yet find a reasonable explanation. Obviously, this is due to the peculiarities of both the formation of stronger heterocomponent D bonds and the solvent reorganization around the bulkier hydrophobic molecules TMDETA. The fact of forming the denser aqueous structure around the TMDETA molecules, compared to HMTA those is in compliance with trend of changing the enthalpy effects induced by solute – solvent interactions in terms of Scaled Particle Theory (SPT): it may be by strengthening the solute – solvent interaction, which is more pronounced in the D_2O medium. The results of analyzing the contributions to the standard molar volume within the scope of SPT presume that the structure matrix of D_2O is better suited for incorporation of a bulkier TMDETA molecule. It happens in case of a HMTA molecule. Therefore, due to the redistribution in hydrophilic and hydrophobic constituents of the volume-solvation effect during deuteration of water molecules, structure transformations induced by the interaction of HMTA with an aqueous environment seem to be more pronounced.

The most interesting is the fact that IEs in the volume SPT-contribution from solute – solvent interaction undergo the negative-to-positive sign inversion nearby $T = 298$ K in the case of HMTA and at a higher temperature for TMDETA. This fact obviously related to the temperature range in which hydrogen-bonded aggregates of the $HMTA \cdot 6H_2O$ (or $HMTA \cdot 6D_2O$) composition lose in their stability, does not suggest the existence of similar cluster-type aggregates in aqueous solutions of a more hydrophobic aminal solute, which is TMDETA (at least at the chosen temperatures). Unfortunately, other information on whether there are any structure-ordered stable aggregates (solvates) in aqueous TMDETA is not currently available.

Also, one of the main unresolved problems so far is whether TMDETA really behaves as a predominantly hydrophobic solute, whether it forms strong hydrogen bonds with water and how these relate to those formed in aqueous solutions of HMTA. The additional experimental and theoretical information about the structural state of aqueous (hydrated) TMDETA will help us to support some of our claims. Therefore, our future investigation will allow us to obtain the temperature-dependent data on the enthalpies of dilution of TMDETA and HMTA solutions in H_2O and D_2O , with the subsequent estimation of enthalpy-related coefficients of the solute – solute pair interaction.

References

1. **Zwier, J.M., Brouwer, A.M., Buma, W.J., Troisi, A. & Zerbetto, F.** (2002) Structure and photophysics of an old, new molecule: 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1(3,8)]dodecane, *J. Am. Chem. Soc.*, (124), pp. 149-158. DOI: 10.1021/ja016971b.
2. **Ivanov, E.V.** (2018) Temperature-dependent standard volumetric properties of hexamethylenetetramine in ordinary and deuterated water: A study resolving debatable issues being commented in the [Journal of Molecular Liquids, 248 (2017) 48-52], *J. Mol. Liq.*, (272), pp. 218-225. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.09.046.



3. Vasil'ev, D.A., Khairullin, I.N., Zolotukhin, S.N., Feoktistova, N.A. & Kuryanova, N.Kh. (2011) Study of the bactericidal and bacteriostatic action of teotropine on microorganisms of various morphological structures, *Vestnik Ul'yanovskoi GSKhA*, 1(13), pp. 75-78 (in Russian).
4. Balyшева, V.I., Nesterov, E.A., Lunitsin, A.V., Zhivoderov, S.P., Gorshkova, T.F., Lapteva, O.G., Balyшев, V.M. & Kolbasov, D.V. (2013) Efficacy of a trivalent inactivated vaccine against bluetongue in both cattle and small ruminants, *Doklady Ross. akad. selskokhoz. nauk*, (39), pp. 516-518. DOI: 10.3103/S1068367413050030 (in Russian).
5. Blanco, L.H. & Dávila, M.T. (2010) Osmotic and activity coefficients of two macrocyclic aminals in aqueous solution at 288.15, 293.15, 298.15 and 303.15 K, *Fluid Phase Equil.*, (293), pp. 237-241. DOI: 10.1016/j.fluid.2010.03.012.
6. Romero, C.M. & Mesa, H.J. (2017) Effect of temperature on the partial molar volumes and viscosities of two macrocyclic aminals in water and deuterium oxide, *J. Mol. Liq.*, (242), pp. 244-248. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.06.101.
7. Ivanov, E.V., Batov, D.V., Lebedeva, E.Yu. & Baranov, V.V. (2021) Some interaction-related thermodynamic properties of aqueous tetramethylenediethylenetetramine (drug *teotropine*) solutions: Effect of the solvent H/D isotope substitution and temperature, *J. Mol. Liq.*, (326), pp. 115274/1-115274/8. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115274.
8. Blanco, L.H. & Sanabria, N.R. (2007) Solubility of 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane (TATD) in water at temperatures between 275 K and 303 K, *J. Chem. Eng. Data*, (52), pp. 2288-2290. DOI: 10.1021/je700304z.
9. Salamanca, Y.P., Blanco, L.H. & Vargas E.F. (2013) Enthalpies of solution of 1,3,6,8-tetraazatricyclo[4.4.1.1^{3,8}]dodecane in aqueous solution as a function of concentration and temperature, *J. Therm. Anal. Calorim.*, (114), pp. 451-455. DOI: 10.1007/s10973-012-2870-9.
10. Ivanov, E.V. & Batov, D.V. (2019) Unusual behavior of temperature-dependent solvent H/D isotope effects in the enthalpy and heat capacity of hexamethylenetetramine (*urotropine*) hydration, *J. Mol. Liq.*, (285), pp. 508-514. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.104.
11. Soper, A.K. & Benmore, C.J. (2008) Quantum differences between heavy and light water, *Phys. Rev. Lett.*, (101), pp. 065502/1-065502/4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.065502.
12. Ivanov, E.V. (2017) Some comments on the paper "Effect of temperature on the partial molar volumes and viscosities of two macrocyclic aminals in water and deuterium oxide" by Carmen M. Romero and Holman J. Mesa [Journal of Molecular Liquids, 242 (2017) 244-248], *J. Mol. Liq.*, (248), pp. 48-52. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.09.125
13. Ivanov, E.V., Lebedeva, E.Y., Baranov, V.V. & Kravchenko, A.N. (2022) Volume properties of tetramethylenediethylenetetramine (pharmaceutical *teotropine*) in aqueous solutions between 278.15 and 318.15 K, *J. Mol. Liq.*, (174), pp. 106-860/1-106860/6. DOI: 10.1016/j.jct.2022.106860.
14. Ansari, M.S. & Hafiz-ur-Rehman (2011) Aquamolality: a useful concentration unit, *Phys. Chem. Liq.: Int. J.*, (49), pp. 743-745. DOI: 10.1080/00319104.2010.509723.
15. Abrosimov, V.K. & Ivanov, E.V. (2011) *Densimetry of solutions. Theoretical and Experimental Methods of Solution Chemistry*, Moscow: Prospekt (in Russian).
16. Ivanov, E.V. (2021) The solvomolality concept as a step in developing the ideas of structure-thermodynamic characteristics of solutions: dedicated to the anniversaries of the birth of G.A. Krestov and the foundation of the institute of solution chemistry of RAS being named after him, *Izv. Vuzov. Khimiya i Khim. Tekhnol.*, 64(10), pp. 6-15. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6461 (in Russian).
17. Wüzbürger, S., Sartorio, R., Guarino, G. & Nisi, M. (1988) Volumetric properties of aqueous solutions of polyols between 0.5 and 25°C, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1(84), pp. 2279-2287. DOI: 10.1039/F19888402279.
18. Ivanov, E.V., Lebedeva, E.Yu., Petrovskaya, S.G., Baranov, V.V., Kravchenko, A.N. & Ivanova, N.G. (2017) Volume-related interaction parameters for dilute solutions of *Mebicaret* (2,4-dimethyl-6,8-diethylglycoluril) in normal and heavy water between 278.15 K and 318.15 K, *J. Mol. Liq.*, (242), pp. 160-167. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.07.003.
19. Mak, T.C.W. (1965) Hexamethylenetetramine hexahydrate: a new type of clathrate hydrate, *J. Chem. Phys.*, (43), pp. 2799-2805. DOI: 10.1063/1.1697212.



20. **Kell, G.S.** (1977) Effect of isotopic composition, temperature, pressure, and dissolved gases on the density of liquid water, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (6), pp. 1109-1131. DOI: 10.1063/1.555561.
21. **Lepori, L. & Gianni, P.** (2000) Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solvents in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach, *J. Solution Chem.*, (29), pp. 405-447. DOI: 10.1023/A:1005150616038.
22. **Kuz'min, V.S. & Katsner, S.B.** (1992) Calculation of the Van der Waals volumes of organic molecules, *Izv. RAN. Ser. khim.*, (41), pp. 720-729. DOI: 10.1007/BF01150899 (in Russian).
23. **Hepler, L.G.** (1969) Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions, *Can. J. Chem.*, (47), pp. 4613-4617. DOI: 10.1139/v69-762.
24. **Pierotti, R.A.** (1976) A scaled particle theory of aqueous and nonaqueous solutions, *Chem. Rev.*, (76), pp. 717-726. DOI: 10.1021/cr60304a002.
25. **Ivanov E.V.** (2012) Thermodynamic interrelation between excess limiting partial molar characteristics of a liquid nonelectrolyte, *J. Chem. Thermodyn.*, 47, pp. 437-440. DOI: 10.1016/j.jct.2011.11.018.
26. **Malenkov, G.G. & Toryanik, A.I.** (1976) Molecular structure of aqueous solutions of hexamethylenetetramine, *Zhurn. strukt. khimii*, (17), pp. 46-49. DOI: 10.1007/BF00748391 (in Russian).
27. **Kuznetsov, A.I., Shukkur, A.H. & Kamara, K.** (2008) Synthesis of 4,5-dihydro-1,6:3,8-dimethano-1,3,6,8-benzotetraazecine, *Izv. RAN. Ser. khim.*, (57), pp. 1575-1577. DOI: 10.1007/s11172-008-0205-6 (in Russian).
28. **Peori, M.B., Vaughan, K. & Hooper, D.** (1998) Synthesis and characterization of novel *bis*-triazenes: 3,8-di[2-aryl-1-azanyl]-1,3,6,8-tetraazabicyclo[4.4.1]undecanes and 1,3-di-2-[(4-methoxyphenyl)-1-diazenyl] imidazolidine. The reaction of diazonium ions with ethylenediamine/formaldehyde mixtures, *J. Org. Chem.*, (63), pp. 7437-7444. DOI: 10.1021/jo981276g.
29. **Clavijo, J.A. & Blanco, L.H.** (2012) Effect of two macrocyclic amins on the temperature of maximum density of water, *J. Solution Chem.*, (41), pp. 680-689. DOI: 10.1007/s10953-011-9736-9.
30. **Wagner, Z., Bendová, M., Rotrekl, J., Sýkorová, A., Čanji, M. & Parmar, N.** (2021) Density and sound velocity measurement by an Anton Paar DSA 5000 density meter: Precision and long-time stability, *J. Mol. Liq.*, (329), pp. 155547/-155547/17. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115547.

Received 13.02.2023

Approved after reviewing 17.03.2023

Accepted 21.03.2023



Scientific article

UDC 544.144.4:544.342

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_101

INFLUENCE OF CONCENTRATION PARAMETERS OF THE HOMOGENEOUS SYSTEM Fe(II)-Fe(III)-GLICINE-Na(H)ClO₄-H₂O ON THE COMPOSITION OF THE COMPLEXES FORMED

M. Rakhimova, E.F. Faizullozoda, J.A. Davlatshoev, G.B. Eshova

Mubashira Rakhimova, Doctor of Chemical Sciences, Professor, <https://orcid.org/0000-0002-1349-2476>;
Erkin F. Faizullozoda, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, <https://orcid.org/0000-0002-1390-2949>;
Jahongul A. Davlatshoeva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, <https://orcid.org/0000-0002-0277-3758>;
Gulruhsor B. Eshova, Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer <https://orcid.org/0000-0003-0329-2785>
Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan, muboshira09@mail.ru

Keywords:

Fe(II), Fe(III), glycine, compounds, formation constant, ionic strength, oxidometric method, oxidation function

Abstract: We studied the complexation processes in the system Fe(II) - Fe(III) - glycine - Na(H)ClO₄ - H₂O at temperature 308.16 K, solution ionic strength 0.75(Na(H)ClO₄), $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$ and $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l in the pH range 0.5-8.5 by the Clark-Nikolsky method. Therefore, we obtain an experimental curves of system EMF dependence on concentration parameters: pH, $pC_{\text{Fe(III)}}$, $pC_{\text{Fe(II)}}$, pC_L . We also obtain the formation of the studied system coordination compounds of Fe(III) composition: $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, as well as Fe(II): $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$. To calculate the constants of complex formation we used the method of successive approximation of the theoretical and experimental oxidation functions using the Excel program.

For citation:

Rakhimova, M., Faizullozoda, E.F., Davlatshoeva, J.A. & Eshova, G.B. (2022) Influence of concentration parameters of solution of the homogeneous system Fe(II) - Fe(III) - glycine - Na(H)ClO₄ - H₂O on the composition of complexes formed, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(4), pp. 101-106 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>.

Introduction

Glycine is a bidentate biologically active ligand. It can co-ordinate at the amino and carboxylic groups to form homonuclear, biuclear and heteronuclear complexes with metal ions [1].

The study of the protolytic properties of glycine under experimental conditions of the formation of coordination compounds and the construction of the distribution diagram of the amino acid ionic forms shows that the cationic form of glycine $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH})^+$ is present in solution only in mixture with bipolar ion $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO})^\pm$ at any $\text{pH} < 4.0$, in the range of $\text{pH} > 4.0$ it exists as a zwitter ion and at $\text{pH} > 9.0$ as the anion $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})^-$ [2].



We have shown by potentiometry at a solution ionic strength of 0.01 mol/l and at high pH values the formation of complexes of the composition $[\text{FeL}]^+$ and $[\text{FeL}_2]^0$, where L⁻ is the glycinate ion [3]. We calculated step constants of instability equal to $5.0 \cdot 10^{-5}$ and $3.0 \cdot 10^{-4}$, respectively.

In [4] the formation of glycinate iron (II) complexes was shown for the $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Gly}$ system at ionic strength 0.5 mol/l and in a wide range of pH = 1.4-10.6, $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{Gly}} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l: $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ($\lg\beta = -0.70 \pm 0.04$), $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ($\lg\beta = 6.00 \pm 0.02$), $[\text{Fe}_2(\text{L})_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ ($\lg\beta = 3.98 \pm 0.02$), $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ($\lg\beta = -9.50 \pm 0.03$), and iron (III): $[\text{FeOH}]^{2+}$ ($\lg\beta = -2.70 \pm 0.02$), $[\text{FeHL}]^{3+}$ ($\lg\beta = 1.00 \pm 0.04$), $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^{3+}$ ($\lg\beta = 0.70 \pm 0.04$), $[\text{Fe}(\text{HL})_2\text{OH}]^{2+}$ ($\lg\beta = 1.20 \pm 0.03$), $[\text{Fe}_3\text{L}_6(\text{OH})_2]^+$ ($\lg\beta = 42.00 \pm 0.02$), $[\text{Fe}_2\text{L}_4(\text{OH})_2]^0$ ($\lg\beta = 3.28 \pm 0.02$), $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ ($\lg\beta = -4.59 \pm 0.04$).

The formation of glycinate complexes of trivalent iron with a zwitter ion of composition is shown at an ionic strength of 1.0 mol/l and a temperature of 298 K: $[\text{Fe}(\text{HL}^\pm)]^{3+}$ ($\lg\beta = 1.47$), $[\text{Fe}(\text{HL}^\pm)_2]^{3+}$ ($\lg\beta = 3.49$), $[\text{Fe}(\text{HL}^\pm)\text{A}]^{2+}$ ($\lg\beta = 0.32$) [5].

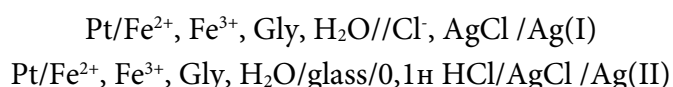
The purpose of this study is to investigate the complexation processes in the system Fe(II) - Fe(III) - glycine - Na(H)ClO₄ - H₂O at temperature 308.16 K and solution ionic strength $I = 0.75$ mol/l.

Experimental part

The Clark-Nikolsky oxidation potential method was used to study the formation of glycinate iron (II) and iron (III) complexes [6-8]. In our experiments we used Fe(III) and Fe(II) perchlorates. Their initial concentrations were determined by trilometric and bichromatometric methods, respectively [9, 10]. We verified the concentration of the initial equimolecular mixture of Fe(II) and Fe(III) perchlorates by a bichromatometric method by reducing Fe(III) to Fe(II), and using a Johnson reducer [11]. We determined the concentration of NaClO₄ pre-purified by recrystallization by weight method [12]. The chloric acid HClO₄ of the "chemically pure" grade was used without pre-treatment. We obtained the concentration of sodium hydroxide by direct titration with 0.1 M hydrochloric acid HCl solution from fixonal [13].

According to the method of oxredmetry [6-8] it is necessary to obtain experimental dependences of the electromotive force (E , mV) on the following concentration variables: $\text{pH}(-\lg h)$, $\text{p}C_{\text{Fe(III)}}(-\lg C_{\text{Fe(III)}})$, $\text{p}C_{\text{Fe(II)}}(-\lg C_{\text{Fe(II)}})$ and $\text{p}C_{\text{L}}(-\lg C_{\text{HL}})$, where h is the activity of hydrogen ions; $C_{\text{Fe(III)}}$ is the concentration of the oxidized form of the metal; $C_{\text{Fe(II)}}$ is the concentration of the reduced form of the metal, and C_{HL} is the concentration of glycine.

The experimental procedure is to measure the EMF of galvanic elements I and II.



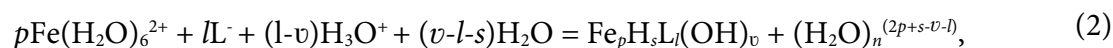
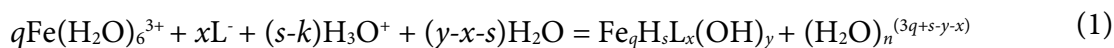
We measured the EMF of the galvanic cells on an EV-74 ionometer with an accuracy of ± 1 mV. We monitored the pH values of the solutions with a glass electrode using a calibration curve. The values of the standard potential of the silver chloride electrode were taken from the reference book [14] and the calculated value $v = 2.303RT/F$ at 308.16 K is 59.16 mV.



Discussion of the results of the study

The oxredmetry method is widely used in the study of complexation reactions [4, 15-17].

The complexation reaction of Fe (II) and Fe (III) with all forms of glycine, taking into account hydrolytic processes, can be represented as



where q is the iron (III) complex nuclearity; l is the number of ligands; s is the number of protonated ligand groups in the complex; k is the number of coordinated OH^- -groups; p is the iron (II) complex nuclearity; v is the number of coordinated OH^- -groups. These particles are basic because they all coexist in the system under study, and influence each other.

In order to determine the composition of complexes formed in the system under study as well as the values of basic particles (q , p , s , l , k) according to the theory of oxredmetry method, we obtained experimental dependencies of EMF (E , mV) on pH of the solution at ionic strength 0.75 mol/l and different concentrations of Fe (Fig. 1).

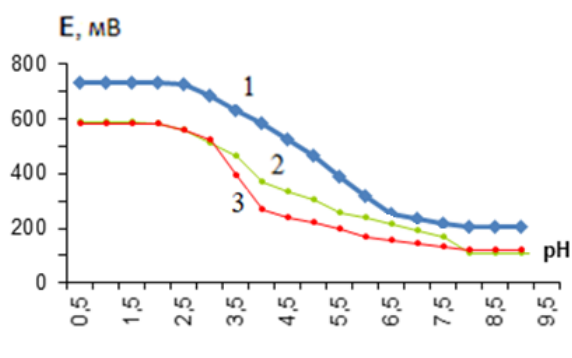


Fig. 1. The dependence of EMF on pH in the system: Fe(II) – Fe(III) – Glycine – Na(H)ClO₄ – H₂O at the temperature 308.16 K and the ionic strength of the solution 0,75; $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-3}$. The curves relate to: 1 - $C_{\text{Fe(III)}} = C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$; 2 - $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$; 3 - $C_{\text{Gly}} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

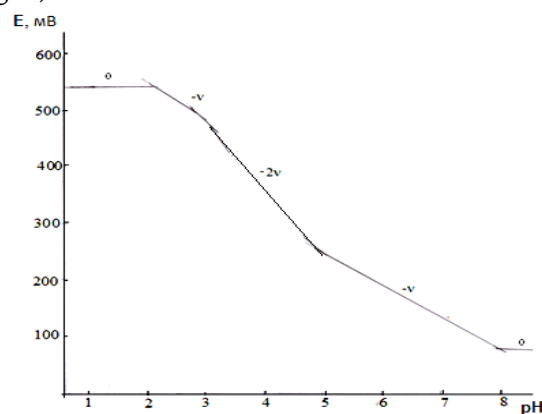


Fig. 2. The dependence of EMF (E , mV) on pH for the system Fe(II) – Fe(III) – Gly – H₂O at $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ and $I = 0.75$ mol/l.

The results show that the system's EMF does not change with an increase in pH to 2.0. According to the oxredmetry theory of the method, there is no complexation process. The system's EMF then decreases. According to the Nernst equation, this indicates the occurrence of a complexation process, which takes place up to a pH of about 9.0. It should be noted that as the concentration of Fe (III) decreases, some of the metal in the oxidized form is consumed to form the complex, the amount of free metal decreases and the electrode potential (EMF as well) decreases. On the other hand, as the concentration of the reduced metal form decreases, the electrode potential increases according to the Nernst equation and the system EMF increases (curves 1-3, Fig. 1).

In all experimental dependences obtained E on pH, slopes are formed, which, according to the theory of oxredmetry, correspond to the successive formation of linear areas with tangents of angle: 0, $-v$, $-2v$, $-v$, 0, indicating a stepwise complexation of Fe(III) and Fe(II) (Fig. 2).



These dependencies allow the total number of hydroxyl and glycinate coordinated ligands around the central complexing ion to be determined.

We found that the process of complexation in the studied system is stepwise and proceeds in a wide pH range from 2.0 to 9.0. The system then becomes unstable, and the system's EMF drops sharply.

Experimental curves for the dependence of EMF on the concentration index of the oxidized form of iron ($pC_{\text{Fe(III)}}$) were obtained. They are linear with a slope of $-v$ (curves 1, 3-4, Fig. 3) and $-v/2$ (curve 2, Fig. 3). According to the theory of the method, it indicates the formation of mono- and bi-nuclear Fe (III) coordination compounds in the solutions under study.

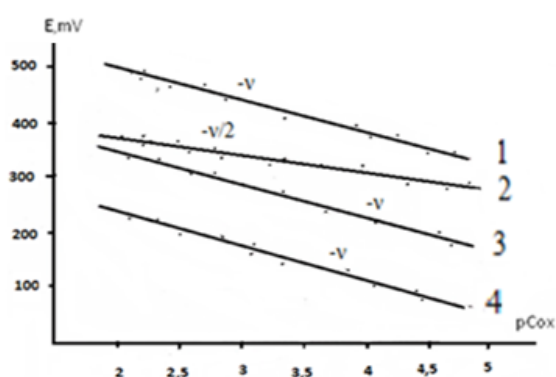


Fig. 3. The dependence of EMF (E , mV) on $pC_{\text{Fe(III)}}$ for the system Fe (II) – Fe (III) – Gly – H₂O at $T = 308.16$ K; $I = 0.75$ and $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. The curves relate to pH: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 8.0

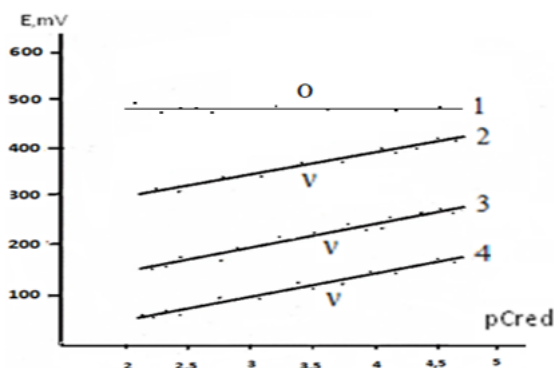


Fig. 4. The dependence of EMF (E , mV) on $pC_{\text{Fe(II)}}$ for the system Fe(II) – Fe(III) – Gly – H₂O at $T = 308.16$ K; $I = 0.75$ and $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. The curves relate to pH: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 8.0

Through the experimental points of E - pC_{red} dependences at different pH we can draw one linear section with the angle coefficient v , which corresponds to the formation of mononuclear iron (II) coordination bonds in the whole studied pH interval (Fig. 4).

The number of glycine molecules entering the inner coordination sphere as ligands was established from a combined consideration of the experimental E - pC_{L} dependences (Fig. 5).

In the curves shown (see Fig. 5), depending on the pH and glycine concentration, straight lines can be identified with the angular coefficients v , $2v$. A comparison of these slopes with the theory of the method shows that one and two ligands can be included in the coordination compounds as the concentration of glycine increases.

The composition of the resulting coordination compounds was established by analyzing the slopes of the experimental curves and the stoichiometric matrix of their angle coefficient values (Tables 1, 2).

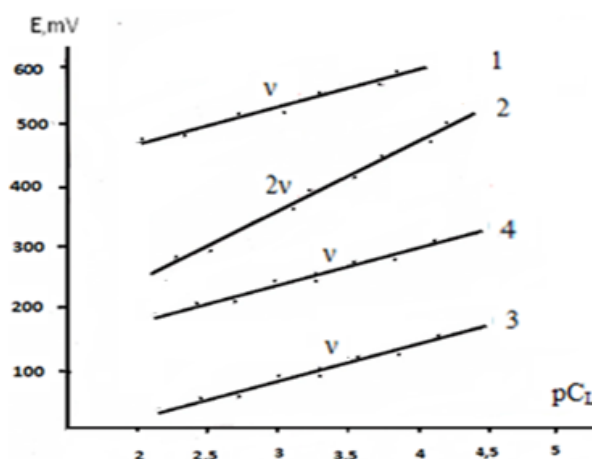


Fig. 5. The dependence of EMF (E , mV) on pC_{L} for the system Fe(II) – Fe(III) – Gly – H₂O at $T = 308.16$ K; $I = 0.75$ and $C_{\text{Gly}} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. The curves relate to pH: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 8.0



Table 1. Experimental values of angular coefficients of EMF dependences on concentration variables of Fe(II) – Fe(III) – glycine – water system for complexes **Fe(III)** at $T = 308.16$ K, $I = 0.75$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ and $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l

№, item n/a	Linear area on Ph scale	The slope of the EMF dependence on the concentration parameters				Composition of the compounds
		pH	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
1	0.5–2.2	-	-	-	-	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$
2	2.0–3.5	-v	-v	-	v	$[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$
3	3.5–5.0	-2v	-v	-	2v	$[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$
4	5.0–6.8	-2v	-v/2	-	v	$[Fe_2(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$
5	6.8–8.5	-2v	-v	v	v	$[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$

Table 2. Experimental values of angular coefficients of EMF dependences on concentration variables of Fe(II) – Fe(III) – glycine – water system for complexes **Fe(II)** at $T = 308.16$ K, $I = 0.75$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ and $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l

№, item n/a	Linear area on Ph scale	The slope of the EMF dependence on the concentration parameters				Composition of the compounds
		pH	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
1	0.5–3.5	-	-	-	-	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
2	3.5–5.8	-2v	-	v	v	$[Fe(HL)(H_2O)_5]^{2+}$
3	5.8–7.0	-2v	-	v	v	$[Fe(HL)(OH)((H_2O)_4)]^+$
4	7.2–8.5	-2v	-v	v	v	$[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$

Based on the stoichiometric matrix, taking into account the first derivative of the general equation of the oxidation potential of the system from the concentration parameters, we made a chemical model of the equilibria existing in the system under study (Table 3).

Table 3. Chemical model of the ionic equilibrium system Fe(II) – Fe(III) – glycine – water at $T = 308.16$ K, $I = 0.75$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ и $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l

№, item n/a	Numerical values of model parameters					Composition of the compounds
	<i>g</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	
	Fe(III)	Fe(II)	H	L	OH	
1	1	0	1	1	0	$[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$
2	1	0	2	2	0	$[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$
3	2	0	2	2	2	$[Fe_2(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$
4	1	1	2	2	2	$[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$
5	0	1	1	1	0	$[Fe(HL)(H_2O)_5]^{2+}$
6	0	1	1	1	1	$[Fe(HL)(OH)((H_2O)_4)]^+$
7	1	1	2	2	2	$[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$

The chemical models can be used for computer programming and calculation of model parameters of complex compound formation reactions: formation constants, molar fractions, maximum accumulation rates, and dominance areas.

Conclusions

1. Complexation processes in the Fe(II) – Fe(III) – glycine – water system were studied by the Clark-Nikolsky oxredmetry method at $T = 308.16$ K, $I = 0.75$; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-4}$ and $C_{Gly} = 3 \cdot 10^{-3}$, $C_{Gly} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

2. We found that the process of complexation in the system under study is stepwise and proceeds in a wide pH range from 2.0 to 9.0. The system then becomes unstable, and the system's EMF drops sharply.



3. Experimental dependencies of the system EMF on concentration parameters pH, pC_{ox} , pC_{red} , pC_L , were obtained, a stoichiometric matrix (mathematical model) of numerical values of their slopes was composed, and their analysis allowed us to determine the composition of the forming complexes.

4. It is shown that in the system under study coordination compounds of **Fe(III)** composition are formed: $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$, $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$, $[Fe_2(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Fe^{III}Fe^{II}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$, а также **Fe(II)**: $[Fe(HL)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(HL)(OH)((H_2O)_4)]^+$, $[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8]^{3+}$.

5. We have found that increasing the pH to a neutral condition increases the possibility of formation of mixed ligand hydroxocomplexes of both **Fe(III)** and **Fe(II)**, which is not observed in an acidic environment.

References

1. Albert, A. & Sergent, E. (1964) *Ionisation constants of acids and bases*. M.: Khimiya (in Russian).
2. Yusupov, Z.N., Eshova, G.B. & Saidov, S.S. (2008) Effect of ionic strength on the values of the ionization constant of aminoethanoic acid, *Doklady AN Respubliki Tadjikistan*, 51(8), pp. 620-625 (in Russian).
3. Kviatkovskaya, L.V., Eshova, G.B., Rakhimova, M.M. & Davlatshoeva J.A. (2014) Study of complexation in system iron(II) - glycine - water at ionic force of 1.0 mol/l, *Vestnik TNU. Seriya estestvennyh nauk*, (1-4), pp. 86-95 (in Russian).
4. Rakhimova, M. (2013) *Complexation of Fe, Co, Mn and Cu ions with single- and multibasic organic acids, neutral ligands in aqueous solutions*. PhD. Dushanbe (in Russian).
5. Yakubov, H.M., Shcherbakova, V.I., Palchevsky, V.V. & Bukharizoda, R.A. (1975) Glycinate iron complexes, *Doklady Akademii nauk Tadjikskoj SSR*, XVIII(4), pp. 36-38 (in Russian).
6. Nikolsky, B.P., Palchevsky, V.V., Penden, A.A. & Yakubov, H.M. (1975) *Oxredmetry*. L.: Khimiya (in Russian).
7. Zakharievsky, M.S. (1967) *Oxredmetry*. L.: Khimiya (in Russian).
8. Yakubov, H.M. (1966) *Application of oxredmetry to the study of complexation*. Dushanbe: Donish (in Russian).
9. Przybyl, R. (1960) *Komplexons in chemical analysis*. M.: Izd-vo inostr. literatury, pp. 383-386 (in Russian).
10. Zavorotny, V.L. & Kalacheva, N.A. (2007) *Methodological guide to laboratory work in analytical chemistry. Titrimetric analysis*. M.: RGU nefti i gaza im. I.M. Gubkina (in Russian).
11. Schumacher, I. (1963) *Perchlorates: properties, production and applications*. M.: HNTIKHL (in Russian).
12. Suslennikova, V.M. & Kiseleva, E.K. (1968) *Manual on preparation of titrated solutions*. L.: Khimiya, pp. 45-71 (in Russian).
13. Korostelev, P.P. (1962) *Preparation of solutions for chemical and analytical studies*. M.: AN USSR (in Russian).
14. Mishchenko, K.P. & Ravdelia, A.A. eds. (1974) *Brief reference book of physico-chemical values*. L.: Khimiya (in Russian).
15. Yasakau, K.A., Ferreira, M.G.S., Maltseva, A., Volovitch, P., Lamaka, S.V., Mei, D., Zheludkevich, M.L. & Orvi, H. (2022) The effect of carboxylate compounds on Volta potential and corrosion inhibition of Mg containing different levels of iron, *Corrosion Science*, 194, pp. 109937. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109937.
16. Rakhimova, M.M., Nurmatov, T.M., Yusupov, N.Z., Ismailova, M.A. & Faizullaev, E. (2013) Iron complexes with monocarboxylate anions: models of their formation, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 58(6), pp. 719-723. DOI: 10.7868/S0044457X13060214.
17. Rakhimova, M., Faizulloev, E., Mametova, A., Gafforova, H., Askalieva, N., Dzhumanazarova, A., Zhakypova, G. & Abdullaeva, Z. (2020) Complex formation in the Fe (II)-Fe (III)-acrylamide-water system and chemical models, *J. Coord. Chem.*, 73(7), pp. 1077-1085. DOI: 10.1080/00958972.2020.1766682.

Received 28.12.2022

Approved after reviewing 17.03.2023

Accepted 21.03.2023



Scientific article

UDC 544.7

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_107

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

T. E. Nikiforova, V. A. Kozlov, A. R. Sofronov

Tatiana E. Nikiforova, Doctor of Chemistry, Associate Professor; Vladimir A. Kozlov, Doctor of Chemistry, Professor; Artemiy R. Sofronov, Master's Student
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia,
tatianaenik@mail.ru; kozlov@isuct.ru; artemijsufronov@gmail.com

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

Abstract. The paper presents the results of the cotton cellulose modification with glycine. To form dialdehyde-cellulose and its subsequent treatment with aminoacetic acid we conducted the modification through an oxidation stage of cellulose with sodium metaperiodate. We studied the sorption properties of the original and modified cellulose samples in relation to Cu(II) and Fe(II) ions. By kinetic experiments we found the degree of extraction of copper(II) and iron(II) ions. The modified sample was approximately 25% higher compared to the original one. We obtained the most correct results when processing the kinetic sorption curves within the framework of pseudo-second order kinetics model. We determined the optimum conditions for modifying cotton cellulose to achieve maximum sorption of copper (II) and iron (II) ions and obtained the equilibrium-kinetic characteristics of modified and unmodified cotton cellulose. When studying the sorption equilibrium in the heterophase system "cellulose sorbent - aqueous solution of metal sulfate" we took sorption isotherms, processed them in the framework of Langmuir mode, and determined the values of the ultimate sorption capacity of the native and modified cellulose. We found the ultimate sorption capacity of the modified sorbent is about 1.5-2 times higher than the ultimate sorption capacity of native cotton cellulose. We have obtained IR spectra of native and modified cellulose samples. Also we have performed elemental analysis and obtained images of the sorption materials surface structure based on cotton cellulose using SEM.

For citation:

Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. & Sofronov, A.R. (2023) Effect of chemical modification of cotton cellulose by aminoacetic acid on the sorption of Cu(II) and Fe(II) ions, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(1), pp. 107-116 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>.

Introduction

Long-lasting technogenic loads on the environment led to its significant and even critical pollution with heavy metals, radionuclides, oil products and other substances harmful to wild-life, humans, air, water, and soil [1].



A number of heavy metals are highly toxic at low concentrations. They can be accumulated in living organisms, causing a number of disorders and diseases. The presence of heavy metal ions in water bodies has increased significantly over the last fifty years due to industrialisation and urbanisation. The removal of heavy metal ions from wastewater is of particular importance because of their extreme impact on the environment, public health, and the economy [2].

Heavy metal emissions into the environment are associated with human activities. Their main sources are industry, vehicles, boilers, incinerators, and agricultural production [3].

There are also natural heavy metal pollution, for example, the volcanic eruptions. Increased concentrations of toxicant metals in surface water can occur as a result of acid rain. They also can lead to the dissolution of minerals and rocks. It increases the metals pollution level of biosphere compared to the soil [4].

The treatment of water from heavy metal ions is an important modern challenge. Methods of metal extraction from wastewater are being developed and applied to reduce the environmental hazard of various industries. Substances with a high ability to extract metal ions from water are searched for and their application would be economically feasible [5-6].

Nowadays there is an interest to use renewable raw materials in the production of materials and products designed to improve the environment and solve problems related to technogenic pollution of water environments with ions of various heavy metals [7-8].

These physical, chemical, physical-chemical, and biochemical (biological) methods of aqueous solutions purification from heavy metal ions are applied in the industry [9]. The optimal solution for deep purification of water contaminated with heavy metal ions is the sorption method, which allows the extraction of contaminants with a wide range of concentrations [10].

It is possible to make sorption methods more effective, first of all, by selecting or developing inexpensive and available sorbents. Therefore, cellulose-containing agricultural wastes can be considered as a very suitable raw material, which make it possible to produce inexpensive sorption materials with a minimal quantity of technological process stages [11].

Nowadays the study of the cellulosic materials sorption properties is of practical and scientific interest. The search for compounds with high sorption activity in relation to heavy metals and the development on their basis of natural materials possessing sorption properties is an urgent challenge.

The use of the biosorption technology makes it possible to significantly reduce the concentration of heavy metal ions by using inexpensive biosorbents.

The main biosorption advantages over traditional treatment methods are its inexpensiveness, efficiency, regeneration, and reuse of sorbents, etc. [12, 13].

The lignocellulosic materials low sorption capacity as sorbents is its disadvantage. To increase the sorption capacity, untreated biosorbents are modified by various methods, including oxidation, esterification, graft copolymerisation, etc. [14, 15].

The binding of metal ions by lignocellulosic biosorbents involves carboxyl, amino groups or phenolic hydroxyls as sorption-active functional groups. Therefore, there were attempts to develop new adsorbents and improve existing ones, including the possibility of using inexpensive agro-industrial waste [16, 17].

The purpose of this study is to obtain a new effective cellulose-based sorbent by modifying it with glycine for the extraction of iron and copper ions from aqueous solutions.



Main body

We chose cotton cellulose (GOST 595-79) as the test material, which was pre-boiled with a 5% NaHCO_3 solution to remove impurities. Exposure time was 30 min, with a solution/sorbent modulus of 20. Then we washed the sorbent with distilled water to a neutral pH and dried to a constant weight. The dry samples had a moisture content of 8.5%.

During the experiment we used chemically pure reagents: aminoacetic acid (glycine) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, sodium metaperiodate NaIO_4 , copper, and iron sulphates $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

We studied the heavy metal ions kinetics of the sorption under static conditions with stirring by the limited volume solution method. The initial concentration of metal ions was $1.5\cdot 10^{-4}$ mol/l. We separated the solution from the sorbent at certain intervals by filtering and determined the current concentration of metal ions (C_τ) in it by atomic absorption spectroscopy on a 210 VGP instrument.

Isotherms of sorption in the ion-exchange system were obtained to study the influence of the concentration of heavy metal ions in solution on the equilibrium as follows: in a series of test tubes sorbent sample weighing 0.10 g was put and filled with 10 ml of water solution of metal salt with metal concentration in the range $1.5\cdot 10^{-4}$ - $5\cdot 10^{-2}$ mol/l. It kept stirred until an equilibrium was set (time to sorption equilibrium was determined by studying the kinetics of sorption). We then separated the solution from the sorbent by filtration and determined its equilibrium concentration of metal ions (C_e) by atomic absorption spectroscopy on a 210VGP instrument.

We calculated the sorption capacity of the sorbent at any given time τ (A_τ) using formula:

$$A_\tau = \frac{(C_0 - C_\tau)}{m} \cdot V, \quad (1)$$

where C_0 is the initial concentration of metal ions in solution, mol/l;

C_τ is the concentration of metal ions at time τ , mol/l;

m is mass of the sorbent suspension, kg; V - volume of the solution, l.

The equilibrium concentration of metal ions in solution (C_e) was determined and the equilibrium sorption capacity A (mol/kg) was calculated by removing the sorption isotherm under steady-state equilibrium conditions in the system:

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

where C_e is equilibrium concentration of metal ions in solution, mol/l.

The degree of α extraction we determined as follows:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100\%. \quad (3)$$

We calculated the relative inaccuracy of the experiments on data from kinetic experiments, where each point represents the average of two parallel experiments. The inaccuracy of the experiment did not exceed 10%.



Results and Discussion

Cellulose-based sorbents have a relatively low sorption capacity. Therefore, in order to increase their efficiency it is necessary to modify cellulose materials using available reagents and simple technological operations.

To improve the sorption properties of cellulose-containing sorbent we conducted its chemical modification. It involved the oxidation of cellulose with sodium metaperiodate to form dialdehyde cellulose and its subsequent modification with aminoacetic acid.

We chose 0.1 normal sodium metaperiodate solution as the oxidant. We poured 250 cm³ of NaIO₄ solution into the pre-purified cellulose fibre (2.5 g). We conducted the oxidation reaction (Fig. 1) at pH 3-4, because the oxidative properties of periodate appear in an acidic environment. We placed a sample of cotton cellulose in sodium metaperiodate solution in a dark place for 48 hours, shook its contents periodically, and took samples for analysis. We monitored the absorption of IO₄⁻ ion from the oxidant solution spectrophotometrically by determining the optical density of the solutions in the UV region of the spectrum at $\lambda = 225$ nm. We filtered the insoluble fraction of the dialdehyde cellulose from the reaction products solution and washed successively with 1 l of water with hydrochloric acid solution added to pH ~ 1, then 1 l of acetone/water mixture: 1/10 and 1 l of distilled water. Then we dried the obtained dialdehyde cellulose to a constant humidity at a temperature not exceeding 80 °C and determined the content of COO groups in it.

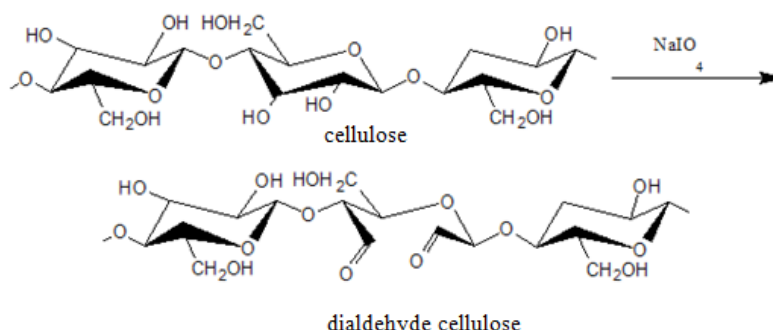


Fig. 1. Scheme for the oxidation of cellulose by sodium metaperiodate forming dialdehyde cellulose

At the next step we chose aminoacetic acid as the modifying agent. We poured pre-treated fibre with 12% aldehyde groups in a 1% aqueous glycine solution at a sorbent:solution modulus of 50. Process of modification (Fig. 2) was conducted for 1 hour at temperature 40-45 °C, pH 9-10 and constant stirring. After cooling down, we washed the reaction products with distilled water to neutral reaction.

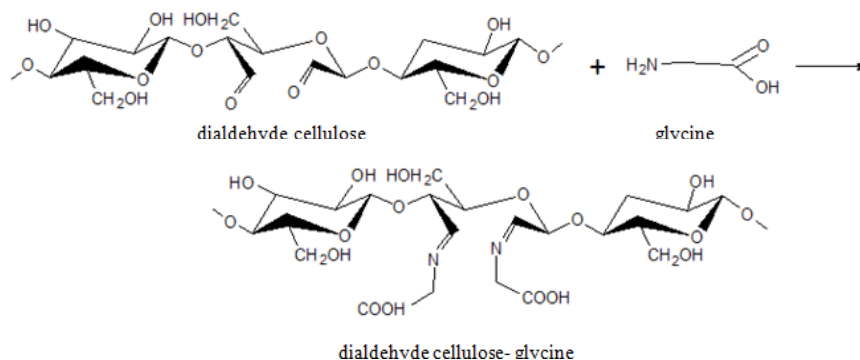


Fig. 2. Scheme for modifying cellulose with glycine



We obtained the kinetic curves of Cu(II) and Fe(II) ions sorption to determine the parameters characterizing the sorption properties of original and modified cotton cellulose. The results of the experiment are shown on Fig. 3.

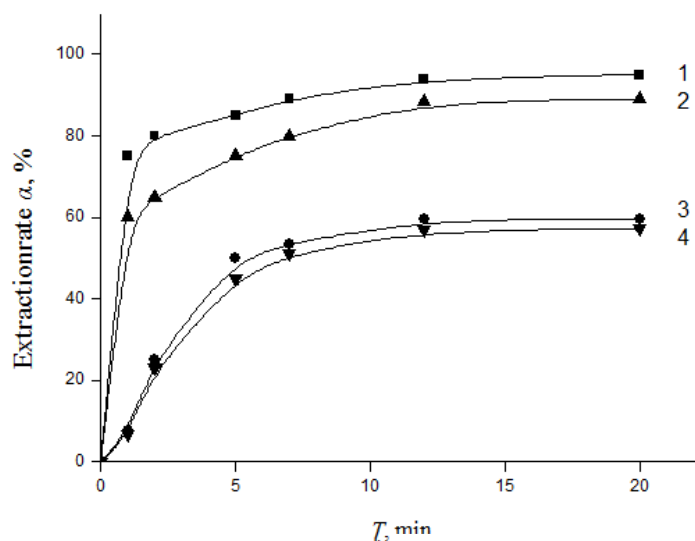


Fig. 3. Kinetic curves of sorption of heavy metal ions from aqueous solutions by modified cotton cellulose: 1 - Cu(II); 2 - Fe(II) and unmodified cellulose; 3 - Cu(II); 4 - Fe(II)

The modified cotton cellulose, in comparison with unmodified one, sorbs heavy metal ions more effectively. Indeed, the degree of extraction of Cu(II) ions is higher than that of Fe(II) ions. Time of sorption equilibrium achievement in heterophase system "water solution of metal sulphate - sorbent" is 20 min.

To determine the order of the reaction we processed the experimental data using the kinetic models most commonly applied by researchers when analyzing kinetic data - pseudo-first and pseudo-second order kinetic models (Table 1).

Table 1. Pseudo-first and pseudo-second order sorption kinetics models

Kinetic model	Integral form of the equation
Pseudo-first-order model	$q_t = q_{eq} (1 - e^{-k_1 t})$
Pseudo-second-order model	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}}$

The treatment of heavy metal ion sorption kinetic curves by unmodified and modified cellulose within the framework of pseudo-first and pseudo-second order kinetics models is presented on Table 2.

As a result of treatment of kinetic sorption curves in coordinates $t/q_t - \tau$ and $\lg(q_e - q_t) - \tau$ by least-squares method using Origin program, we found the sorption of copper and iron ions from aqueous solutions is described more exactly (with correlation coefficient 0.99) using pseudo-second order kinetic model both for unmodified and for glycine-modified cellulose. The experimental equilibrium sorption values obtained from this model correlate with the experimental data well.



Table 2. Results of the treatment of heavy metal ion sorption kinetic curves of native and glycine-modified cellulose by chemical kinetics models

Ion of metal	Equilibrium sorption value	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	q_e experiments mg/g	q_{es} mg/g	k_1 , min ⁻¹	R^2	q_{es} mg/g	k_2 , mg min/g	R^2
Native cotton cellulose							
Cu(II)	0.68	0.46	0.098	0.80	0.69	0.29	0.99
Fe(II)	0.66	0.49	0.098	0.89	0.72	0.23	0.99
Aminoacetic acid modified cellulose							
Cu(II)	0.97	0.45	0.127	0.92	0.99	1.99	0.99
Fe(II)	0.87	0.27	0.086	0.93	0.86	1.34	0.99

R^2 is correlation coefficient.

We obtained the sorption isotherms of Cu(II) and Fe(II) ions to determine the maximum sorption capacity of cellulose in the heterophase system "aqueous solution of metal sulphate - sorbent" (Fig. 4).

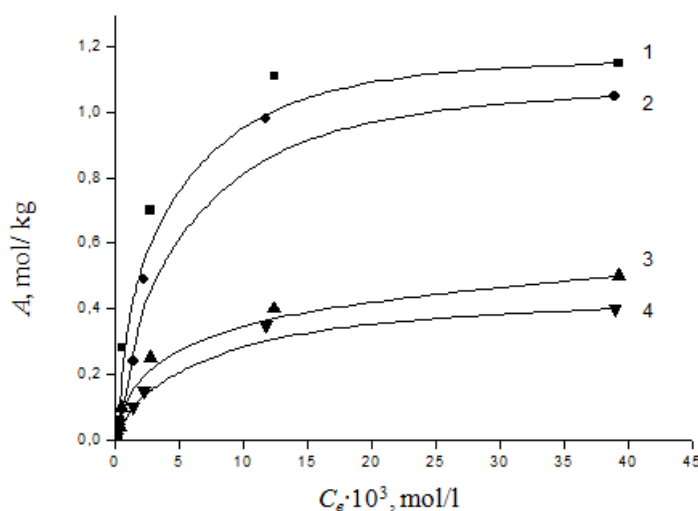


Fig. 4. Isotherms of sorption of metal ions by cellulose modified with aminoacetic acid: 1 - Cu(II); 2 - Fe(II) and unmodified cellulose; 3 - Cu(II); 4 - Fe(II)

When describing the experimental isotherms of heavy metal ion sorption by cellulose sorbents, the Langmuir sorption model is most commonly used in the literature:

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

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

Linearization of the sorption isotherms according to the equation

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

made it possible to determine graphically the coefficients of the Langmuir equation (Table 3).

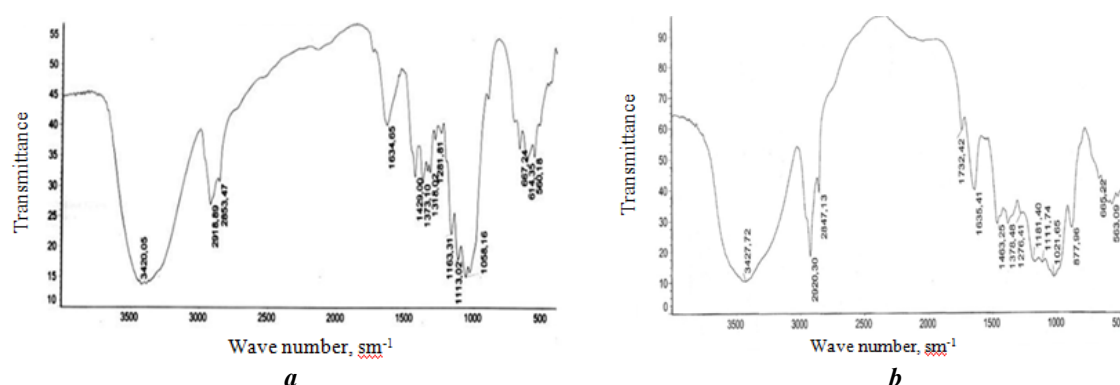
**Table 3.** Processing parameters of heavy metal ion sorption isotherms of original cellulose and glycine-modified cellulose using the Langmuir least squares model

Metal cation	$1/A_{\infty}K$	$1/A_{\infty}$	R^2	A_{∞} , mol/kg
Source cellulose				
Cu(II)	$0.0222 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \pm 0,02$	0.99	0.50
Fe(II)	$0.0026 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \pm 0,02$	0.99	0.40
Glycine-modified cellulose				
Cu(II)	$0.0025 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$0,78 \pm 0,03$	0.99	1.28
Fe(II)	$0.0027 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	$0,89 \pm 0,02$	0.99	1.12

The experimental data on sorption of copper and iron ions by initial and modified cellulose are well approximated by the Langmuir equation (with correlation coefficient 0.99) in accordance with the Table 3. The ultimate sorption capacity (A_{∞}) of modified cellulose for Cu(II) and Fe(II) ions is 1.28 and 1.12 mol/kg, respectively. It is more than 2.5 times higher than A_{∞} of original cellulose. The results obtained by isotherm treatment using Langmuir adsorption model (see Table 3) correlate with experimental data (see Fig. 4).

Samples under study IR spectra (Fig. 5, *a*, *b*) were obtained by using an Avatar 360 FT-IR ESP Fourier Transform Infrared Spectrometer, the range was 400-4000 cm^{-1} . Samples for the analysis were prepared by mechanical grinding of original and modified cellulose followed by thorough grinding of the sorbent in an agate mortar with spectrally pure KBr.

An analysis of the obtained IR spectra shows the changes in the structure of the cellulose during the modification process.

**Fig. 5.** IR spectra of cotton cellulose: *a* - original; *b* - modified with glycine

New functional groups appear in the modified sample as a result of sequential treatment with sodium metaperiodate and glycine. Therefore, we note a shift of the absorption band corresponding to the valent vibrations of the C=O bond of the carbonyl group in the modified cellulose spectrum (1732 cm^{-1}) compared to the spectrum of the original cellulose (1739 cm^{-1}). Change in the spectral pattern in the range $1650\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ for cellulose modified with aminoacetic acid as compared to the spectrum of unmodified cellulose is associated with strain vibrations of N-H bond in amides of the range. Thus, in the process of modification, aminoacetic acid becomes fixed on the surface of cellulose, which is evident on the spectrum.

Microscopic examination of the sorbents structure conducted with a scanning electron microscope "VEGA3 SB" allowed us to obtain SEM-images of the original and modified samples



of cellulose and reveal the structural features of their surface (Fig. 6). Fig. 6, *a* shows the smooth surface of original cellulose fibers, while the surface of glycine-modified cellulose fibers (see Fig. 6, *b*) is rough.



Fig. 6. SEM images of the surface of sorbents: *a* - original cellulose; *b* - cellulose modified with glycine

Fig. 7 shows the data of elemental analysis of original and modified cotton cellulose conducted by EDS method. An increase of oxygen and nitrogen content in the modified sorbent sample (see Fig. 7, *b*) in comparison with the original cellulose (see Fig. 7, *a*) occurs during sequential modification of cellulose with sodium metaperiodate and aminoacetic acid. It indicates the addition of glycine to cellulose.

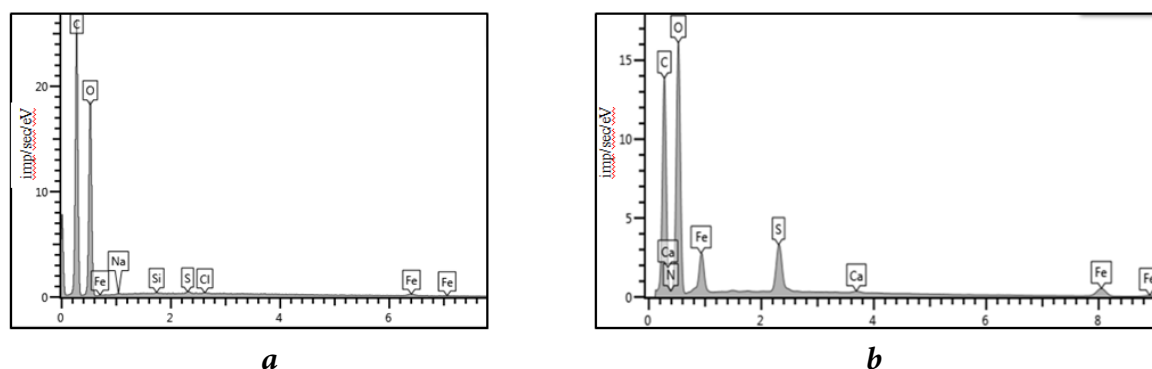


Fig. 7. The elemental analysis of cotton cellulose after Fe (II) sorption: *a* - original cellulose; *b* - cellulose modified with glycine

Moreover, iron content after its sorption from aqueous solutions by the sorbents under study is significantly higher on the modified sample (see Fig. 7, *b*) than on unmodified cellulose (see Fig. 7, *a*). It corresponds to the experimental data obtained in the study of sorption kinetics and equilibrium (see Fig. 3 and 4).

Conclusions and recommendations

We obtained a sorbent for the purification of aqueous solutions from iron (II) and copper (II) ions by chemical modification of cotton cellulose. We conducted it through a stage of cellulose oxidation with sodium metaperiodate to form dialdehyde cellulose and its subsequent treatment with aminoacetic acid.

The interaction of glycine amino groups with aldehyde groups of cellulose occurs with the formation of Schiff base. The observed changes in the IR spectra of the sorbents are caused by the shift in absorption bands. It corresponds to the valence vibrations of the carbonyl group



C=O bond and strain vibrations of the amides N-H bond indicate the fixation of the aminoacetic acid modification on the surface of cellulose.

SEM/EMF examination indicates a change in the surface structure and elemental composition of the modified sample.

Cellulose modified with aminoacetic acid has good equilibrium-kinetic characteristics and can be used as a sorbent for water treatment of heavy metal ions.

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

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

References

1. **Beni, A.A. & Esmaceli, A.** (2020) Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review, *Environmental Technology & Innovation*, (17), 10050 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100503>
2. **Humelnicu, D., Lazar, M.M., Ignat, M., Dinu, I.A., Dragan, E.S. & Dinu, M.V.** (2020) Removal of heavy metal ions from multi-component aqueous solutions by eco-friendly and low-cost composite sorbents with anisotropic pores, *J. Haz. Mat.*, (381), 120980 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120980>
3. **Yadav, S., Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A.K. & Kumar, S.** (2021) Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater, *A review Journal of Water Process Engineering*, (42), 102148 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102148>
4. **Noli, F., Kapashi, E. & Kapnisti, M.** (2019) Biosorption of uranium and cadmium using sorbents based on Aloe vera wastes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (7), 102985 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102985>
5. **Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A. & Odintsova, O.I.** (2015) Laws of distribution of copper (II) and nickel (II) ions at heterophase system aqueous solution - modified flax fiber, *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*, 59(4), pp. 76-84 (in Russian).
6. **Quyen, V., Pham, T.-H., Kim, J., Thanh, D.M., Thang, P.Q., Le, Q.V., Jung, S.H. & Kim, T.Y.** (2021) Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater, *Chemosphere*, (284), 131312 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131312>
7. **Nikiforova, T.E. & Kozlov, V.A.** (2012) Comparison of models of sorption of copper(II) and nickel(II) cations from aqueous solutions by cotton cellulose, *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 86(10), pp. 1724-1729 (in Russian).
8. **Anantha, R.K. & Kota, S.** (2018) Bio-composites for the sorption of copper from aqueous solution: A comparative study, *Groundwater for Sustainable Development*, (7), pp. 265-276 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.06.007>
9. **Agarwal, A., Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S.A. & Patel, C.M.** (2020) A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater, *J. Water Proc. Eng.*, (38), 101602 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602>
10. **Sancey, B., Trunfio, G., Charles, J., Minary, J.-F., Gavoille, S., Badot, P.-M. & Crini, G.** (2011) Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity, *Journal of Environmental Management*, (92), 765e772. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.10.033.
11. **Aniagor, C.O., Abdel-Halim, E.S. & Hashem, A.** (2021) Evaluation of the aqueous Fe (II) ion sorption capacity of functionalized microcrystalline cellulose, *J. Env. Chem. Eng.*, (9), 105703 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105703>
12. **Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A., Loginova, V.A.** (2014) Peculiarities of the adsorption of heavy-metal ions from aqueous media by modified cellulose, *Adsorption Science & Technology*, 32(5), pp. 389-402.



13. **Mahajan, G. & Sud, D.** (2013) Application of ligno-cellulosic waste material for heavy metal ions removal from aqueous solution, *J. Env. Chem. Eng.*, (1), pp. 1020–1027 [online]. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.013>
14. **Aniagor, C.O., Abdel-Halim, E.S. & Hashem, A.** (2021) Evaluation of the aqueous Fe (II) ion sorption capacity of functionalized microcrystalline cellulose, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (9), 105703 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105703>
15. **Nikiforova, T.E., Kozlov, V.A., Natareev, S.V. & Dubkova, E.A.** (2014) The effect of plasma modification on the sorption properties of flax fiber, *Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 7(3), pp. 91-97 (in Russian).
16. **Mahour, S., Verma, S.K. & Srivastava, S.** (2022) Functionalized agro-waste for toxic metal remediation from water bodies: A green pre-treatment process, *Materials Today: Proceedings*, (50), pp. 287–292 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.330>
17. **Beaugeard, V., Muller, J., Graillet, A., Ding, X., Robin, J.-J. & Monge, S.** (2020) Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review, *Reactive and Functional Polymers*, (152), 104599 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>

Received 10.02.2023

Approved after reviewing 17.03.2023

Accepted 21.03.2023



Scientific article

UDC 547.631.6

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_117

ORIENTATION OF BENZOPHENONE DINITRO DERIVATIVES MONO-REDUCTION

D. M. Bogdanova, L. I. Savina, R. S. Begunov

Daria M. Bogdanova, Postgraduate Student; Luisa I. Savina, Student; Roman S. Begunov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor

P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia, begunov@bio.ac.ru

Keywords:

Mono-reduction, selectivity, asymmetrical dinitrobenzophenones, nitro group, nitroamines

Abstract. The paper presents a study of monoreduction selectivity process of 3,4'-NO₂-4-R-benzophenones containing different functional groups. The presence of an electron-accepting substituent in the ortho-position of the nitro group facilitated its reduction, while electron-donating and bulk functional groups prevented it.

For citation:

Bogdanova, D.M., Savina, L.I. & Begunov, R.S. (2023) Orientation of benzophenone dinitro derivatives mono-reduction, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(1), pp. 117-123 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Introduction

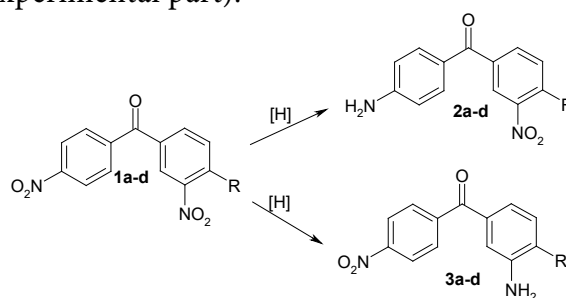
Aromatic aminonitro compounds are widely used by many industries to produce high quality dyes, polymeric materials (polyanilines), liquid crystal devices and displays, explosives, pharmaceuticals, and agricultural preparations [1-6]. The one of the most promising methods for the synthesis of bendamustine is based on the use of 2-chloro-5-nitroaniline [7].

Reaction of mono-reduction of one of several NO₂-groups in polynitroaromatic compounds is the most important method for the preparation of aminonitroarenes [8]. A number of successful examples of using this method for the synthesis of nitroanilines have been reported in the literature [9-14]. However, the formation of a mixture of isomers has been reported in a large number of papers [15-19]. Therefore, the question of which of the several non-equivalent nitro groups in polynitrosodiennes will be reduced first is still of great importance for a large number of compounds. There is a lack of available data on the mono-reduction of polynuclear dinitroarenes containing nitro groups in different cycles in the literature. These nitroanilines are in demand by the textile industry as dyes with high performance characteristics, including fungicidal activity. Therefore, this study considers the selectivity of dinitro derivatives mono-reduction process as an interesting class of isolated polycyclic compounds of unsymmetrical benzophenones.



The main part

We chose 3,4'-NO₂-4-R-benzophenones containing different substituents in the *ortho*-position to one of the nitro groups, which had different electronic and spatial effects. The reducing agent was tin(II) chloride. It allowed us to perform an efficient synthesis of amino compounds in acid medium [20]. The criterion for evaluating the mono-reduction selectivity reaction **1** was the ratio of the resulting nitroamines **2** and **3** (Fig. 1). It can only be used if there is no diamine compound in the reaction mixture. Otherwise, we can not define the particular isomer consumed for its formation. Therefore, we preliminarily developed a procedure for the mono-reduction reaction, which excludes the formation of diaminobenzophenone (see experimental part).



R= a) Cl, b) CH₃, c) OCH₃, d)

Fig. 1. Direction of the reduction reaction of the nitro group

We determined the ratio of products **2** and **3** as the peak areas ratio of these compounds proton signals in the ¹H NMR spectrum. The signal of the amino group protons doubled intensity as the characteristic signal was recorded in the strong-field region of the spectrum (Table 1).

Table 1. Values of amino group proton signals in the ¹H NMR spectrum of the reaction mixture of 3,4'-NO₂-4-R-benzophenone mono-reduction products **1a-d**

№	R	Values of amino group proton signals: δ, m.d.	
		Isomer 2	Isomer 3
1	Cl	6,27	5,35
2	CH ₃	5,75	4,69
3	OCH ₃	6,12	5,14
4		6,15	5,32

The proton signals of the amino groups came out on the ¹H NMR spectrum in accordance with the screening effect and the position of the substituents. The absorption band of the amino group located on the *p*-position to the electron acceptor carbonyl group always came out in the weaker region of the spectrum compared to the *m*-position.

Table 2 shows the monoreduction of 3,4'-NO₂-4-R-benzophenones **1 (a-e)**.

Table 2. Ratio* of the products of the mono-reduction reaction of 3,4'-NO₂-4-R-benzophenones **1a-d** ([Substrate]:[SnCl₂·2H₂O]=1 : 3, 70 °C, 40 min)

№	R	Ratio of isomers 2/3
1	Cl	0,22
2	CH ₃	1,73
3	OCH ₃	2,36
4		6,01

*according to ¹H NMR spectroscopy



Table 2 shows the mono reduction of 3,4'-NO₂-4-Cl-benzophenone (**1a**), which to a greater extent is resulting with the formation of nitroaminoproduct **3a**. The 4'-nitro group was reduced preferentially in other compounds **1b-d** containing electron-donating substituents in the *ortho*-position of the nitro group. The amount of nitroamine **2** increased with increasing volume of substituent R.

Based on the data obtained we can conclude the presence of the electron acceptor substituent (Cl) at the *ortho*-position to the nitro group. It promotes its reduction whereas the electron donor and bulk functional groups prevented it. Therefore, we can expect the mono-reduction of asymmetric 4-R-4'-R1-3,3'-dinitrobenzophenones, where R and R1 are electronically different substituents. Indeed, the nitro group present in the more electron-deficient fragment of the molecule should be reduced first.

Our assumption was confirmed by the reduction of 4-chloro-4'-methyl-3,3'-dinitrobenzophenone (Fig. 2). Only one product was isolated from the reaction mass. It was identified as 4-chloro-3-amino-3'-nitro-4'-methylbenzophenone (see experimental part).

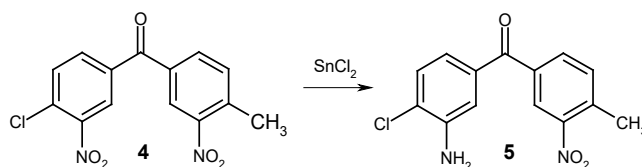
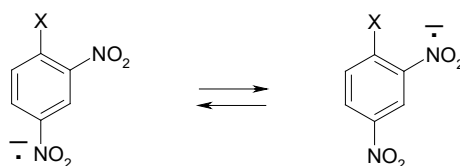


Fig. 2. Reduction reaction of the nitro group in 4-chloro-4'-methyl-3,3'-dinitrobenzophenone

Quantum-chemical modelling of the dinitrobenzophenone anion radicals protonation process was conducted to explain the results of experiments on the reduction selectivity of asymmetric dinitrobenzophenones. This stage determines the dinitroarenes orientation of the mono-reduction process. Therefore, [21] shows the dinitrosubstrate anion radical is the key particle influencing the orientation of selective reduction of unsymmetrical dinitroarenes. The use of 1-substituted 2,4-dinitrobenzenes labeled with ¹⁵N isotope for the *ortho*-nitro group made it possible to show their anion radicals exist in protonic media in two forms characterized by the preferential localization of spin density on the *ortho*- or *para*-nitro group (Fig. 3). Accordingly, the nitro group on which the spin density is localized will be protonated first. It is in agreement with the direction of dinitrosubstrates partial reduction.



where X=CH₃, OH, Cl, Et, i-Pr, NEt₂

Fig. 3. Two forms of radical anion for 1-substituted-2,4-dinitrobenzene

Similar to the mononuclear benzoyl structures, there are two forms of anion radicals for benzophenones: *meta*- and *para*- according to the position of the corresponding nitro group to the carbonyl one (Fig. 4).

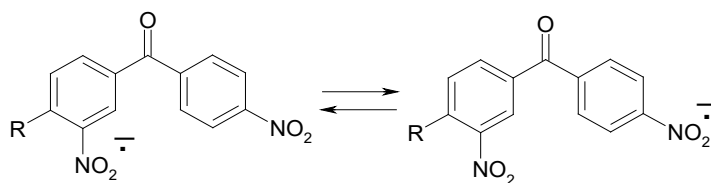


Fig. 4. Two anion-radical forms for substituted 3,4'-dinitro-4-R-benzophenones

Data on geometry and energy of the anion radical of 3,4'-dinitro-4-methylbenzophenone chosen as a model object for study were the results of quantum-chemical calculations using the PM3 method (MOPAC 7.00 software package).

Analysis of the anion radical geometry showed the presence of the particle non-coplanar structure with strongly differing spatial arrangement of the aromatic rings in terms to the plane of the carbonyl group. The arrangement of the nitro groups in terms to the planes of the phenyl nuclei associated with these nitro groups also varies (Fig. 5).

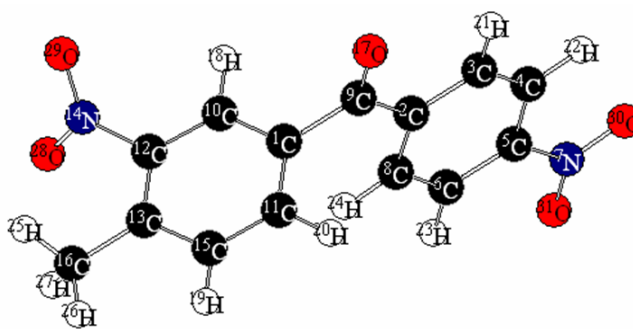


Fig. 5. Geometry of the 3,4'-dinitro-4-methylbenzophenone anion radical

The aromatic rings of the anion-radical structure are arranged in space with one nucleus (containing a nitro group in the *para*-position) almost in the plane of the carbonyl fragment and the other nucleus rotated through almost 90° relative to the plane of the CO-group. The atoms of the nitro group at the *para*-position relative to the carbonyl group do not extend out of the plane of the phenyl ring. At the same time, the second nitro group is arranged with the oxygen atoms outside the plane of the benzene ring to which the functional group is linked, following a rotation around the C-N bond. The value of the angle between the planes considered as 55.8°.

We can observe some differences for the N-O bond lengths of the anion-radical nitro groups. In the nitro group located in the *meta*-position to the carbonyl fragment the values of this parameter are 1.21694 and 1.21580 Å, higher values of N-O bond lengths in the *para*-positioned nitro group are 1.23166 and 1.23214 Å.

Also we simulate the protonation processes of two possible forms of the anion radical model compound. Since the reduction process was conducted in an acid-alcohol solution, the protonating agent was a protonated alcohol, for example - CH₃O⁺H₂.

The geometrical parameters of the protonated particles are shown on Fig. 6 and 7 for two forms of protonated anion radicals, respectively.

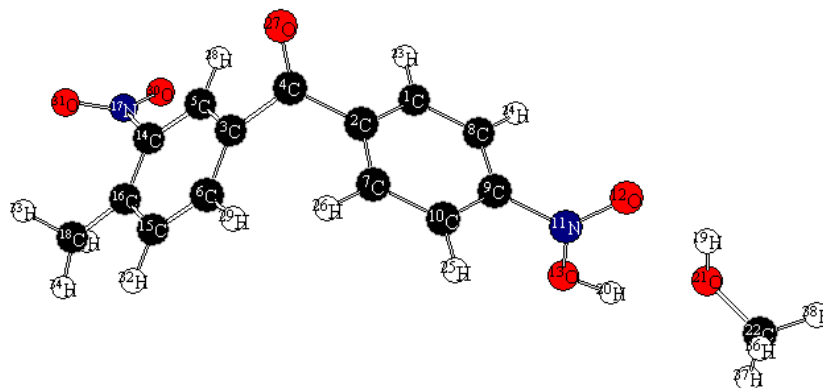


Fig. 6. Geometric parameters of the 3,4'-dinitro-4-methylbenzophenone anion radical protonated at the *para*-nitro group

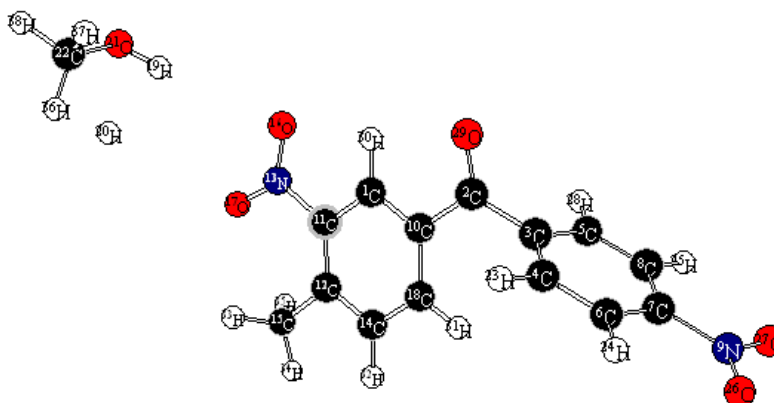


Fig. 7. Geometric parameters of the 3,4'-dinitro-4-methylbenzophenone anion radical protonated at the *meta*-nitro group

Figure 6 and 7 show the geometry of the structures formed by protonation changes compared to the anion radical.

Changes of geometrical parameters in the process of protonation of anion-radical particles testify to the level of those energy costs necessary to perform these transformations. The more significant these transformations of the particle structure are, the higher the energy costs, and the less probable is the formation of such particles.

The probability of *meta*-protonated structure formation is lower for the considered example with protonation of 3,4'-dinitro-4-methylbenzophenone anion-radical. It is confirmed by the calculated thermodynamic value of heat formation equal to -5.43576 kcal/mol. For *para*-protonated form of anion-radical the value of heat formation is lower and is -52.10320 kcal/mol. There is thermodynamic reaction control.

A comparison of the O-H bond lengths values formed by protonation also indicates a higher probability of *para*-protonated particle formation. In this case the bond length is 0.9 Å, while in the case of *meta*-protonation the bond length is 2.6 Å.

Thus, the computer simulation data agree well with the experimental results on the mono-reduction process of non-symmetrical dinitrobenzene.

Experimental part

We determined the melting points on a PolyTherm A device at a heating rate of 3 °C/min and did not adjust. We recorded NMR spectra on a Bruker DRX-400 for DMSO-d₆ solutions.



The remaining solvent proton signals in ^1H NMR (δ 2.50 ppm) were used as the reference for the chemical shift counts. Mass spectra were recorded on a FINNIGAN MAT instrument. INCOS 50, electron flux energy 70 eV.

General methodology for mono-reduction of asymmetrical benzophenones 1a-d. Solutions of 0.003 mol dinitrosubstrate **1a-d** in 50 ml propanol-2 and 0.009 mol $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml 18% HCl were synchronously added through droplet funnels for 30 min in a flask containing 15 ml propanol-2 heated to 70 °C. Then the reaction mixture was stirred for further 10 min at 70 °C. The products were isolated by treating the reaction mixture with 25% ammonia solution to pH = 7-8 and extracting with several portions of chloroform (Σ = 400 ml), which was then removed under reduced pressure.

4-Chloro-3-amino-3'-nitro-4'-methylbenzophenone: yield 94.5%, T. melt. 111-112 °C. ^1H NMR spectrum (DMSO- d_6), δ , m.d. (J , Hz): 8.24 c (1H, H^2), 7.88 dd (1H, H^6 , 6.0, 1.0), 7.69 d (1H, H^5 , 7.0), 7.37 d (1H, H^5 , 7.0), 7.22 d (1H, H^2 , 1.0), 6.89 dd (1H, H^6 , 6.0, 1.0), 5.70 s (2H, NH_2), 2.57 s (3H, CH_3). Mass spectrum, m/z (I_{relative} , %): 291 (100) $[\text{M}]^+$, 156 (58), 154 (90), 126 (68), 90 (69). Found %: C 57.61; H 3.99; N 9.79. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_3$. Calculated %: C 57.84; H 3.81; N 9.63; M 290.70.

References

1. **Pinheiro, H.M., Touraud, E. & Thomas, O.** (2004) Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters, *Dyes Pigm.* (61), pp. 121–139. DOI: 10.1016/j.dyepig.2003.10.009.
2. **Bindra, A.P.** (2006) *Heat stable laked monoazo red pigment*. 1668081 EP.
3. **Waware, U.S., Hamouda, A.M.S. & Majumdar, D.** (2019) Synthesis, characterization and physicochemical studies of copolymers of aniline and 3-nitroaniline, *Polymer Bulletin*, 77(9), pp. 4469–4488. DOI: 10.1007/s00289-019-02957-y.
4. **Selvaraj, P., Subramani, K., Srinivasan, B., Hsu, C.-J. & Huang, C.-Y.** (2020) Electro-optical effects of organic N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline dispersion in nematic liquid crystals, *Scientific Reports*, 10(1). DOI: 10.1038/s41598-020-71306-1.
5. **Conoci, S., Petralia, S. & Sortino, S.** (2013) *Use of nitroaniline derivatives for the production of nitric oxide*. 8440849 US.
6. **Smirnov, S.P., Feshchenko, A.G. & Kiseleva, A.S.** (2016) *Method for the preparation of 5-amino-4,6-dinitrobenzofuroxane*. 1841243 RU (in Russian).
7. **Wei, H.Y., Xu, C.H., & Zhou, P.H.** (2018) *Method for synthesizing intermediate of Bendamustine hydrochloride*. 108358848 CN.
8. **Porter, H.K.** (1973) The Zinin Reduction of Nitroarenes, *Organic Reactions*, 20(4), pp. 455-481 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1002/0471264180.or020.04>
9. **Hou, J., Ma, Y., Li, Y., Guo, F. & Lu, L.** (2008) Selective Partial Hydrogenation of Dinitrobenzenes to Nitroanilines Catalyzed by Ru/C, *Chemistry Letters*, 37(9), pp. 974-975. DOI: 10.1246/cl.2008.974.
10. **Grieco, G. & Blacque, O.** (2021) Microwave-assisted reduction of aromatic nitro compounds with novel oxorhenium complexes, *Applied Organometallic Chemistry*, 36(1), e6452. DOI: 10.1002/aoc.6452.
11. **Romero, A. & Cerecetto, H.** (2020) A common, facile and eco-friendly method for the reduction of nitroarenes, selective reduction of poly-nitroarenes and deoxygenation of N-oxide containing heteroarenes, *European Journal of Organic Chemistry*, 2020(12), pp. 1853-1865. DOI: 10.1002/ejoc.202000064.
12. **Theodoridis, G., Manfredi, M.C. & Krebs, J.D.** (1990) Selective hydrogenation of polynitroaromatic derivatives with noble metal catalysts in the presence of catalytic amounts of iron, *Tetrahedron Letters*, 31(43), pp. 6141–6144. DOI: 10.1016/s0040-4039(00)97008-4.



13. **Terpko, M.O. & Heck, R.F.** (1980) Palladium-catalyzed triethylammonium formate reductions. 3. Selective reduction of dinitroaromatic compounds, *The Journal of Organic Chemistry*, 45(24), pp. 4992-4993. DOI: 10.1021/jo01312a039.
14. **Begunov, R.S. & Sokolov, A.A.** (2022) One-reactor reduction and halogenation of n-(2,4-dinitrophenyl)piperidine, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(2), pp. 30-36. DOI: 10.52957/27821900_2022_02_30. 481 [online]. Available at: chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no2 (in Russian).
15. **Liu, S.S., Liu, X., Yu, L., Liu, Y.M., He, H.Y. & Cao, Y.** (2014) Gold supported on titania for specific monohydrogenation of dinitroaromatics in the liquid phase, *Green Chemistry*, 16(9), pp. 4162-4169. DOI: 10.1039/c4gc00869c.
16. **Guillén, E., Rico, R., López-Romero, J.M., Bedia, J., Rosas, J.M., Rodríguez-Mirasol, J. & Cordero, T.** (2009) Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions, *Applied Catalysis A: General*, 368(1-2), pp. 113-120. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.08.016.
17. **Yuan, M., Long, Y., Yang, J., Hu, X., Xu, D., Zhu, Y. & Dong, Z.** (2018) Biomass sucrose derived cobalt@nitrogen-doped carbon for catalytic transfer hydrogenation of nitroarenes with formic acid, *ChemSusChem*, 11(23), pp. 4156-4165. DOI: 10.1002/cssc.201802163.
18. **Leibzon, V.N., Michalchenko, L.V., Leonova, M.Y. & Gulyai V.P.** (2005) Change in Regioselectivity in the Monoreduction of 2,4,6-Trinitrotoluene with Titanium(III) and Vanadium(II) Ions in the Presence of Iron(II) and Copper(II) Salts, *Russian Chemical Bulletin*, 54(5), pp. 1203-1207. DOI: 10.1002/chin.200629061.
19. **McHugh, C.J., Keir, R., Graham, D. & Smith, W.E.** (2002) Selective functionalisation of TNT for sensitive detection by SERRS, *Chemical Communications*, (6), pp. 580-581. DOI: 10.1039/b110972c.
20. **Bellamy, F.D. & Ou, K.** (1984) Selective reduction of aromatic nitro compounds with stannous chloride in non acidic and non aqueous medium, *Tetrahedron Letters*, 25(8), pp. 839-842. DOI: 10.1016/s0040-4039(01)80041-1.
21. **Bilkis, I.I., Uskov, S.I., Galdilov, V.S. & Steingartz, V.D.** (1986) Anion radicals of aromatic compounds. IX. Peculiarities of electronic structure of radical anion 1-substituted 2,4-dinitrobenzenes in aqueous and aqueous-alcoholic media, *Zhurnal organicheskoy himii*, 22(6), pp. 1247-1254 (in Russian).

Received 01.03.2023

Approved after reviewing 17.03.2023

Accepted 22.03.2023



Scientific article

UDC 66-914.5

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_124

PHYSICAL ASPECTS OF THE CHEMICALLY ACTIVE MEDIUM FORMATION IN CHLORINE PLASMA UNDER PULSED DISCHARGE ENERGIZATION

D. V. Sitanov

Dmitry V. Sitanov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia, berezin@isuct.ru

Keywords: plasma, interaction, process, transients, chlorine, silicon

Abstract. The research expands possible aspects of technological application of gas discharges in the technology of treatment and modification of various materials. Chemically active plasma allows intensifying conventional chemical processes at the expense of a more effective use of energy supplied to the system. By this approach all stages of the kinetic scheme of interacting particles technology in the plasma-chemical reactor become determinative. We study the processes observed at the signal switching fronts at pulse discharge power supply. Indeed, this mode of discharge combustion enables to achieve more effective utilization of reagents used in plasma chemical etching of different materials. Also we made the complex analysis of reasons causing appearance of transients at the front of signal switching in the discharge with periodical current variation. Moreover, we consider the relaxation of heavy charged and neutral particles in chlorine plasma.

For citation:

Sitanov, D.V. (2023) Physical aspects of the chemically active medium formation in chlorine plasma under pulse discharge energization, *From Chemistry Towards Technology Step-By-step*, 4(1), pp. 124-135 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Introduction

Nowadays low frequency discharges (LFD) are widely used in various practical and scientific applications. For example, a discharge at a frequency of 10 kHz is used in CO₂ lasers because this type of discharge, being in-between high-frequency discharges and DC discharges, has a number of fundamental features. There is a breakdown at the electrodes during the corresponding half-periods with the formation of a cathode layer but a weak low-frequency bias current does not cause current shorting at the electrodes which stabilises the laser performance [1, 2]. In addition, low-frequency power supplies for excitation of LFDs are significantly cheaper than pulsed or resonant microwave ultra-high frequencies-generators and are structurally simpler and more stable in operation.

On the other hand, the use of plasma for technological purposes is a very effective method of generating chemically active particles in plasma reactors. For example, halogen or oxygen



based plasma is an effective medium for the etching of various materials [3]. These gases are reactive themselves, but in addition, they can be enhanced in plasma by their dissociation to form atoms, which are known to have even better chemical properties [4]. It is also important to note that plasma chemical etching processes are often faster than in conventional chemical reactors because of the constant internal cleaning of the surface of the reacting materials by plasma ions. This mode is particularly effective in plasmas of electronegative gases [5, 6].

One new practical application of LFD is its use in defectoscopy to visualise mechanical and structural defects on the surfaces of high-grade hard materials [7].

It is important to note that electrons in low-frequency discharge are generated at the fronts of current pulses by periodic bursts, especially if plasma almost completely decays during the pause between current pulses and a voltage exceeding voltage of stationary discharge burning should be applied to ignite the discharge (breakdown of discharge gap). This experimental fact is described in [8]. In particular, it was shown that when studying the discharge ignition in long tubes (which were several times bigger than the electrodes themselves), the initial voltage pulse applied to the discharge system electrodes was higher than the voltage necessary to keep the discharge burning. At the same time there was another known effect called 'memory effect' [9]. Its essence is that after the first voltage pulse initiating plasma processes, the following pulses at discharge ignition fronts differ from the first one. In case of small pauses between the supply voltage pulses, the signal bursts at the leading edge of the voltage pulse are, as a rule, smaller than the first pulse. Otherwise they appear to be almost identical. An explanation of this fact is given in [10]. Thus, according to the authors of this paper, the main reason for this phenomenon is the increased ionization rate in the LFD. Indeed, at the initial moment of the voltage pulse the current in the circuit is small, and the voltage drop on the discharge gap is large. The field in discharge is much bigger than stationary one, which initiates processes in plasma with participation of charged particles (electrons, ions) that influence electric conductivity of discharge gap and chlorine dissociation at electron impact. Thus, "memory effect" is nothing but residual electric conductivity of discharge gap due to residual concentration of ionized plasma gas after a pause between current pulses.

This fact suggests that in this type of discharge the dissociation of a molecular plasma gas (e.g., chlorine) will proceed more efficiently than in a DC glow discharge. This fact may be useful in the case of chlorine plasma used for etching of materials. On the other hand, it is obvious that in LFD the excitation, ionization, and dissociation processes take place mainly in the combustion phase of the discharge, forming, together with recombination processes, stationary values of radicals, ions, and excited particles. In the pause phase of current pulses, the energy is spent exclusively on recombination processes. This fact makes it possible to use LFD for diagnostic purposes to study the recombination processes of chlorine atoms in plasma using the relaxation pulse method (RPM).

The main purpose of this work was to study the transients observed at the signal switching fronts during pulsed discharge feeding. This task is quite important, because characteristic times of active particle death in plasma can be tenths and hundredths of a second, i.e., they can be comparable in time with the period of current pulse repetition for low-frequency discharge.



Problem statement and description of the experimental plant

In this work we investigated LFD in chlorine, because, on the one hand, it is quite often used medium for plasma chemical etching of materials, and, on the other hand, in chlorine plasma it is possible to study independently the processes of heterogeneous recombination of atoms (without formation of products) and plasma chemical etching of different materials. In [11] we have already used RPM to study these processes. At the same time, sharp bursts of signal were recorded at the fronts of current pulse switching in several cases. It did not interfere with the main task – to obtain the spectral kinetic dependence of chlorine atom recombination in conditions of gas discharge combustion. It occurred only because the characteristic times of the investigated processes were longer than the times of the observed transients at switching the discharge on and off. In fact, these transients at the switching fronts were simply ignored, and the spectral kinetic dependences were extrapolated to the actual signal front. This approach is justified, however, if the processes under study have commensurate times with the signal ejections at the leading edge of the current pulse, then the implementation of the relaxation pulse methodology will prove to be difficult. This may become relevant when realizing RPM together with emission spectroscopy, which demands us to change the pause duration between the phases of discharge combustion up to comparatively small values or when studying recombination processes of radicals with short life times.

The experiments were conducted on the apparatus shown in Figure 1.

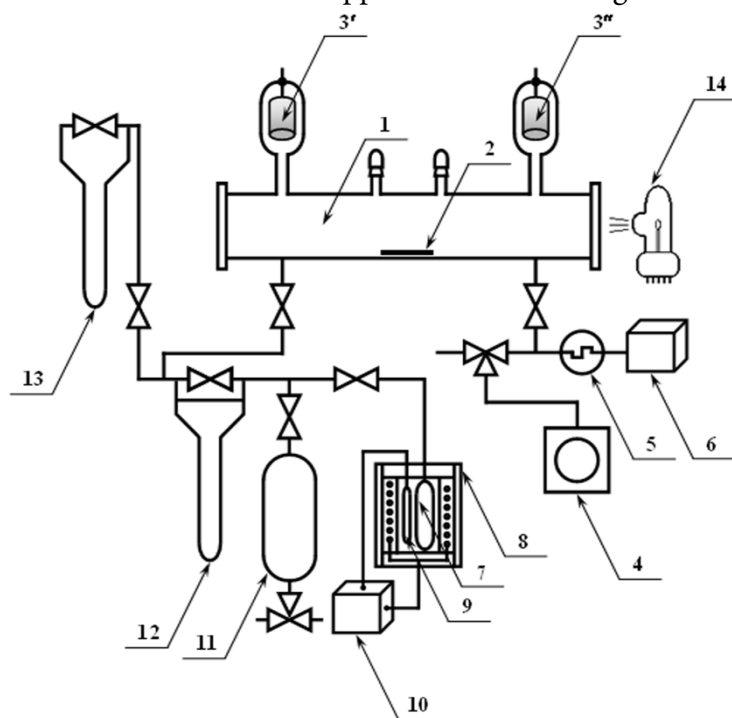


Fig. 1. Schematic of experimental setup: 1 - plasma-chemical reactor; 2 - sample under study (silicon); 3' - electrode (cathode); 3'' - electrode (anode); 4 - rotary-oil pump VN-461; 5 - vacuum gauge VT-2; 6 - thermocouple sensor PMT-2; 7 - ampoule with CuCl_2 salt; 8 - furnace; 9 - chromel/alumel thermocouple; 10 - millivoltmeter Sh4501; 11 - chlorine storage tank; 12 - capillary oil rheometer; 13 - U-oil gauge; 14 - DDS-30 lamp

The main feature of the power unit we used for excitation of the discharge was that it allowed us to obtain a stable signal on the discharge tube with suppressed pulsations up to tens of microseconds. This made it possible to record transients in the discharge tube related to the



change of electrical conductivity of the plasma gap itself. It is important to note that the power supply design in the form of a DC source modulator was necessary, because one of the main assumptions for successful implementation of RPM, was the absence of integrating (differentiating) circuits in the circuit current, which are known to appear only on the AC component. As the main element of DC modulation circuit we have used generator pulse modulator lamp GPM-10. As a setting element of the circuit, we used a pulse generator of precise amplitude G5-75, which allows changing the length of pause t_p between pulses of discharge burning from 0.1 to 100 ms with discreteness not less than 1 ms (Fig. 2, a).

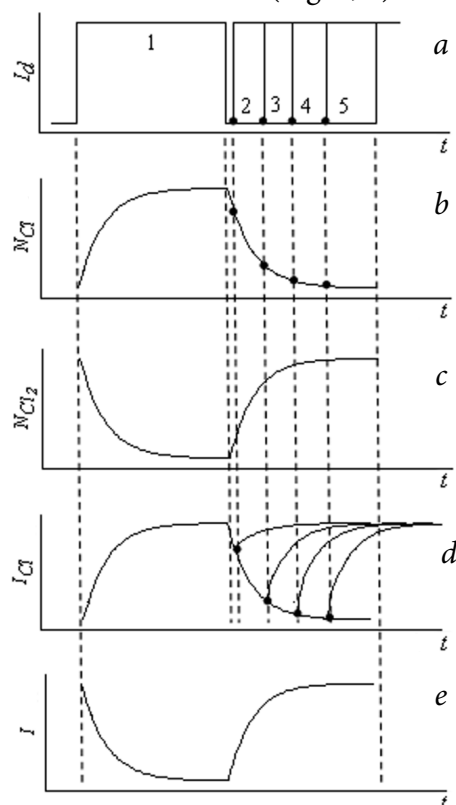


Fig. 2. Characteristic types of signals obtained in the course of the experiment: a - current pulses: time of discharge burning (1), pause times (2-5): $t_{p1}-t_{p4}$; b, c - dependences of concentrations of chlorine atoms and molecules at pulse discharge feeding; d, e - spectral kinetic dependence of atomic chlorine radiation and intensity of radiation passed through the discharge gap in LFD

For the above reasons, we have rejected the use of off-the-shelf switched-mode power supplies and power supplies based on resonant high-frequency circuits.

Results and discussion

RPM, together with emission and absorption spectroscopy were used to analyse the transients at the current pulse fronts in LFD. Spectral kinetic dependences of chlorine atom death in the discharge were obtained as a result of generalization of data on residual concentration of chlorine atoms in the discharge at different pause durations (Fig. 2, b). The relative change in chlorine atom concentration (Fig. 2, d) was determined using optical emission spectroscopy to study atomic chlorine at a wavelength of 452.6 nm (transition $5p^2 p_{3/2}^0 \rightarrow 4s^2 p_{3/2}$). The possibility of using this transition in spectral quantitative measurements has been shown in [12].



Molecular chlorine concentration dynamics under pulse discharge feeding (Fig. 2, c) was controlled by molecular chlorine absorption by external radiation from DDS-30 lamp in wavelength range 330 nm (absorption spectroscopy) which corresponded to the maximum of molecular chlorine absorption band and linear section of lamp radiation. Fig. 2, e shows the intensity of the radiation passed from the lamp through the discharge gap when the discharge was pulsed. Photomultiplier detector PMD-39A together with the universal small-sized monochromator USM-1 was used as a sensor.

Fig. 3 and 4 show, respectively, the time dependences of the radiation intensity of atomic chlorine and the intensity of radiation passed through the glass plasma chemical reactor from the DDS-30 lamp.

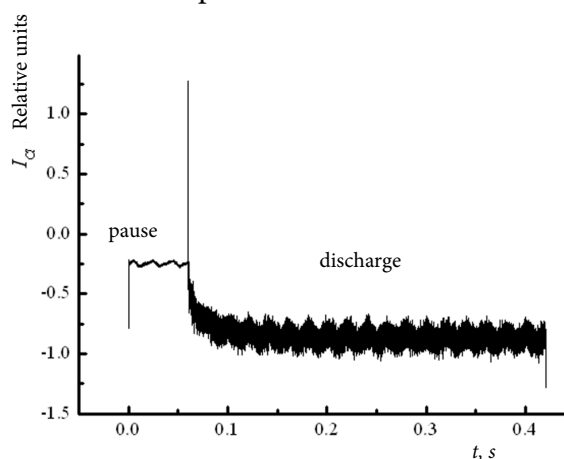


Fig. 3. Spectral kinetic dependence obtained using RIM together with emission spectroscopy, averaged over a set of single-type pulses, pause time 60 ms, period 420 ms

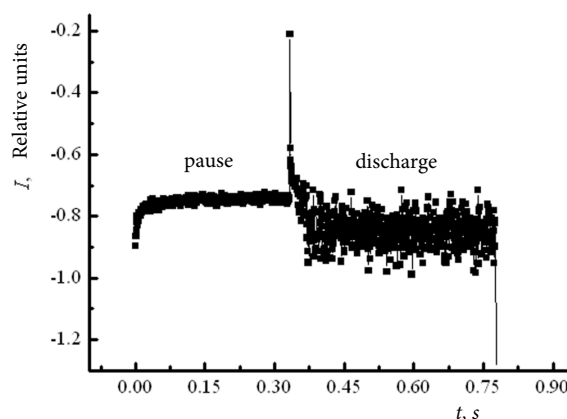


Fig. 4. Spectral kinetic dependence obtained using RIM together with absorption spectroscopy, averaged over a set of single-type pulses, pause time 333 ms, period 777 ms

In obtaining the data shown in Fig. 4, the absorption wavelength was varied relative to 330 nm so that the intrinsic emission of the discharge was kept to a minimum. All experiments were performed at a total system chlorine pressure of 100 Pa. The discharge current and plasma gas flow rate were maintained at 11 mA and 1.3 cm³/s respectively. The pulse repetition period and the burn-up time of the discharge were chosen experimentally to minimise the effect of interference associated with the appearance of harmonics of multiples of 50 Hz (the frequency that feeds the mains circuit).

The dependencies shown in Figs. 3 and 4 were obtained as primary material necessary for the experimental determination of the recombination constant (probability) of atoms in different samples. As stated earlier, in earlier works transients at the switching fronts of the signals were ignored. In general, they did not interfere with the study of recombination kinetics in chlorine plasma, since in any case it was possible to fix the spectral kinetic dependence by extrapolating it to the beginning of the current pulse. In this work we decided to study experimentally fixed transients and possible reasons of their occurrence in more details. The point is that the times of transients and their type depended on the ratio of the discharge burning and pause times of LFD at an invariable pulse repetition period. Therefore, the circuitry cause of the transients should not be considered as the main cause. Thus, for example, the pulse repetition period of 420 ms (for RIM together with emission-spectrographic method), invariable for a



batch of experiments, was composed of the variable values of pause time (10-80 ms) and discharge burning time (410-340 ms), respectively. This suggested that the transients may be caused, on the one hand, by changing the concentrations of charged particles in chlorine plasma (electrons and ions) and, through the sequence of processes discussed in [13], by chlorine atoms being fixed at the leading edge of the voltage pulse. On the other hand, with a significant difference in the mobility of charged plasma particles (electrons and ions) the discharge gap should exhibit the properties of a reactive element. In this case, time oscillogram (Fig. 5), should have two phases: capacitive (1) and inductive (2), which are determined by the nature of motion of charged particles in plasma.

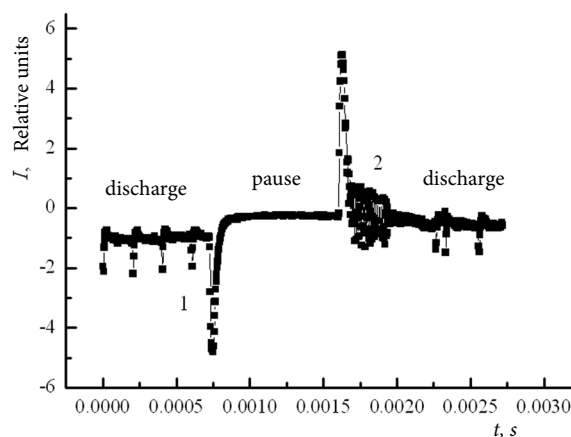


Fig. 5. Example of transients when the discharge is on - capacitive component (1) and when the discharge is off - inductive component (2)

It is not possible to state unequivocally in favour of a specific mechanism for the occurrence of transients. Most likely, the type of experimental dependencies can be explained by both of the above-mentioned factors. Thus, the data of Fig. 3 on radiation of atomic chlorine can be interpreted as electromagnetic induction arising on the reactive element of the circuit (discharge tube). The data on the absorption of external radiation by molecular chlorine (Figures 4-7) suggest a dual mechanism of transients.

Fig. 6 and 7 show detailed images of the transients in the LFD and Table 1 gives the characteristic area relationships for the pulses.

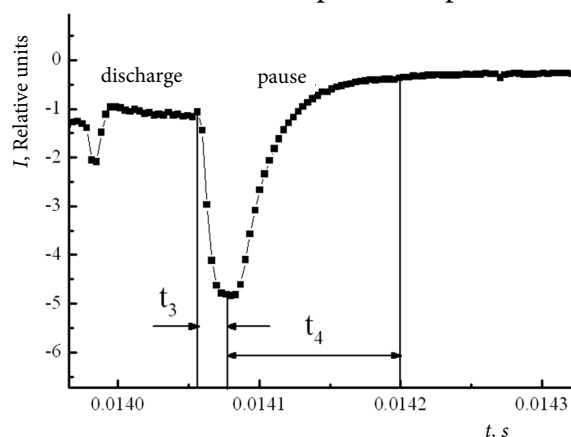


Fig. 6. Detailed depiction of the inductive phase of the transients in the LFD

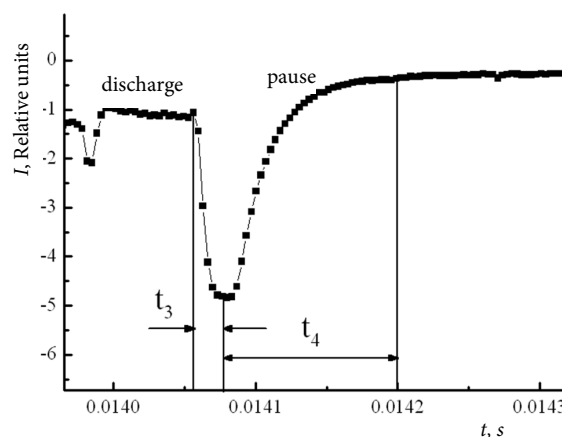


Fig. 7. Detailed representation of the capacitive transient phase in the LFD



Table 1. Values for inductive and capacitive pulse phase times in LFD. The designations of the time intervals t_1 , t_2 , t_4 correspond to Fig. 6 and 7; time interval t_3 remained unchanged at 0.019 ms

t_p , ms	t_1 , ms	t_2 , ms	t_4 , ms
3	0.083	0.146	0.113
5	0.066	0.296	0.103
7	0.073	0.329	0.116
9	0.063	0.333	0.093
11	0,069	0,316	0.096
13	0,059	0,342	0.099
15	0.063	0.406	0.103
17	0.056	0.379	0.093
19	0.056	0.476	0.096
20	0.089	0.402	0.109
30	0.096	0.419	0.133
40	0.099	0.339	0.093
50	0.066	0.329	0.103
60	0.053	0.306	0.079
70	0.066	0.316	0.123
80	0.066	0.303	0.116
90	0.053	0.359	0.139
100	0.066	0.409	0.119

In this regard, we should expect the manifestation of resonant fluctuations of the transients themselves, similar to the wave nature of charge transfer in LFD [14]. Data of Figs. 8 and 9 confirm the development of such resonance phenomena in plasma. The discharge burning time between current pulses was chosen sufficient for yield of atomic chlorine concentrations to invariable values.

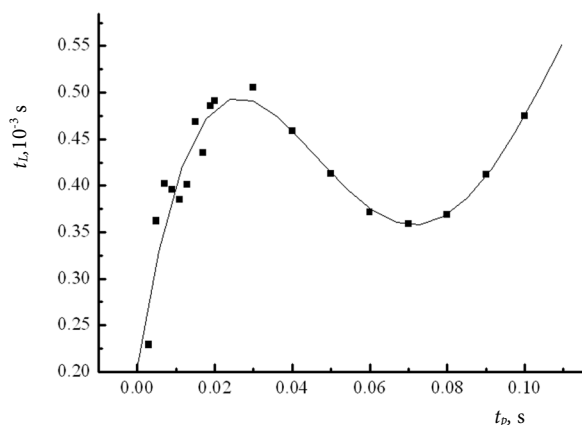


Fig. 8. Variation of transient development times for the inductive phase t_L of the LFD at different pauses of discharge combustion

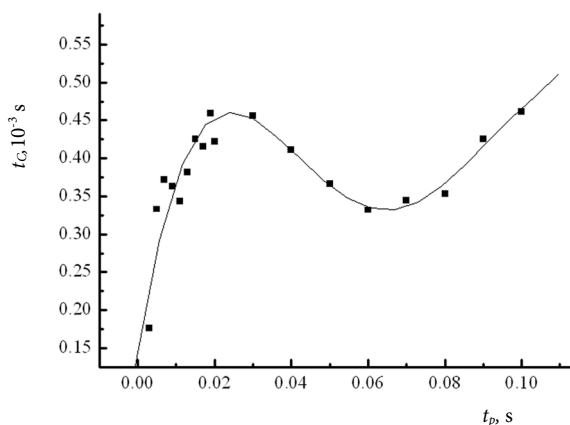


Fig. 9. Variation of transient development times for capacitive phase t_C LFD at different pauses of discharge combustion

Indeed, as the most probable cause of nonlinear transients at switching fronts of signals in LFD is the specificity of relaxation of gas discharge particle concentrations. Prediction of the character of relaxation processes, determination of characteristic times of their course requires analysis of kinetics and mechanisms of all processes influencing the balance of formation and death of particles of one or another variety. In this paper a generalized analysis of experimental results is presented to explain resonance processes at switching fronts in LFD, primarily based



on changes in the electron concentration in the decaying plasma during the pause between current pulses. In addition, relaxation of heavy charged and neutral particles is considered.

In a continuously burning discharge after some time after its ignition some stationary concentrations of neutral and charged particles, determined by the balance of their formation and death rates, are established. In pulsed discharge it is necessary to consider different influence on balance of particles in plasma both the active part of a pulse and a pause between them, and depending on pulse duration and repetition rate it is possible to establish quasi-equilibrium concentrations differing from each other.

In gaseous discharge all main processes are initiated mainly by electrons, therefore, the evolution of electrons in different phases of current pulse should be considered first. The build-up of electron concentration in the initial phase of the current pulse occurs because of ionization of neutral particles by electron strikes and can be described by an equation of the form:

$$n_e = n_{e_0} e^{k_i N t}, \quad (1)$$

where n_{e_0} is the initial electron concentration level.

k_i is the ionization rate coefficient;

N is the concentration of ionizable particles;

t is the current time.

The value of $1/k_i N$ is a characteristic ionization time and according to our estimations for the conditions of low-pressure discharge in chlorine is about 10^{-6} - 10^{-7} s. Consequently, at pulse duration of the order of 160 ms the change in concentration of heavy particles in the main phase of current pulse occurs at unchanged electron concentration. However, initial stage of plasma formation at discharge switching on can be accompanied by pulse ejections of electron component.

When the discharge is switched off, one of the important points is the question of plasma deelectronization between pulses. Analysis of the relaxation kinetics of nonequilibrium gas-discharge plasma requires the joint solution of balance equations for all plasma particles. In this case, relaxation of electron energy is of prime importance, since it is under the action of electrons that most plasma processes are initiated. For the average energy of electrons E_e , we can write down:

$$\frac{dE_e}{dt} = \nu E_e (\delta_e + \delta_i), \quad (2)$$

where ν is the collision frequency of electrons with heavy plasma particles;

δ_e, δ_i is the average fraction of energies lost by electrons in elastic and inelastic collisions.

From expression (2) the following expression for the electron energy relaxation time follows:

$$\tau_{E_e} = 1/(\nu(\delta_e + \delta_i)). \quad (3)$$

In low-pressure chlorine plasma $\delta_i \gg \delta_e$ and is 10^{-2} - 10^{-3} s. At the plasma gas pressure from 100 Pa and higher $\nu \geq 10^{10} \text{ s}^{-1}$, that corresponds to $\tau_{E_e} \leq 10^{-7} \div 10^{-8}$ s values. This is essentially less than electron concentration relaxation time [15]. Therefore, the process of changing of the electron concentration in time in decaying plasma can be approximately considered on



the assumption that the relaxation of the electron energy has already finished, and their mean energy is determined by the gas temperature.

In general, a decaying plasma is characterised by three main channels of electron death:

1. Diffusion to the walls followed by death on the surface.
2. An electron-ion recombination in volume.
3. Adhesion to gas molecules.

In the presence of negative ions in plasma, diffusion of charged particles is characterised by a free diffusion mechanism (in contrast to an ambipolar mechanism, typical for plasmas practically devoid of negative ions). The effective diffusion coefficient of electrons in plasma with negative ions can be found from the expression [13]:

$$D_{ef} = D_+ \left(\frac{1 + \gamma + 2\beta\gamma}{1 + (\mu_+ / \mu_e)(1 + \beta) + \beta\mu_- / \mu_e} \right), \quad (4)$$

where D_+ is the diffusion coefficient of positive ions;

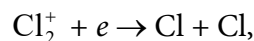
$\beta = n_- / n_e$ - relative concentration of negative ions;

$\gamma = E_e / E_g$ is the ratio of the average energies of the electrons and molecules of the gas;

μ_+ , μ_- , μ_e - mobilities of positive, negative ions and electrons respectively.

Assuming from above mentioned considerations the value of $\gamma = 1$ and setting $\mu_+ = \mu_- = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ and $\mu_e / \mu_+ = 250$, which is applicable with sufficient accuracy for estimates for many heavy gases including chlorine, the diffusion times of electrons in chlorine plasma containing negative ions were obtained. For the estimations we assumed that $D_+ = 2.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 / \text{s}$. Results show that for our experimental conditions and a discharge tube radius of 1 cm τ_D varies from $2 \cdot 10^{-3}$ to $2 \cdot 10^{-5}$ s when β is varied from 0 to 100. However, similar calculations lead to the general conclusion that diffusion provides appreciable plasma de-electronisation times only at small discharge tube pressures and radii.

Among the electron-ion recombination processes of interest is dissociative recombination:



which velocity coefficient at thermal energies of electrons is $10^{-5} - 10^{-7} \text{ cm}^3 / \text{s}$.

The lifetime of the electrons in this process is:

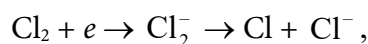
$$\tau_e = 1 / (\alpha_{ei} n_{e0}), \quad (5)$$

where α_{ei} is the recombination rate coefficient;

n_{e0} is the initial concentration of electrons.

Simple estimates of the recombination lifetime τ_e by expression (5) assuming a n_{e0} range of 10^{10} to 10^{13} cm^{-3} and $\alpha_{ei} = 10^{-5}$ to $10^{-7} \text{ cm}^3 / \text{s}$ give values in the range $10^{-3} - 10^{-8}$ s. These data allow us to conclude that dissociative electron-ion recombination is a fast process leading to plasma deelectronization in the pause between current pulses and cannot by itself explain the transient dynamics at the turn-off fronts of the pulsed discharge power.

Electrons sticking to chlorine molecules:





usually accompanied by dissociation of the latter, on the one hand, is an effective process of electron death in the decaying plasma, and on the other hand, it promotes the appearance of negative ions, which, in general, is characteristic of electronegative plasma-forming gases. This process contributes to the build-up of an excess concentration of ions in the plasma, which may lead to a reactive nature of the discharge gap impedance. The electron lifetime during the sticking process can be found from the expression:

$$\tau_{st} = 1 / \sigma_{st} V_{av} N, \quad (6)$$

where σ_{st} is the adhesion cross-section, cm^2 .

V_{av} is the average speed of the thermal motion of the electrons;

N is the concentration of chlorine molecules.

Both of these processes can cause a local concentration extremum of chlorine atoms.

Chlorine belongs to the type of electronegative gases for which dissociative adhesion requires no activation energy. The efficiency of the electron adhesion process to the molecules is characterised by the cross section value, which is estimated for chlorine as $\sigma_{st} = 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Chlorine is not an effective gas in terms of dissociative adhesion efficiency, for example sulfur gas (SF_6) has electron adhesion cross-section equal to $1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. Calculations by formula (6) for chlorine resulted in values of $\tau_{st} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$.

Thus, the preliminary analysis shows that at small time intervals, which are characterized by chlorine plasma current pulse switching fronts, the processes of diffusion, recombination and sticking of electrons to plasma-forming gas molecules can affect the deelectronization of plasma decay in the current pause and through mechanisms of chlorine dissociation and ion formation with subsequent ion-ion recombination explain the causes of appearance of characteristic transient processes at current pulse switching fronts. To elucidate the role of a particular process in various conditions realized in the pulse discharge, specific calculations of time variations of electron concentrations are necessary, taking into account the main processes of their deaths. Such calculations can be carried out based on a generalized equation:

$$\frac{dn_e}{dt} = -\frac{D_e}{\lambda^2} n_e - \sigma_{st} V_{av} N n_e - \alpha_{ei} n_e n_+ \quad (7)$$

assuming that the energy of the electrons is close to the thermal energy.

Negative ions are effectively formed in chlorine and the condition of quasi-neutrality of the plasma must be written in the form $n_+ = n_e + n_{-}$. The electron recombination rate should be written as follows:

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha_{ei} n_e n_+ \quad (8)$$

If $n_+ \gg n_e$, which is characteristic of discharges of electronegative gases, then even complete recombination of electrons does not significantly affect the value of n_+ . Therefore, the exponential form derived from expression (8) should be used:

$$n_e = n_{e0} e^{-\alpha_{ei} n_+ t} \quad (9)$$

If we use expression (9), we obtain a sharper decrease of electron concentration and, consequently, a more effective production of the ionic component. Taking into account the fact,



that recombination processes of ions are much slower than the change of electron concentration, their contribution into explanation of the character of transients at the switching fronts can be interpreted in two variants. First, due to ion-ion recombination, which ensures quasi-neutrality of the plasma, excessive concentrations of chlorine atoms may be formed in the reactor in short intervals after the discharge is turned on (off). Secondly, the relatively high concentration of chlorine ions in the plasma, characterized by significantly lower mobility than electrons, creates reactivity conditions for the electric circuit in which the plasma reactor is included.

Conclusion and recommendations

Thus, the analysis of experimental data and estimates of characteristic times of charged particle death in LFD allow us to conclude that the main reason for appearance of transients at signal switching fronts is excessive concentration of electrons and ions generated in short intervals of discharge on/off time. The latter determines the unsteady reactive nature of the discharge gap, which can be characterised by inductive and capacitive components. The results obtained in this work, although estimated, may prove to be highly relevant and useful in the development of alternative approaches in the design of precision chemical reactors and the development of new technological processes.

References

1. Raiser, J.P. (2009) *Physics of gas discharge*. Dolgoprudny: Izdat. dom «Intellect» (in Russian).
2. Sitanov, D.V. & Pivovarenok, S.A. (2018) Kinetics of atomic recombination on silicon samples in chlorine plasma, *Plasma Physics Reports*, 44(8), pp. 713-722. DOI: 10.1134/S0367292118080085.
3. Stafford, L., Guha, J., Khare, R., Mattei, S., Boudreault, O., Clain, B. & Donnelly, V. M. (2010) Experimental and modeling study of O and Cl atoms surface recombination reactions in O₂ and Cl₂ plasmas, *Pure Appl. Chem.*, 82(6), pp. 1301–1315. DOI: 10.1351/PAC-CON-09-11-02.
4. Sitanov, D.V., Efremov, A.M. & Svetsov, V.I. (1998) Dissociation of chlorine molecules in a glow discharge plasma in mixtures with argon, oxygen, and nitrogen, *High Energy Chemistry*, 32(2), pp. 123-126.
5. Pivovarenok, S.A., Murin, D.B. & Sitanov, D.V. (2021) Effect of a mixture's composition on the electrophysical parameters and emission spectra of hydrogen chloride plasma with chlorine and helium, *Russian Microelectronics*. 50(1), pp. 39-44. DOI: 10.31857/S0544126920060095.
6. Efremov, A.M., Betelin, V.B., Kwon, K.Ho. & Snegirev, D.G. (2019) Plasma parameters and kinetics of active species in HBr + Cl₂ + O₂ gas mixture, *ChemChemTech.*, 62(7), pp. 72-79. DOI: 10.6060/ivkkt.20196207.5947.
7. Sitanov, D.V. & Pivovarenok, S.A. (2018) Visualization of defects on the semiconductor surface using a dielectric barrier discharge, *Russian Microelectronics*, 47(1), pp. 34-39. DOI: 10.1134/S1063739718010067.
8. Brok, W.J.M., van Dijk, J., Bowden, M.D., van der Mullen, J.J.A.M. & Kroesen, G.M.W. (2003) A model study of propagation of the first ionization wave during breakdown in a straight tube containing argon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, (36), 1967.
9. Shishpanov, A.I., Ionikh, Y.Z., Meshchanov, A.V. & Dyatko, N.A. (2014) Memory effect in the ignition of a low-pressure glow discharge in nitrogen in a long discharge tube, *Plasma Physics Reports*, 40(6), pp. 467-480. DOI: 10.1134/S1063780X1406005.
10. Dyatko, N.A., Ionikh, Y.Z. & Meshchanov, A.V. (2021) Estimation of plasma parameters in a pre-breakdown ionization wave at the glow discharge ignition in argon, *Plasma Sources Science and Technology*, 30(5), 055015, DOI: 10.1088/1361-6595/abda9e.
11. Sitanov, D.V. (2021) The role of chemical processes in the technological treatment of gallium arsenide under conditions of low-temperature non-equilibrium plasma reduced pressure in chlorine, *From Chemistry Towards*



Technology Step-By-Step, 2(4), pp. 85-92. DOI: 10.52957/27821900_2021_04_85. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2021-2-4>

12. **Sitanov, D.V., Pivovarenok, S.A. & Murin, D.B.** (2022) The importance of taking into account the heterogeneous recombination of atoms when studying the kinetics of copper etching in chlorine plasma, *High Temperature*, 60(2), pp. 146–152. DOI: 10.1134/S0018151X21050187.
13. **Efremov, A.M., Svetsov, V.I. & Sitanov, D.V.** (2008) The parameters of plasma and the kinetics of generation and loss of active particles under conditions of discharge in chlorine, *High Temperature*, 46(1), pp. 11-18. DOI: 10.1134/s10740-008-1003-4.
14. **Starodubtsev, M.V. & Kraft, K.** (2012) Laboratory simulation of interaction of unsteady electron beams with magnetoactive plasma, *Izvestia vuzov. Radiophysics*, LV(10-11), pp. 683-697 (in Russian).
15. **Bogdanov, E.A., Kudryavtsev, A.A. & Tsendin, L.D.** (2001) Evolution of the density profiles and flows of charged particles during the diffusive decay of an electronegative gas plasma, *Technical Physics*, 46(4), pp. 404-410. DOI: 10.1134/1.1365462.

Received 20.02.2023

Approved after reviewing 17.03.2023

Accepted 22.03.2023



Scientific article

UDC 665.76

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_136

THERMODYNAMICS OF BUTADIENE-1,3 DISSOLUTION PROCESSES IN AQUEOUS-AMMONIA SOLUTIONS

E.A. Smirnova

Elena A. Smirnova, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, smirnovaea@ystu.ru

Keywords: thermodynamic characteristics, butadiene-1,3, solubility, aqueous-ammonia solutions, potassium nitrate, desalting, Henry's coefficients

Abstract. The article deals with thermodynamics of butadiene-1,3 dissolution in aqueous-ammonia solutions of potassium nitrate at the temperature range of 20-80 °C. Based on the data obtained we found that the solubility of butadiene-1,3 in aqueous-ammonia solutions follows the Henry's law. The potassium nitrate has a desalinating effect on the solubility of butadiene-1,3 which decreases with increasing temperature. The addition of ammonia to water and aqueous solutions of potassium nitrate increases the solubility of butadiene-1,3. We have determined the thermodynamic functions of the dissolution process of butadiene-1,3, and the thermodynamic characteristics of the hydrated hydrocarbon in aqueous-ammonia solutions of potassium nitrate. The increase of dissolution heat of butadiene-1,3 in aqueous ammonia solution of potassium nitrate confirms the assumption of hydrogen bonding between hydrogen atoms of ammonia molecule and π -electrons of butadiene-1,3. Comparison of the numerical values of thermodynamic functions of butadiene-1,3 and 2-methylpropene dissolution process showed that both enthalpy and entropy changes increase with increasing degree of unsaturation of the molecule.

For citation:

Smirnova, E.A. (2023) Thermodynamics of butadiene-1,3 dissolution processes in aqueous-ammonia solutions, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(1), pp. 136-141 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Introduction

Aqueous solutions of hydrocarbon gases are widely used in the petrochemical industry. In this connection the study of solubility of these compounds in water and aqueous electrolyte solutions is of great practical importance. Study of ammonia influence on dissolubility of hydrocarbons in aqueous solutions and thermodynamics of these processes acquires special theoretical importance for explanation of peculiarities of nonpolar gas solutions properties and understanding of structural changes of water and its role in biologically important objects.

Study of complexation reactions of silver (I) and copper (I) ions with unsaturated hydrocarbons and ammonia [1] required research of thermodynamics of butadiene-1,3 dissolution in aqueous and aqueous-ammonia solutions of electrolytes. This paper determines



thermodynamic functions of dissolution process and thermodynamic characteristics of butadiene-1,3 in aqueous and aqueous-ammonia solutions of potassium nitrate.

Main body

We determined the solubility of butadiene-1,3 in a 0.1 M potassium nitrate solution at ammonia molar concentrations of 10^{-4} - 10^{-1} mol/L at a temperature range of 20-80 °C and a hydrocarbon pressure of 386-743 mm Hg.

We determined the solubility of butadiene-1,3 in input-ammonia solutions by gas-liquid chromatography. We used butadiene-1,3 with a mass fraction of the main component of 99.6-99.9%. We prepared the solutions in a thermostatically controlled (± 0.1 °C) glass reactor with a bubbler and a magnetic stirrer in 0.1 M solutions of potassium nitrate in the presence of ammonia. We forced the gas through the test solution at a constant speed for 45-50 min until an equilibrium state was reached, which was determined by the constancy of the hydrocarbon concentration. To prevent loss of ammonia from the reactor, the hydrocarbon was first passed through a flow reactor with a solution of the same composition. The constancy of the ammonia concentration in the solution was monitored by measuring the pH of the solution on a universal pH-meter; 5-7 samples of the solution were taken from the reactor with a syringe after the equilibrium state was reached and analyzed on a laboratory gas chromatograph with thermal conductivity detector. A diatomaceous brick impregnated with triethylene glycol ether and n-butyric acid served as a stationary phase. Hydrogen carrier gas rate was 60-79 ml/min, hydrogen pressure 0.8 at, detector current 80 mA, column temperature 50 °C. We have equipped the chromatograph with a special attachment for introducing liquid samples.

We calculated the solubility of hydrocarbon C , % wt.

$$C = \frac{S \cdot K' \cdot 100}{Q \cdot d},$$

where S is peak area, cm^2 ;

K' is the calibration factor, g/cm^2 ;

Q is the sample volume, ml;

d is the density of the solution tested, g/cm^3 .

To determine the calibration coefficients, a sample of rectified alcohol was added to a test tube, cooled in an ice-salt mixture and a glass ampoule with a sample of hydrocarbon was placed in it. The flask was closed and the ampoule was broken with a special beater. A sample of the obtained solution was then taken using a micro syringe and analyzed in a chromatograph. The calibration factor was calculated from the analysis of 3-5 samples of alcohol solutions with different hydrocarbon contents.

Based on the experimental data obtained it was found that the solubility of butadiene-1,3 in aqueous-ammonia solutions follows the Henry's law. The Sechenov's equation is fulfilled. Experimental data on butadiene-1,3 solubility in aqueous-ammonia solutions of potassium nitrate (Table 1) show reduction of butadiene-1,3 solubility in 0,1 M solutions of potassium nitrate in comparison with ammonium nitrate solutions [2]. This desalting effect in potassium nitrate solutions decreases with increasing temperature.

**Table 1.** Dissolubility (*S*, % wt.) of butadiene-1.3 in ammonia-water solutions of KNO₃ (0.1 M) at various temperatures (*T*, °C) and pressures (*P*, mmHg)

<i>T</i> , °C	Concentration of ammonia, mol/l									
	0		10 ⁻⁴		10 ⁻³		10 ⁻²		10 ⁻¹	
	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>P</i>
20	0.079	732	0.079	733	0.083	735	0.085	734	0.093	733
30	0.061	713	0.061	714	0.061	714	0.065	717	0.068	719
40	0.045	691	0.045	695	0.045	695	0.044	680	0.049	698
50	0.037	660	0.037	661	0.037	661	0.038	660	0.042	660
60	0.029	594	0.029	594	0.028	594	0.029	593	0.030	592
70	0.019	512	0.019	509	0.019	509	0.018	502	0.018	505
80	0.014	400	0.014	400	0.015	429	0.014	424	0.014	386

Non-electrolytes are usually desalinated by most simple salts and salting out by large molecules of organic salts [3-5]. Cases of salting out at the presence of large ions such as ammonium ions are known. In case of 2-methylpropene solubility in water and aqueous solutions of ammonium nitrate this effect is practically not observed.

The addition of ammonia to water and aqueous electrolyte solutions increases the solubility of butadiene-1,3, which is primarily due to the hydrophobic interaction of the hydrocarbon with the ammonia molecules. Reorientation of the water dipoles in the hydrocarbon hydrate shell causes a reorientation of the dipoles in the ammonia hydrate shell. The contribution of the ammonia-water dipole interaction decreases and the contribution of the dispersion interaction increases. The strengthening of the water structure in the hydrate shells of the ammonia and hydrocarbon molecules, leading to a reduction in entropy, causes a hydrophobic hydrocarbon-ammonia interaction. This hydrophobic effect increases with increasing ammonia concentration and is little dependent on the nature of the electrolyte. With increasing temperature, the effect of ammonia on solubility decreases and becomes little noticeable at 40-50 °C.

It was suggested that hydrogen bonding between hydrogen atoms of ammonia molecule and π -electrons of butadiene-1,3 was formed earlier [2] to explain increased solubility of 1,3-butadiene in aqueous electrolyte solution in the presence of ammonia. This assumption is confirmed by an increase in the dissolution heat of the hydrocarbon in the ammonia-water solution of the electrolyte and a decrease in the suction effect with increasing temperature.

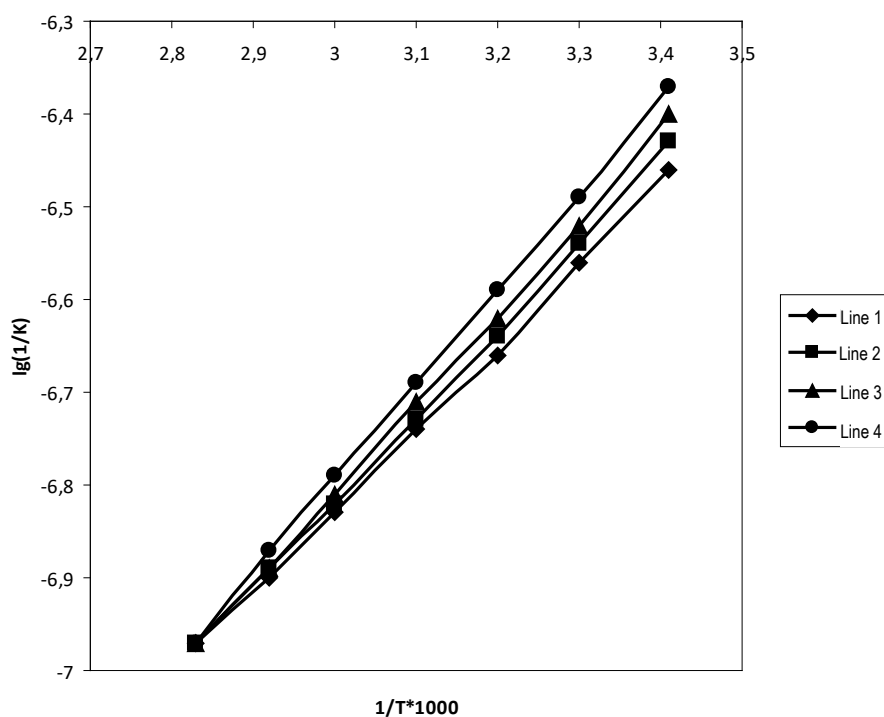
Hydrocarbon gas solutions in water have a number of features that distinguish them from non-aqueous solvents. The solubility of hydrocarbons in water is much lower than in non-polar solvents. The anomalies of aqueous hydrocarbon solutions [6-13] can be explained on the basis of current ideas about the structure of water [14-16]. There is some evidence that a change in temperature leads to a significant restructuring of the structure of water, a change in the near-orderedness of its molecules. The decrease of enthalpy and entropy during dissolution of hydrocarbon gases is related to the shift of equilibrium in solutions towards formation of ice-like crystal structures, formation of cavities in water and with introduction of gas molecules into these cavities. The non-electrolyte displaces water molecules into the crystal framework, resulting in an increase in the number of hydrogen bonds.

The Henry's coefficients were calculated from the experimental data obtained on the solubility of butadiene-1,3 (Table 2).

**Table 2.** Henry's coefficients ($K \cdot 10^{-6}$) (mmHg mol solution/mol gas) for butadiene-1,3 solutions in water and in 0.1 M aqueous ammonium nitrate solutions at different temperatures

Temperature, °C	20	30	40	50	60	70	80	
Water	2.49	3.25	3.94	4.98	6.01	7.33	8.29	
Solution KNO ₃								
Concentration of ammonia, mol/l	0	2.74	3.54	4.55	5.29	6.0	7.75	8.6
	0.0001	2.73	3.53	4.54	5.28	6.03	7.73	8.59
	0.001	2.64	3.51	4.53	5.25	6.00	7.72	8.56
	0.01	2.57	3.30	4.51	5.21	6.00	7.77	8.54
	0.1	2.36	3.15	4.28	4.58	5.80	7.78	8.52

As we see from Fig. 1, the dependence of the logarithm of the inverse of the Henry coefficient on the inverse of the temperature is linear. The dissolution heats of the hydrocarbons were calculated from the tangent of the slope of these lines. The values obtained were used to calculate ΔG°_{298} and ΔS°_{298} of the hydrocarbon dissolution process.

**Fig. 1.** Dependence of logarithm of inverse Henry's coefficients on inverse temperature for butadiene-1,3 solutions in potassium nitrate water-ammonia solutions with molar concentration of 0.1 mol/l at ammonia concentrations (mol/l) is: 1 - 0.0001; 2 - 0.001; 3 - 0.01; 4 - 0.1

An analysis of the aqueous solutions thermodynamic properties of non-electrolytes, which are weak proton acceptors, shows that the stabilization of the water structure decreases with heating. This results in negative enthalpy and entropy values. The negative enthalpy value reflects the hardening of the water structure during dissolution of the non-electrolyte. The ordering that occurs in this process appears in negative entropy values.

The thermodynamic functions of the dissolution processes were calculated from the experimental data on the solubility of butadiene-1,3 (Table 3).

**Table 3.** Thermodynamic functions of butadiene-1,3 dissolution processes in aqueous and aqueous-ammonia solutions at 25 °C

Composition of the solution	ΔH_{298}^0 , kJ/mol	ΔG_{298}^0 , kJ/mol	ΔS_{298}^0 , J/(mol·K)
H ₂ O	-28.84	19.65	-164.22
KNO ₃ (0,1 M)	-16.72	10.87	-91.54
KNO ₃ (0,1 M), NH ₃ (0,01 M)	-17.56	10.45	-94.05

A comparison of the thermodynamic functions numerical values of the hydrocarbon dissolution process [2] shows that both the enthalpy changes and the entropy change increase with increasing degree of unsaturation of the molecule. This is explained by the nature of the interaction between the solvent and the dissolved substance. The more heat is released during the formation of solutions, the higher its structural ordering should be, leading to a reduction in entropy. An increase of the dissolution heat of butadiene-1,3 in a aqueous-ammonia solution of potassium nitrate supports the assumption of hydrogen bonding between the hydrogen atoms of the ammonia molecule and the π -electrons of butadiene-1,3.

The decrease of Gibbs energy when the electrolyte is introduced into the solution determines the thermodynamic stability of the hydrocarbon solution. This value is greater for solutions of 2-methylpropene.

The thermodynamic characteristics of hydrated butadiene-1,3 (Table 4) in aqueous and aqueous-ammonia solutions were calculated using the equations:

$$\begin{aligned}L_{\text{gas}} + n\text{H}_2\text{O} &\longleftrightarrow L_{\text{aq}} \\(\Delta H_{298}^0)_{\text{formation}} L_{\text{aq}} &= (\Delta H_{298}^0)_{\text{formation}} L_{\text{gas}} + (\Delta H_{298}^0)_{\text{dissolving}}, \\(\Delta S_{298}^0)_{\text{formation}} L_{\text{aq}} &= (\Delta S_{298}^0)_{\text{formation}} L_{\text{gas}} + (\Delta S_{298}^0)_{\text{dissolving}}, \\(\Delta G_{298}^0)_{\text{formation}} L_{\text{aq}} &= (\Delta G_{298}^0)_{\text{formation}} L_{\text{gas}} + (\Delta G_{298}^0)_{\text{dissolving}}.\end{aligned}$$

Table 4. Thermodynamic characteristics of hydrated butadiene-1,3 in aqueous and aqueous-ammonia solutions of KNO₃ (0.1 M) at 25 °C

Composition of the solution	ΔH_{298}^0 , kJ/mol	ΔG_{298}^0 , kJ/mol	ΔS_{298}^0 , J/(mol·K)
H ₂ O	81.3	170.2	114.2
KNO ₃ (0,1 M)	93.4	161.4	186.9
KNO ₃ (0,1 M), NH ₃ (0,01 M)	92.5	161.0	184.3

Conclusions

The influence of different degrees of unsaturated hydrocarbon on its solubility in aqueous-ammonia electrolyte solutions determined in this study can be further used to improve methods of hydrocarbons separation and purification.

References

1. **Smirnova, E.A.** (2020) Stability of complex compounds of silver (I) and copper (I) ions with unsaturated hydrocarbons and ammonia, *From Chemistry towards Technology Step-By-Step*, 1(1), pp. 57-62. DOI: 10.52957/27821900_2020_01_56 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2020tom1n1> (in Russian).
2. **Smirnova, E.A., Latypova, O.I. & Pobegalova, D.N.** (2008) Study of dissolubility of unsaturated hydrocarbons in water and water-ammonia solutions of electrolytes, *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 51(8), pp. 22-24 (in Russian).



3. **Mazunin, S.A. & Chechulin, V.L.** (2012) *Desalination as a physical and chemical basis for low-waste methods of potassium and ammonium phosphate production*. Perm: PGNIU (in Russian).
4. **Mazunin, S.A., Panasenko, V.A., Zubarev, M.P. & Mazunina, E.L.** (1999) Study of dissolubility in system Na^+ , $\text{NH}_4^+/\text{HCO}_3^-$, Cl^- - H_2O at 15, 20, 25 и 30 °C, *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 44(6), pp. 999–1007 (in Russian).
5. **Lucyk, A.I., Rudakov, B.E. & Gundilovich, G.G.** (1992) Dissolubility of hydrocarbons in the water-nitric acid system, *Ukrainskij himicheskij zhurnal*, 58(8), pp. 646-650 (in Russian).
6. **Mochalin, V.N.** (2000) *Thermodynamics of dissolution of non-electrolytes in the water-acetic acid and water-sulphuric acid systems*. PhD. Donetsk (in Russian).
7. **Mirgorod, Y.A.** (2010) Liquid-liquid phase transition in aqueous solutions of n-hydrocarbons and amphiphiles, *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 36(19), pp. 37-43 (in Russian).
8. **Mirgorod, Y.A.** (2009) Thermodynamic analysis of the structure of aqueous solutions of C_{12} - C_{18} hydrocarbons, *Zhurnal strukturnoy khimii*, 50(3), pp. 478-492 (in Russian).
9. **Buchanan, P., Aldiwan, N., Soper, A. K., Creek, J.L. & Koh, C.A.** (2005) Decreased structure on dissolving methane in water, *Chem. Phys. Lett.*, 415(1), pp. 89-93. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.08.064.
10. **Tsonopoulos C.** (1999) Thermodynamic analysis of the mutual solubility of normal alkanes and water, *Fluid Phase Equilibria*, 156, pp. 21-33. DOI: 10.1016/S0378-3812(99)00021-7.
11. **Mirgorod, Y.A.** (2014) Polyamorphic liquid-liquid transition in aqueous solutions of n-hydrocarbons and surfactants: evaluation of enthalpy, isothermal compressibility and internal pressure, *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gos. un-ta. Ser. Tekhnika i tekhnologii*, (3), pp. 91-98 (in Russian).
12. **Siva, Prasad V., Rajagopal, E. & Manohara, M.N.** (2010) Thermodynamic properties of ternary mixtures containing water, 2-ethoxyethanol, and *t*-butanol at 298.15 K, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 84, pp. 2211-2216. DOI: 10.1007/S10973-005-0651-4.
13. **Dougan, L., Bates, S.P., Hargreaves, R., Fox, J.P.** (2004) Methanol-water solutions: a bi-percolating liquid mixture, *J. Chem. Phys.*, 121, pp. 6456-6462. DOI: 10.1063/1.1789951.
14. **Petersen, C. Tielrooij, K.-J. & Bakker, H. J.** 2009 Strong temperature dependence of water reorientation in hydrophobic hydration shells, *J. Chem. Phys.*, 130(21), 214511. DOI: 10.1063/1.3142861.
15. **Lyons, A.S., Rick, Jr. & Rick, S.W.** (2021) Simulations of water and hydrophobic hydration using a neural network potential, *Chemical Physics*, (7), 11 p. DOI: org.10.48550/arXiv.2101.02754 [online]. Available at: <https://arxiv.org/pdf/2101.02754.pdf>
16. **Shiraga, K., Suzuki, T., Kondo, N. & Ogawa, Y.** (2014) Hydration and hydrogen bond network of water around hydrophobic surface investigated by terahertz spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, 141(23), 235103. DOI: org/10.1063/1.4903544.

Received 18.01.2023

Approved after reviewing 17.03.2023

Accepted 21.03.2023



Scientific article

UDC 66.092-977.004.942

DOI: 10.52957/27821900_2023_01_142

MODELLING OF RUBBER THERMAL DEGRADATION KINETICS DURING THE PYROLYSIS OF RUBBER WASTE

M. E. Solovyov¹, V. F. Kablov², S. L. Baldaev³, M. O. Fedorova³

Mikhail E. Solovyov, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Viktor F. Kablov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Sergey L. Baldaev, Candidate of Technical Sciences, Maria O. Fedorova

¹Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia, soloviev56@gmail.com

²Volzhsky Polytechnic Institute (branch), Volgograd State Technical University, Volzhsky, Russia, kablov@volpi.ru

³LCC "Technological Systems of Protective Coatings", Shcherbinka, Moscow, Россия, s.baldaev@tspc.ru, m.fedorova@tspc.ru

Keywords:

worn tyres; rubber waste; pyrolysis; kinetic model, quantum-chemical calculation

Abstract: The paper presents the kinetic model of polymer thermodegradation as applied to the process of pyrolysis of worn-out tyres and waste rubber products in an industrial reactor. We calculated the quantum-chemical changes of thermodynamic functions for the probable chemical reactions of mesh elastomer degradation. Solid fraction (carbon black and metal wastes) and vapor-gas mixture separated into three hydrocarbon fractions considered as the reaction products. We use a formal kinetic scheme when describing the kinetics of rubber degradation. It shows the mechanism of the process as a set of radical-chain reactions of polymer degradation. Each hydrocarbon fraction corresponds to a certain set of kinetic constants, the temperature dependences of which are assumed to be Arrhenius. The satisfactory agreement of the obtained calculated thermogravimetric dependences with the experimental data of different authors allowed us to approximate the rubber thermal degradation curves by the curves characterizing the general-purpose rubbers.

For citation:

Solovyev, M.E., Kablov, V.F., Baldaev, S.L. & Fedorova, M.O. (2023) Modelling of rubber thermal degradation kinetics during the pyrolysis of rubber waste, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 4(1), pp. 142-156 [online]. Available at: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2023-4-1>

Introduction

The problem of recycling of worn-out tyres and rubber products, and the waste products of their production has technical-economic and ecological aspects [1]. From the technical and economic point of view, the constant growth of prices for fossil hydrocarbons leads to the necessity of searching efficient ways of their recycling, among which the products based on elastomers are a significant part. From an environmental point of view this type of waste represents a significant hazard due to its low biodegradation rate and the presence of hazardous heavy



metal impurities, mainly zinc. As a result of strict regulatory norms accepted in EU, almost 100% of this kind of waste is recycled [2]. However, the volume of recycling of worn tyres in Russia is significantly low.

There are many ways to recycle worn-out tyres and dismantled rubber products [3]. One of such methods is thermal pyrolysis of this type of waste. It conducted at temperatures above 350 °C without air access [4-6]. The output of the process is the carbon solids fraction which after further purification and crushing can be processed into carbon black, metal wastes and steam-gas mixture of hydrocarbons. They can be separated into fractions and used as fuel. Heavy fractions of hydrocarbons may be used as plasticizers in rubber industry and in production of asphalt concrete. Technologically, the process is organized in a batch or continuous scheme. Catalysts can accelerate the process and increase the yield of light fractions [7-9].

A great number of papers are devoted to the properties of fuels derived from pyrolysis liquid fractions [10-13]. Since the composition of worn tyre rubbers depends on both their manufacturer and size, the fractional composition of pyrolysis-derived fuels can also vary [14]. The use of modern physico-chemical methods of analysis makes it possible to obtain a detailed characterization of these products. Thus, the composition of liquid pyrolysis products of worn-out tyres and municipal polymer waste was analyzed by gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS) in [15]. Pyrolysis was conducted in a closed reactor at a temperature of 400 °C and a pressure of 50 Pa. It was found that the products obtained included more than three hundred individual compounds. The aromatic compounds (33.5%), followed by naphthenes (28.6%), olefins (19.2%), and paraffins (7.0%) were the greater share of them. The authors of [16] studied the pyrolysis products of waste tyres obtained in a twin-screw extruder. We compared the composition of pyrolysis products when conducting the process without a catalyst and in the presence of CaO as a catalyst. We analyzed the composition of the hydrocarbon fraction using Fourier transform ion cyclotron resonance mass analysis (FT-ICR MS) and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The hydrocarbon content in the pyrolysis products was 74.9% in the process without catalyst and 78.6% in the presence of CaO. The content of hydrocarbons with one sulphur atom was 14.3% and 13.9%, respectively. The hydrocarbon fraction included aromatic hydrocarbons (26%), tetra-aromatic (13 and 15%), and penta-aromatic (22 and 30%). The authors of [17] studied the pyrolysis process of truck and bus tyresrubber from using zeolite ZSM-5 as a catalyst. A laboratory reactor of closed type with a fixed layer was used as a pyrolysis apparatus. We studied the effect of process temperature in the range of 300-580 °C, the catalyst concentration on the yield of liquid, gaseous hydrocarbon fractions, and their composition and physical properties. It was found that with the increase of process temperature the yield of gaseous pyrolysis fraction increased with the corresponding decrease of liquid fraction. The use of a catalyst allowed us to decrease the pyrolysis temperature and increase the share of the gaseous fraction. The analysis showed that the gaseous fraction, the share of which was 5-30% depending on the process conditions, consists of C_1 - C_4 hydrocarbons. The analysis of the liquid hydrocarbon fraction by GC-MS showed a wide variety of compounds. The aromatic compounds like benzene, toluene, *o*-xylene, naphthalene and *d*-limonene were the greater share of them.



A kinetic analysis of isoprene and *dl*-limonene formation during pyrolysis of natural rubber based rubbers from worn tyres was attempted in [18]. Thermogravimetry in combination with mass spectroscopy was used. The estimated activation energies of the isoprene and *dl*-limonene formation reactions were 131 and 115 kJ/mol, respectively. The reaction order estimates for these products were 1.2 and 1.1, respectively.

The classic batch pyrolysis process scheme for worn tyres includes [19] their preparation. During it the bead rings can be removed and pre-shredded, loaded into the reactor, and the process conducted at a given temperature. During the process the vapour/gas mixture is extracted from the reactor, the gas fraction is partly consumed to feed the burners for heating the reactor and partly utilized. The liquid fraction enters the condensation unit and separates into fractions. When the process is completed, the reactor is emptied, and the carbon black and metal are separated. Nowadays a variant of structural arrangement of the reactor in the form of a horizontal rotating cylinder is widespread. A variant of such design is given in [20]. In this work we study the pyrolysis products of rubber in this reactor variant.

In order to model and optimize the pyrolysis process of rubber in industrial reactors, first of all, it is necessary to have a system of kinetic reactions equations describing the process of thermodegradation of polymer part of waste. The purpose of this study is the construction of the formal kinetic scheme of the reactions providing the modelling of the kinetics of polymer thermodegradation in the pyrolysis process of the worn-out tyres and rubber waste. This kinetic scheme, on the one hand, should be justified both in terms of the radical-chain mechanism of thermodegradation and the nature of products obtained in the actual production process. On the other hand, this scheme should not be too complex, so that when simulating the operation of a production reactor by solving the coupled problem of heat transfer and chemical kinetics, its implementation does not require excessive computer resources. The following tasks were completed in order to achieve the research purpose: 1) study of pyrolysis products of rubber waste of a real industrial reactor in order to determine their qualitative composition; 2) quantum-chemical simulation of the thermodestruction process of model compounds corresponding by their structure to polymer chain links of rubber waste to determine the individual stages of the reaction scheme.

Experimental part

In order to construct a formal kinetic scheme, we analyzed the composition of pyrolysis products of worn tyres inside an industrial batch reactor. The reactor shape was cylindrical with a diameter of 2.5 m and length of 9.2 m with a stainless steel wall thickness of 9 mm. It was positioned horizontally on rolling supports with the possibility of slow rotation on them. The reactor was heated at the bottom by three 0.6 MW gas burners and one 0.25 MW liquid burner. The liquid burner was used for the initial heating of the reactor and once the pyrolysis gas fraction started to be released, it was used to feed the gas burners. The automated burner fuel control system ensured that the heating and temperature were maintained at the prescribed levels. The flue gases flowed across the entire surface of the cylinder, thereby achieving uniform



heating. The temperatures of the flue gases at the reactor outlet and of the steam-gas mixture at the reactor outlet were recorded using temperature sensors with a measurement limit of 700 °C and an error of measurement of no more than 0.1 degree. The reactor was loaded with defueled truck and civil car tyres without pre-shredding through a hatch on the front end of the reactor. The same hatch was used to discharge the waste metal wire after the process was completed. The vapour-gas mixture was discharged through an opening on the rear end of the reactor, coaxially positioned with the reactor. The carbon black was discharged through the same opening at the end of the pyrolysis process. The steam-gas mixture exiting the reactor was directed to the condensation unit where it was divided into three liquid fractions differing by boiling point and named further conditionally light, medium and heavy, and gas fraction that was directed to the reactor heating and its surplus was utilized. The mass of material fed into the reactor averaged 6,120 kg, and the fraction of cargo tyres averaged 88%. At the output of the process, the proportion of liquid fuel was on average 35%, the proportion of carbon black was 29%, the proportion of metal waste was 21%, and the proportion of the gaseous fraction was 15%.

We studied the liquid fractions in order to compare their chemical composition with a sample of liquid heating oil produced by OAO "YaNPZ named after D.I. Mendeleev" (Mendeleev Oil Refinery), Yaroslavl region, Russia. The sample was produced according to TU 38.101656-99 from distillate fractions produced by direct distillation of oil and secondary processes of oil refining.

For the analysis we took samples of three pyrolysis fractions; only light and middle fractions are used as fuel; the heavy fraction is supposed to be used as plasticizer – softener for the rubber blends production. The density at 20 °C of the light fraction was on the average 835 kg/m³, the density of the medium fraction varied in the range 850-950 kg/m³ depending on process conditions and tyre waste batch.

In this study we investigate the physical and chemical properties of the fuel by IR and UV spectroscopy as well as by high performance liquid chromatography (HPLC). IR spectra were obtained using an IR-Fourier RX-1 device; samples were prepared as a micro-layer between KRS5 glasses. UV spectra were taken on a Specord M40 device. Spectra were recorded in the cuvette $d = 10$ mm. Liquid chromatography analyses were conducted using UV-VIS LCD 2563, detector UV - $\lambda = 210, 254$ nm. Conditions for recording spectra: column C-18, 5 μm , length 150 mm, $d = 5$ mm, mobile phase acetonitrile – water (70-30), the speed of the mobile phase 0.6 ml/min. In order to assess the useability of the fuel, the combustion character using a liquid fuel nozzle burner according to GOST 27824-2000 was investigated.

In order to analyze the most probable reactions during elastomer pyrolysis, we conduct the quantum-chemical calculations of thermodynamic function changes in the corresponding reactions. The calculations were done by the density functional method [21, 22] with the hybrid exchange-correlation functional Becke, Lee, Yang & Parr [23] at DFT B3LYP/6-311G** level of theory. The calculations were made using the ORCA software package [24].

The geometry of the molecular models was optimised during the calculations. We searched for the conformations with the minimum energy using the quasi-Newtonian BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) method [25-28]. Also we optimized in the internal



coordinate system of the molecule in Z-matrix format. The criterion for the search completion was reaching the RMS Gradient of the total electronic energy of the molecular system to 0.00001 atomic units (Eh/bohr). Since the gradient search is not sufficient to find an extremum, the optimization was performed from several different starting conformations of the molecule. In addition, when calculating the thermodynamic functions, the presence of an extremum was checked on the basis of the vibrational analysis [29] – by the absence of negative natural values of the Hesse matrix at the point of the assumed extremum. The thermodynamic functions (enthalpy and Gibbs free energy) in the minimal energy conformation were calculated as the sum of the total DFT electron energy using the above described approximation and the thermodynamic component in the rigid rotator-harmonic oscillator approach at the standard reaction temperature calculated on the basis of vibrational analysis at the ideal gas state. The free energies of the reactions were calculated as the differences of the corresponding values for the reaction products and reagents under standard conditions. This methodology was previously used in [30], and there was achieved good agreement with experimental data.

Results and discussion

Tables 1-3 show the results of the IR absorption spectra of the samples under study.

Table 1. Comparative analysis of IR spectra of a liquid fuel sample of the medium pyrolysis fraction and a fuel sample produced by OAO "YaNPZ named after D.I. Mendeleev"

Parameters	Rubber pyrolysis, medium fractions	OAO "YaNPZ named after D.I. Mendeleev"
Nature of the sample	Dark-coloured sample with a pungent smell	A sample of light yellow colour faintly smelling
Type of vibration	Vibrational frequencies in the IR spectrum, cm^{-1}	
Stretching vibrations (ν) -CH ₂ -, -CH ₃	2955, 2924, 2854, 2868	2946, 2924, 2855, 2867
Bending (δ) -CH ₂ -	1460	1456
Rocking vibrations (-CH ₂ -) _n ≥ 4 (-CH ₂ -) _n ≤ 4	722 756–746	722 740
Bending (δ) -CH ₃	1376	1377
Carbonyl-containing C=O groups	1706	-
Olefinic functionality C = C - <i>trans</i> -position -C=CH ₂ - vinylidene	1658, 1641 966 886	- - -
Aromatics 1,4-substitution 1,2-substitution	1603, 1513, 1494 814 756	1607 possibly polyenes
Aromatics content, % Paraffin hydrocarbon content, % $\nu = 2855 \text{ cm}^{-1}$	6.6 11.54	~0.1 46.35


Table 2. Analysis of IR spectra of a liquid fuel sample of the light pyrolysis fraction

Parameters	Rubber pyrolysis, light fractions
Nature of the sample	A sample of light yellow colour smelling
Type of vibration	Vibrational frequencies in the IR spectrum, cm^{-1}
Stretching vibrations (ν) -CH ₂ -, -CH ₃	2955, 2925, 2857, 2869
Bending (δ) -CH ₂ -	1455
Rocking vibrations (-CH ₂ -) _n ≥ 4 (-CH ₂ -) _n ≤ 4	728 756, 743
Bending (δ) -CH ₃	1376
Carbonyl-containing C=O groups	1748, 1720
Olefinic functionality	1643
C = C - <i>trans</i> -position	966
-C=CH ₂ - vinylidene	887
-HC=CH ₂	909, 990
Aromatics	1602, 1516, 1494
1,4-substitution	814
1,2-substitution	756
monosubstitution	756, 695
Aromatics content, %	15.15
Paraffin hydrocarbon content, % $\nu = 2857 \text{ cm}^{-1}$	12.6

Table 3. Analysis of IR spectra of a liquid fuel sample of the heavy pyrolysis fraction

Parameters	Rubber pyrolysis, heavy fractions
Nature of the sample	Dark-coloured sample with a pungent smell
Type of vibration	Vibrational frequencies in the IR spectrum, cm^{-1}
Stretching vibrations (ν) -CH ₂ -, -CH ₃	2953, 2924, 2854, 2867
Bending (δ) -CH ₂ -	1457
Rocking vibrations (-CH ₂ -) _n ≥ 4 (-CH ₂ -) _n ≤ 4	723 753
Bending (δ) -CH ₃	1376
Carbonyl groups C=O	1717, 1704
Olefinic functionality	1607(polyene)
C = C - <i>trans</i> -position	965
Aromatics	1601, 1514, 1496
1,4-substitution	813
1,2-substitution	753
Aromatics content, %	15.1
Paraffin hydrocarbon content, % $\nu = 2855 \text{ cm}^{-1}$	29.1



According to the results of IR spectra analysis it can be concluded that the fuel sample of OAO "YaNPZ named after D.I. Mendeleev" consists mainly of paraffin fractions, while pyrolysis fuel has a more complex chemical composition and in addition to paraffin hydrocarbons also includes aromatic hydrocarbons, unsaturated hydrocarbons, and a number of oxygen (carbonyl) containing compounds. The content of carbonyl compounds is relatively low. Also it is more noticeable on the light fraction of pyrolysis products and to a lesser extent on the medium and heavy ones. The relative content of paraffin hydrocarbons for pyrolysis products is the highest for the heavier fraction and the lowest for the medium fraction. The light fraction has approximately the same content of aromatic and paraffin hydrocarbons.

Analysis of the UV spectra of the pyrolysis rubber samples allowed the following observations to be made:

1) the light fraction has weak absorptions at $\lambda_1 = 255.7$ nm (corresponding to aromatic and naphthenic hydrocarbons) and a lever in the range 217-244 nm (corresponding to coupled multiples and monosubstituted aromatic compounds with a long hydrocarbon radical). In addition, there is an intense absorption at $\lambda_1 = 200-210$ nm, which corresponds to monosubstitution in the aromatic ring. The absorption at this range is covered by the solvent.

2) the medium fraction has intense absorptions at $\lambda_1 = 257.7$ nm (corresponding to aromatic and naphthenic hydrocarbons) and a lever in the range 215-244 nm (corresponding to coupled multiples and monosubstituted aromatic compounds with a long hydrocarbon radical).

3) the heavy fraction has weak absorptions at $\lambda_1 = 259.7$ nm (corresponding to aromatic and naphthenic hydrocarbons) and a lever in the range 213-244 nm (corresponding to coupled multiples and monosubstituted aromatic compounds with a long hydrocarbon radical).

The fuel sample of OAO "YaNPZ named after D.I. Mendeleev" has intense absorption at $\lambda_1 = 224$ nm (which corresponds to coupled multiples), absorption at $\lambda_2 = 255$ nm -- has a weakly marked nature.

The HPLC spectra of the light and medium fractions of the pyrolysis fuel are shown on Figures 1 and 2.

In according to the HPLC analysis it can be concluded that all the samples are characterised by a complex composition. The pyrolysis rubber samples contain light and heavy aromatic (for the light fraction mainly monosubstituted), and naphthenic components.

On the base of the analysis we can conclude that the investigated pyrolysis fuel is generally consistent in composition with the fuel compositions published in [16, 17], but characterised by a lower content of aromatic hydrocarbons.

The combustion character using a liquid fuel nozzle burner was assessed for samples of light and medium fraction of pyrolysis products and a fuel sample of OAO "YaNPZ named after D.I. Mendeleev". All three examined samples were characterized by a steady burning character. The most intense combustion was characterized by the sample of light fraction of the pyrolysis product; its flame colour was bluish, but the flame colour of the other two samples was red-orange. The temperature of the burner diffuser at the flame zone measured by pyrometer was 440 °C for the light fraction, 350 °C for the medium pyrolysis fraction and 340 °C for the OAO "YaNPZ named after D.I. Mendeleev" fuel sample, respectively.

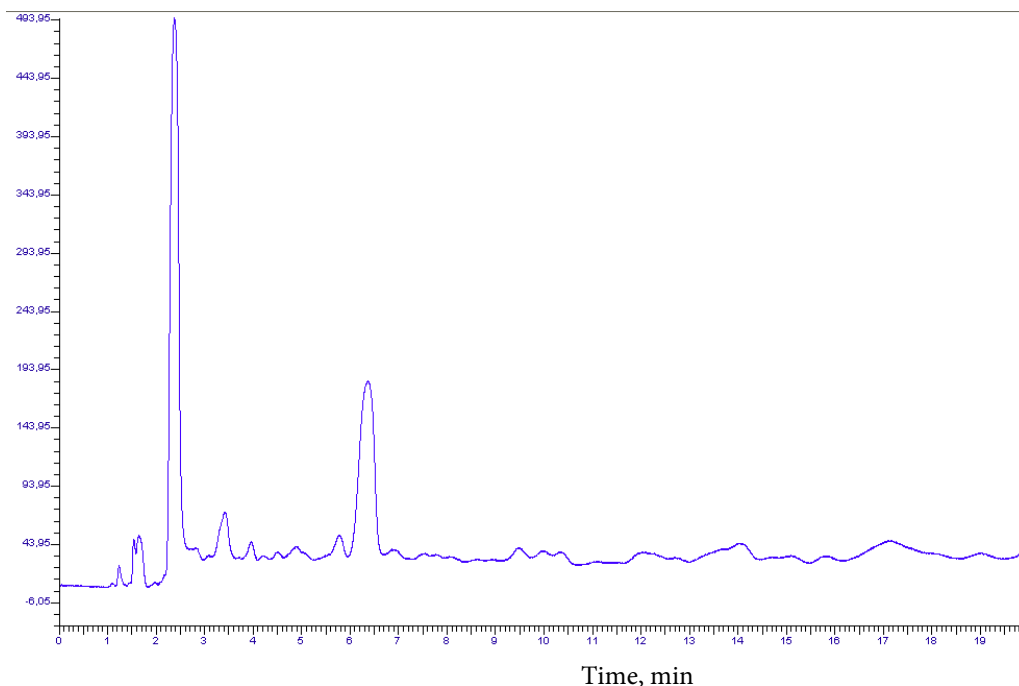


Fig. 1. The HPLC spectra of the light fraction of the pyrolysis fuel

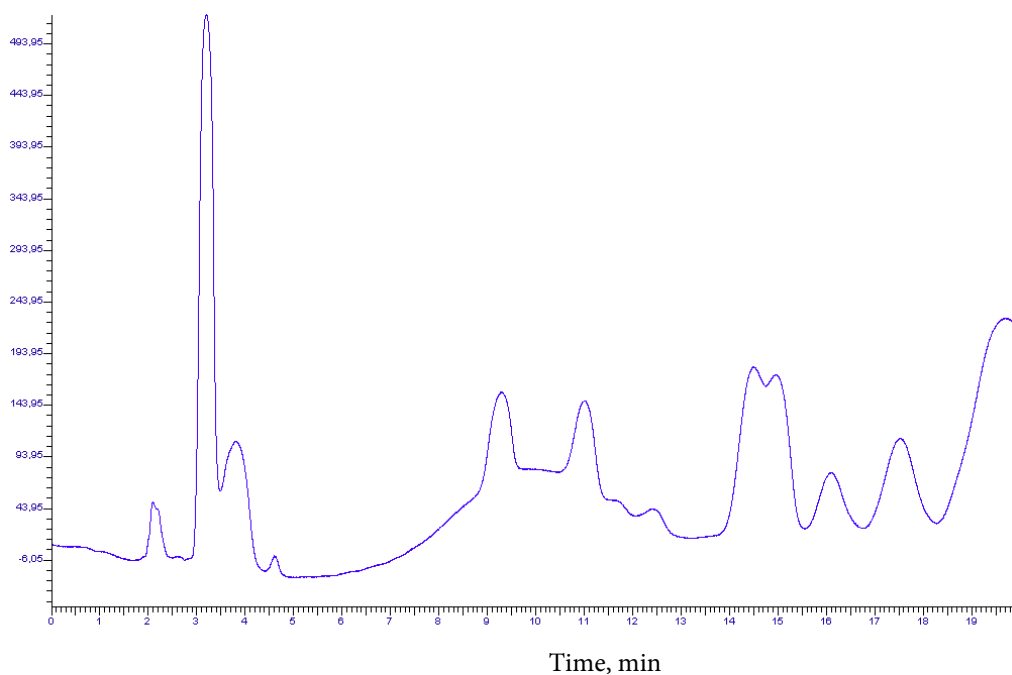


Fig. 2. The HPLC spectra of the medium fraction of the pyrolysis fuel

To summarize the study, we can conclude that despite the different chemical composition of pyrolysis fuel compared to batch petroleum fuel, it is not inferior to it in terms of consumer properties and even superior, if we consider the light fraction of pyrolysis.

As shown above, the pyrolysis process of waste rubber produces a large variety of chemical compounds as a result of the reactions involved. However, for modeling purposes, a formal scheme, within the framework of which a system of kinetic equations suitable for solving practical problems could be formulated, is sufficient. To substantiate such a scheme, quantum-chemical calculations of changes in thermodynamic functions in degradation reactions according to the radical-chain mechanism of compounds representing low-molecular-weight models of



elastomers included in tire rubbers were performed. Chemical formulas of the compounds and radical intermediates under study, their abbreviations and explanations are presented in Table 4. Tyre rubbers are made from three types of general purpose rubber: isoprene (natural and synthetic), butadiene, and butadiene-(methyl)styrene. The proportion of rubber varies according to the tyre type and manufacturer; isoprene rubber has the largest proportion, while butadiene rubber and butadiene styrene (methylstyrene) account for less than 40% in total. The low-molecular-weight models of these rubbers are designated as I-I, B-B, and mSt-B, respectively. As these rubbers are vulcanised with sulphur curing systems; the compound designated B-S-S-B was considered as a sulphur crossbond model. Radicals B[·]-B, I[·]-I, mSt-B modelled intermediates formed by hydrogen atom detachment at the α -carbon atom of the respective bonds; I, B, mSt modelled intermediates formed by chain breakage, and B-S modelled intermediates formed by sulphur crossbond breakage. Compounds I, B, Bd modelled destruction reaction products.

Table 4. Chemical formulas and symbols of molecular models of rubbers, radical intermediates, and pyrolysis reaction products used in quantum-chemical simulations

Chemical formula	Symbol	Commentary
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	B-B	Double chain bond model of polybutadiene
$\text{CH}_3\text{-CH}^{\cdot}\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	B [·] -B	Radical formed by hydrogen stripping at the α -carbon atom of a butadiene link
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	B	Butene-2, formed by detachment of the polybutadiene end-link
$\text{CH}_2\text{=CH-CH}^{\cdot}\text{-CH}_3$	B [·]	The butene radical formed by the detachment of the link
$\text{CH}_2\text{=C=CH-CH}_3$	Bd	Diene formed by a kinetic chain break
$\text{CH}_3\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$	I-I	Double chain bond model of polyisoprene
$\text{CH}_3\text{-CH}^{\cdot}\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	I [·] -I	Radical formed by hydrogen stripping at the α -carbon atom of isoprene link
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$	I	2-methyl-butene-2, formed by detachment of the polyisoprene end link
$\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)-CH}^{\cdot}\text{-CH}_3$	I [·]	2-methyl-butene-2 radical, formed by detachment of the link
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	B-S-S-B	Sulphur cross-bonding model
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-S}^{\cdot}$	B-S [·]	Radical formed by sulphur cross-bonding breakage
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$	mSt-B	Butadiene methylstyrene copolymer model
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2\text{-CH}^{\cdot}\text{-CH=CH-CH}_3$	mSt-B [·]	Radical butadiene styrene copolymer
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-CH}_2^{\cdot}$	mSt [·]	Methylstyrene radical

Table 5 shows the results of quantum-chemical calculation of the total electron energy changes (ΔE) and free energy under standard conditions (ΔG) during radical-chain degradation



reactions of elastomers. Including: initiation by chain-breaking (1)-(3), transverse bonding (4); initiation by hydrogen stripping at α -carbon atom (5)-(7); chain transfer to polymer (8), (9); linear chain-breaking with hydrogen formation (10); quadratic chain-breaking by disproportionation reaction (11).

Table 5. Changes of total electron energy and Gibbs free energy under standard conditions during radical-chain degradation reactions of elastomers by quantum-chemical calculations at the DFT B3LYP/6-311G** level of theory

Number	Reaction scheme	ΔE ,kJ/mol	ΔG ,kJ/mol
1	B-B \rightarrow 2B \cdot	439.2	142.1
2	I-I \rightarrow 2I \cdot	422.8	141.9
3	mSt-B \rightarrow mSt \cdot + B \cdot	440.1	199.4
4	B-S-S-B \rightarrow 2B-S \cdot	222.8	357.4
5	B-B \rightarrow B \cdot -B + H	435.3	300.9
6	I-I \rightarrow I \cdot -I + H	343.9	307.9
7	mSt-B \rightarrow mSt-B \cdot + H	356.8	297.9
8	B-B + B \cdot \rightarrow B \cdot -B + B	-48.9	-16.6
9	I-I + I \cdot \rightarrow I \cdot -I + I	-146.9	-13.0
10	B \cdot \rightarrow Bd + 1/2H ₂	79.1	13.0
11	2B \cdot \rightarrow Bd + B	-176.3	-98.8

Based on the results of quantum-chemical calculations, we can conclude that the main initiation mechanism during pyrolysis is the breaking of the polyisoprene and polybutadiene chains. The butadiene-methylstyrene copolymer units will be broken at a slower rate, since they require more energy. This is consistent with the known fact that butadiene styrene copolymers are more heat resistant. Hydrogen detachment initiation is less likely, as it requires more energy. As for the breakage of sulphur cross-links, although they are less strong than carbon-carbon ones, the formation of sulphide radicals is accompanied by a greater increase of free energy compared to other types of initiation. Therefore, for practical calculations, the initiation of chain degradation by the breaking of sulfide bonds can be disregarded. These bonds are rapidly broken, but in general the course of the radical-chain mechanism should not have a significant influence. Chain transfer reactions on the polymer (8), (9) are characterized by negative values ΔE and ΔG will provide the growth of kinetic chain degradation. By the comparison of changes in thermodynamic functions in reactions (10), (11) it can be concluded that the main chain breakage mechanism will be the quadratic chain breakage.

The kinetics of polymer thermal degradation is usually described using differential equations as follows:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = (1 - \alpha_i)^{n_i} A_i \exp(-E_i/RT), \quad (1)$$

where α_i is the degree of conversion of the i -th reaction; n_i are the orders of reactions; A_i and E_i are the parameters of the Arrhenius equation of temperature dependences of reaction rate constants.



The disadvantage of this approach is the lack of connection of these empirical dependences with the mechanism of thermodestruction process. This leads to the fact that the parameters obtained by approximating the experimental thermogravimetric curves in different authors differ greatly, and sometimes do not correspond to the physical meaning of the kinetic equation of the reaction at all. Thus, in particular, the authors of [31] analyzed the data of eleven papers. These papers gave assessment of kinetic parameters of rubbers thermodegradation based on polybutadiene, butadiene-styrene copolymer, as well as worn tyres. The values of the reactions orders varied from 1 to 2 in the approximation dependences, and the values of activation energies E_i of different authors varied in the range of 60-600 kJ/mol. For the same polymer, at different heating rates, the kinetic parameters of the simple equations turn out to be different. It does not allow such schemes to be used when modelling real production reactors.

In the present study, a formal kinetic scheme was used to describe the kinetics of rubber degradation. It shows the general physical meaning of the process as a set of radical-chain reactions of polymer degradation. The proposed scheme presented by Table 6.

Table 6. Formal scheme of degradation reaction kinetics of polymer parts of worn tyres

Stage number	Reaction scheme	Commentary
1	$R-R \rightarrow 2R\cdot$	Initiation, k_{0i}
2	$R-R + R\cdot \rightarrow R\cdot-R + R$	Chain transfer to the polymer, k_{1i}
3	$R\cdot-R \rightarrow R\cdot + R$	Isomerisation of the middle radical with chain breaking, k_{2i}
4	$2R\cdot \rightarrow 2R$	Quadratic chain breaking by disproportionality, k_{3i}

Stage (1) represents all initiation reactions (1)-(4) shown in Table 5. Stage (2) refers to chain transfer reactions to polymer like (8), (9) in Table 5 and stage (3) symbolizes isomerization of formed radicals by disproportionation with chain breaking. Stage (4) symbolizes a quadratic break of kinetic chains by disproportionation reaction like (11) in Table 5.

R-R in this scheme means any polymer chain and R means any nonradical product of its decomposition. Thus, all types of monomer links and types of low molecular weight products resulting from chain decomposition are averaged. Since in the production process the vapour-gas mixture is separated into three fractions – gas, light and medium (the heavy fraction is not used and is returned to the recycle), three schemes corresponding to the three groups of compounds are provided to describe the whole destruction process. Each group has its own set of rate constants: $k_{0i}, k_{1i}, k_{2i}, k_{3i}, i = 1, 2, 3$. The temperature dependences of the rate constants were taken as Arrhenius dependences. Thus, the total three pairs of parameters were needed to identify one thermogravimetric curve A_i and E_i for each rate constant. The kinetics of the reactions corresponding to the three kinetic schemes are described by a set of three systems of differential equations:

$$\frac{dRR}{dt} = -k_{0i} * RR - k_{1i} * RR * Ra; \quad (2)$$

$$\frac{dRaR}{dt} = k_{1i} * RR * Ra - k_{2i} * RaR; \quad (3)$$



$$\frac{dRa}{dt} = 2k_{0i} * RR - k_{1i} * RR * Ra + k_{2i} * RaR - 2k_{3i} * Ra * Ra; \quad (4)$$

$$\frac{dR}{dt} = k_{1i} * RR * Ra + k_{2i} * RaR + 2k_{3i} * Ra * Ra. \quad (5)$$

To avoid confusion R-R is denoted here as RR; R' is denoted as Ra; R'-R is denoted as RaR and the symbol "*" is used as the multiplication sign.

At a time-varying temperature, the reaction rate constants according to the Arrhenius equations also become functions of time. The systems of equations (2)-(5) for $i = 1, 2, 3$ were integrated numerically with respect to the given temperature-time dependences. The total time dependence of degradable polymer mass in relative units $Y(t)$ was described as a weighted sum of functions $RR_i(t)$ of three groups of compounds:

$$Y(t) = \sum_i b_i RR_i(t), \quad (6)$$

where b_i is the relative proportion of each group ($\sum_i b_i = 1$).

This approach makes it possible to approximate the thermal degradation curves of rubbers based on general-purpose rubbers. As an example, Fig. 3 shows experimental data on thermo-destruction of rubbers, published by different authors, and approximated by their functions, according to the outlined methodology.

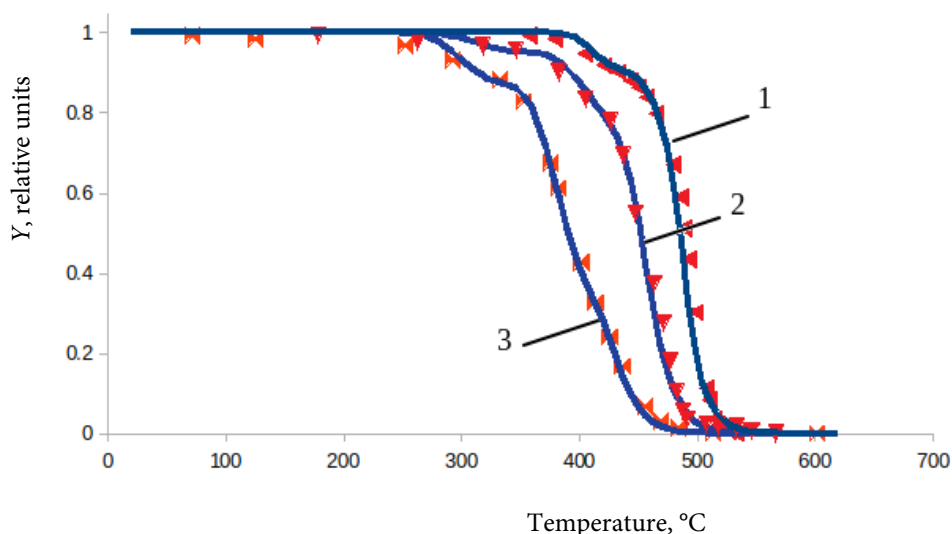


Fig. 3. Dependence of the relative polymer mass fraction on temperature according to thermogravimetric analysis and approximation curves (solid) according to the proposed mathematical model. Dots - experiment: 1 - according to experimental data [32]: 1,4-*cis*-polybutadiene, heating rate $dT/dt = 10$ K/min; 2 - from experimental data [31]: polybutadiene, $dT/dt = 5$ K/min; 3 - from experimental data [18]: rubber from worn tyres, $dT/dt = 15$ K/min. Experimental data standardised to the initial polymer mass

The proposed mathematical model of degradation kinetics can be seen to describe thermogravimetric curves relating to different types of rubbers and different heating rates. This makes it possible to use the proposed approach to construct a mathematical model of the production reactor in the form of a coupled problem of non-stationary thermal conductivity and chemical kinetics.



Conclusions and recommendations

This paper presents a formal kinetic scheme and corresponding model of rubber thermo-degradation process during pyrolysis of used automobile tyres and rubber waste in an industrial reactor. Parameters of the model were made on the basis of the analysis of pyrolysis products of the worn tyres on the real industrial reactor. Also we used the quantum-chemical calculations of the reaction thermodynamics for the compounds simulating the structure of the polymeric part of the waste material. The reaction products under study are the solid fraction (carbon black and metal wastes), and the vapour-gas mixture separated into three hydrocarbon fractions. The proposed formal kinetic scheme shows the general physical meaning of the process as a set of radical-chain reactions of polymer degradation. We used the individual set of kinetic constants for each hydrocarbon fraction. The temperature dependences of the constants are assumed to be Arrhenius. This approach makes it possible to approximate the thermodestruction curves of rubbers based on general-purpose rubbers. It is confirmed by comparing the calculated thermogravimetric curves with the experimental data published by different authors for different types of rubber waste. The proposed approach can be used in modelling and optimising the operation of an industrial rubber waste pyrolysis reactor by solving the coupled problem of unsteady thermal conductivity and chemical kinetics.

References

1. **Bandyopadhyay, S., Agrawal, S.L., Ameta, R., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., Deuri, A.S. & Suresh, C.** (2008) An Overview of Rubber Recycling, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 24(2), pp. 73-112 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1177/147776060802400201>
2. **Sienkiewicz, M., Kucinska-Lipka, J., Janik, H. & Balas, A.** (2012) Progress in used tyres management in the European Union: A review, *Waste Management*, 32(10), pp. 1742-1751 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.010>
3. **Myhre, M., Saiwari, S., Dierkes, W. & Noordermeer, J.** (2012) Rubber recycling: chemistry, processing, and applications, *Rubber Chemistry and Technology*, 85(3), pp. 408-449 [online]. Available at: <https://doi.org/10.5254/rct.12.87973>
4. **Roy, C., Chaala, A. & Darmstadt, H.** (1999) The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1-2), pp. 201-221 [online]. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00017-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00017-0)
5. **Kaminsky, W., Mennerich, C. & Zhang, Z.** (2009) Feedstock recycling of synthetic and natural rubber by pyrolysis in a fluidized bed, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), pp. 334-337 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.012>
6. **Czajczyńska, D., Czajka, K., Krzyżyńska & R., Jouhara, H.** (2020) Waste tyre pyrolysis – Impact of the process and its products on the environment, *Thermal Science and Engineering Progress*, 20, 100690 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100690>
7. **Khalil, U., Vongsvivut, J., Shahabuddin, M., Samudrala, S.P., Srivatsa, S.C. & Bhattacharya, S.** (2020) A study on the performance of coke resistive cerium modified zeolite Y catalyst for the pyrolysis of scrap tyres in a two-stage fixed bed reactor, *Waste Management*, 102, pp. 139-148 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.029>
8. **Hijazi, A., Al-Muhtaseb, A.H., Aouad, S., Ahmad, M.N. & Zeaiter, J.** (2019) Pyrolysis of Waste Rubber Tires with Palladium Doped Zeolite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103451 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103451>



9. Wang, F., Gao, N., Quan, C. & López, G. (2019) Investigation of Hot Char Catalytic Role in the Pyrolysis of Waste Tires in a Two-step Process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 146, 104770 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104770>
10. Islam, M.R., Parveen, M., Haniu, H. & Sarker, M.R.I. (2010) Innovation in Pyrolysis Technology for Management of Scrap Tire: a Solution of Energy and Environment, *International Journal of Environmental Science and Development*, 1(1), pp. 89-96. DOI: 10.7763/IJESD.2010.V1.18.
11. Yaqoob, H., Teoh, Y.H., Ahmad, M. & Gulzar, M. (2021) Potential of tire pyrolysis oil as an alternate fuel for diesel engines: A review, *Journal of the Energy Institute*, 96, pp. 205-221 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.002>
12. Mikulski, M., Ambrosewicz-Walacik, M., Hunicz, J. & Nitkiewicz, S. (2021) Combustion engine applications of waste tyre pyrolytic oil, *Progress in Energy and Combustion Science*, 85, 100915 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100915>
13. Yaqoob, H., Teoh, Y.H., Sher, F., Jamil, M.A., Nuhanović, M., Razmkhah, O. & Erten, B. (2021) Tribological Behaviour and Lubricating Mechanism of Tire Pyrolysis Oil, *Coatings*, 11, 386, pp. 1-13 [online]. Available at: <https://doi.org/10.3390/coatings11040386>
14. Kyari, M., Cunliffe, A. & Williams, P.T. (2005) Characterization of Oils, Gases, and Char in Relation to the Pyrolysis of Different Brands of Scrap Automotive Tires, *Energy & Fuels*, 19, pp. 1165-1173. URL: <https://doi.org/10.1021/ef049686x>
15. Pavlova, A., Stratiev, D., Mitkova, M., Stanulov, K., Dishovsky, N. & Georgiev, K. (2015) Gas Chromatography-Mass Spectrometry for Characterization of Liquid Products from Pyrolysis of Municipal Waste and Spent Tyres, *Acta Chromatographica*, 1, pp. 1-19 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1556/achrom.27.2015.4.5>
16. Campuzano, F., Jameel, A.G.A, Zhang, W., Emwas, A.-H., Agudelo, A.F., Martínez, J.D. & Mani Sarathy, S.M. (2020) Fuel and Chemical Properties of Waste Tire Pyrolysis Oil Derived from a Continuous Twin-Auger Reactor, *Energy & Fuels*, 34(10), pp. 12688–12702 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02271>
17. Abedeen, A., Hossain, M.S., Som, U. & Moniruzzaman, M.D. (2021) Catalytic cracking of scrap tire-generated fuel oil from pyrolysis of waste tires with zeolite ZSM-5, *International journal of sustainable engineering*, 14(6), pp. 2025-2040 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1080/19397038.2021.1951883>
18. Mkhize, N.M., Danon, B., van der Gryp, P. & Görgens, J.F. (2019) Kinetic study of the effect of the heating rate on the waste tyre pyrolysis to maximise limonene production, *Chemical Engineering Research and Design*, 152, pp. 363–371 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.09.036>
19. Nkosi, N., Muzenda, E., Mamvura, T.A., Belaid, M. & Patel, B. (2020) The Development of a Waste Tyre Pyrolysis Production Plant Business Model for the Gauteng Region, South Africa, *Processes*, 8(7), pp. 766-774 [online]. Available at: <https://doi.org/10.3390/pr8070766>
20. Rani, S. & Agnihotri, R. (2014) Recycling of scrap tyres, *International Journal of Materials Science and Applications*, 3(5), pp. 164-167 [online]. Available at: <https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20140305.16>
21. Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964) Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 136, 3B, pp. B864-B871 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
22. Kohn, W. & Sham, L.J. (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, 4A, pp. A1133-A1138 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
23. Becke, A.D. (1993) Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98(7), pp. 5648–5652 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.462066>
24. Neese, F. (2017) Software update: the ORCA program system, version 4.0, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 8, e1327 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1002/wcms.1327>
25. Broyden, C.G. (1970) The convergence of a class of double-rank minimization algorithms, *Journal of Applied Mathematics*, 6, pp. 76–90 [online]. Available at: <https://doi:10.1093/imamat/6.1.76>
26. Fletcher, R.A. (1970) New Approach to Variable Metric Algorithms, *Computer Journal*, 13(3), pp. 317–322 [online]. Available at: <https://doi:10.1093/comjnl/13.3.317>
27. Goldfarb, D.A. (1970) Family of Variable-metric methods Updates Derived by Variational Means, *Mathematics of Computation*, 24(109), pp. 23–26 [online]. Available at: <https://doi:10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6>

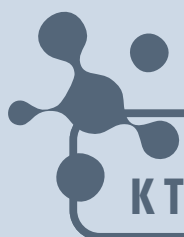


28. **Shanno, D.F.** (1970) Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization, *Mathematics of Computation*, 24(111), pp. 647–656 [online]. Available at: <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X>
29. **Mueller, M.** (2002) *Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computation*. New York (NY): Kluwer Academic publisher [online]. Available at: <https://doi.org/10.1063/1.1535013>
30. **Varvarkin, S.V., Soloviev, M.E. & Gerasimova, N.P.** (2022) Quantum-chemical study of the carboxylation reaction of 4-aminophenol, 4-acetylamino-phenol and their salts in the synthesis of 5-aminosalicylic acid, *From Chemistry Towards Technology Step-By-Step*, 3(3), pp. 27-33. DOI: 10.52957/27821900_2022_03_27 [online]. Available at: https://drive.google.com/file/d/1k3uNF_opZcwn_-W9gFfgZ6o4PLJ3BBSf/view (in Russian).
31. **Lin, J.-P., Chip Yuan, Chang, C., Wu, C.-H. & Shih, S.-M.** (1996) Thermal degradation kinetics of polybutadiene rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 53, pp. 295-300 [online]. Available at: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00098-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00098-5)
32. **McCree, K. & Keskkula, H.** (1979) Effect of thermal crosslinking on decomposition of polybutadiene, *Polymer*, 20, pp. 1155-1159 [online]. Available at: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90309-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90309-4)

Received 12.01.2023

Approved after reviewing 17.03.2023

Accepted 22.03.2023



**ОТ ХИМИИ
К ТЕХНОЛОГИИ**

**ШАГ
ЗА
ШАГОМ**

ТОМ 4, ВЫПУСК 1, 2023